Синтез минералов



Синтез минералов

в трех томах

Том 1

издание второе,
переработанное и дополненное



Александров «ВНИИСИМС» 2000

Синтез минералов. В 3–х томах. Том 1.– Изд. второе, переработанное и дополненное.– Александров: ВНИИСИМС, 2000. 662 с., ил.

В книге изложены теоретические основы и методы выращивания монокристаллов пьезооптического и окрашенного кварца. Приведена реальная структура и основные свойства кварца, а также область его применения.

Даны практические рекомендации по гидротермальному синтезу цинкита, оптического кальцита, берлинита, фторида бария, предложена технология получения и описаны основные свойства ювелирно–поделочного малахита.

Рассмотрена аппаратура, используемая при гидротермальном синтезе минералов.

Для специалистов, занимающихся синтезом монокристаллов и исследованием свойств, минералогов, кристаллографов, разработчиков электронных устройств.

Табл. 58, ил. 227, список лит.– 307 назв.

Редакционная коллегия:
Б. А. Дороговин, академик МАНПО (отв. редактор),
Е. В. Полянский, академик МАНПО, чл.–корр. РАЕН (зам. отв. редактора),
Ю. А. Белякова (отв. секретарь), *А. Б. Дубовский, В. А. Лаптев,*
А. А. Марьин, Н. Г. Санжарлинский, С. А. Смирнова,
П. П. Шванский, Е. Г. Яроцкая.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прошло 12 лет с момента выпуска двухтомного сборника «Синтез минералов», в котором были приведены результаты работ сотрудников Всесоюзного научно–исследовательского института синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС) в области синтеза различных монокристаллов, исследований их морфологии и реальной структуры, а также создания кристаллизационного оборудования. Сборник был издан ограниченным тиражом и в настоящее время является библиографической редкостью. Вместе с тем сразу же после выхода 1–го тома стали очевидными недоработки раздела, касающегося синтетического кварца. Одним из примеров такого рода редакционных упущений является потеря списка литературы, включающего работы по синтезу и изучению кристаллического кварца. В двух первых главах многие вопросы истории создания пьезокварцевой отрасли промышленности в России и основные результаты работ по синтезу технических и окрашенных кристаллов изложены весьма схематично и не дают полного представления о сущности многолетних лабораторных и опытно–промышленных работ, проведенных сотрудниками научных подразделений института и цеха гидротермального синтеза опытно–экспериментального завода.

Авторы двух новых разделов трудов ВНИИСИМС, касающихся проблемы гидротермального синтеза кварца, стремились, в первую очередь, устранить вышеуказанные недостатки первой книги в разделе, посвященном кварцу. Мы включили в них также ранее не опубликованные результаты оригинальных экспериментов, углубляющих и расширяющих наши представления о закономерностях роста кристаллов кварца в различных, в том числе и природных условиях. Эти разделы наряду с достаточно подробным списком литературы можно рассматривать как неотъемлемую часть первой книги о синтетическом кварце.

В. Е. Хаджи.

ЧАСТЬ 1. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ

УДК 549.07+549.514.51

Глава 1
РАЗРАБОТКА ТЕХПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА КВАРЦА В РОССИИ И ЗАРУБЕЖНЫХ СТРАНАХ

В. Е. Хаджи

Лабораторные исследования по выращиванию кристаллов кварца из гидротермальных растворов

В середине прошлого столетия учеными ряда стран Европы были начаты исследования в области экспериментальной минералогии, в результате которых к 1900 году были синтезированы различные минералы [1]. В лабораторной практике к этому периоду времени начали применяться стальные автоклавы, что позволило проводить опыты по кристаллизации минералов при высоких температурах и давлениях в водных растворах с добавками минерализаторов.

Впервые гидротермальный синтез микроскопических кристаллов кварца спонтанного зарождения осуществил в 1845 году К. Шауфхеутль. Эти результаты позже неоднократно воспроизводились и другими исследователями, но лишь спустя 50 лет Д. Специя удалось провести наращивание кварца на монокристальную затравку и получить за 5 месяцев кристаллы размером по оптической оси до 2 см [2].

Интенсивное развитие исследования по выращиванию кристаллов кварца получили в связи с разработкой устройств стабилизации частот радиоаппаратуры с помощью кварцевых резонаторов, для изготовления которых первоначально использовались бездефектные природные кристаллы кварца. Постоянно возрастающие масштабы применения пьезокварцевых резонаторов и фильтров в радиоэлектронной технике, особенно в период второй мировой войны и после ее завершения, стимулировали постановку экспериментальных работ по синтезу кварца в ряде стран, не располагающих достаточными запасами крупных природных кристаллов этого минерала.

Следует отметить, что еще в 30-е годы в Германии Р. Наккеном были предприняты попытки разработки методики выращивания кварца в водном растворе бикарбоната натрия в гидротермальных изотермических условиях с использованием в качестве шихтового

материала кварцевого стекла. Пересыщение в автоклаве создавалось за счет различной растворимости кристаллического и аморфного диоксида кремния, что обеспечивало нарастание кварца на затравку. Однако поддерживать в кристаллизационной среде непрерывный массоперенос Наккену не удавалось из-за образования поликристаллической кварцевой корки на поверхности кусочков кварцевого стекла, что блокировало процесс растворения и требовало периодической замены шихты для возобновления роста затравки. Циклический характер кристаллизационного процесса приводил к снижению его эффективности и отрицательно влиял на однородность выращиваемых кристаллов. Тем не менее, было установлено, что наращивание кварца на затравку можно проводить с достаточно высокой скоростью без образования в кристаллическом материале ростовых двойников. Это создавало перспективы получения кристаллов, пригодных для использования в технике. Для проведения опытов Наккен использовал 30-литровые автоклавы, футерованные серебром, в которых за 90 ч удавалось выращивать кристаллы массой порядка 5 г [3].

В России поисковые работы по синтезу кварца были начаты в 1939 году по инициативе академика А. В. Шубникова, затем прерваны войной и возобновлены в 1945 году Н. Н. Шефталем, который пользовался консультативной помощью Наккена. Первый цикл исследований был завершен в 1951 году без существенных практических результатов, так как эксперименты велись в изотермическом режиме. Лишь на заключительной стадии работ Н. Н. Шефталь начал проводить кристаллизацию в условиях температурного перепада между зонами роста затравок (верхняя охлажденная часть автоклава) и областью растворения шихтового кварца (нижняя зона автоклава), температура гидротермального раствора в которой поддерживалась постоянно на 10—20° выше, чем в верхней зоне. В результате использования принципиально нового метода кристаллизации, разработанного английскими учеными, Н. Н. Шефталю удалось вырастить в растворах карбоната натрия на затравках, параллельных R-грани, со скоростью 0.5 мм/сут (здесь и далее величина скорости роста указана для нарастания по обе стороны затравки) отдельные кристаллы массой до 17 г [4].

Результаты исследований Н. Н. Шефталя стимулировали дальнейшее развитие работ по выращиванию кварца в Институте кристаллографии Академии Наук СССР и других организациях. Практическое значение опытов, проведенных этим ученым, заключалось в подборе компонентов растворителя (растворы карбоната натрия нашли широкое применение в промышленном процессе выращива-

ния кристаллов кварца) и определении минимально допустимых значений коэффициента заполнения автоклава раствором, необходимых для стабильного массопереноса кремнезема в гидротермальных средах. Н. Н. Шефталь установил также, что соотношения объемов жидкой и газовой фаз во включениях в синтетическом кварце идентичны коэффициенту заполнения автоклава раствором, из которого проводилось выращивание кристаллов. Эти данные представляли существенный интерес для геологической термометрии, так как неоднократно предпринимались попытки использовать значения термобарических параметров процесса синтеза кварца для определения «поправок» на давление к температурам гомогенизации включений в природном кварце и таким образом оценить температуры, при которых формировались кристаллы в природной обстановке. Поскольку синтетический кварц кристаллизовался в изохорических условиях, температуры гомогенизации включений в таких кристаллах отражали лишь температуру перехода кристаллизационной среды в однофазное состояние, и реальные температурные параметры роста абсолютно не зависели от температуры, при которой в автоклаве исчезала газовая фаза.

Работы по синтезу кварца в институте кристаллографии были продолжены В. П. Бутузовым и Л. В. Брятовым. Наряду с постановкой ростовых экспериментов они исследовали фазовые равновесия в системе H_2O–SiO_2–Na_2CO_3, определили методом «закалки» растворимость кварца в водных растворах карбоната натрия различных концентраций в температурном диапазоне 250–500°С и давлении до 200 МПа с учетом процесса ликвации гидротермального раствора [5]. Опыты по выращиванию кристаллов методом температурного перепада проводились в 5 %–ном растворе карбоната натрия с добавками гидроокиси и олеата натрия при температурах 360–420°С в автоклавах емкостью от 0.4 до 1.2 л. Применялись затравки R–среза, на которых за 30 сут удалось вырастить кристаллы весом до 73 г, из которых были изготовлены резонаторы ВТ–среза, показавшие при испытаниях идентичность пьезоэлектрических характеристик синтетического и природного кварца. Тем самым была установлена принципиальная возможность развития сырьевой базы пьезотехники за счет производства синтетических кварцевых кристаллов. По ряду причин результаты работ сотрудников института кристаллографии в начале 50–х годов не получили практического применения. К их числу, в первую очередь, следует отнести низкую воспроизводимость ростовых экспериментов, обусловленную недостаточно надежным контролем внутренних температурных полей в автоклавах, а также проведение перекристаллизации при чрезвычайно высоких температурах (400–500°С),

что полностью исключало возможности использования для выращивания кристаллов затравок базисной (0001) ориентации и разработку безопасного промышленного автоклавного оборудования с достаточно большим эксплуатационным ресурсом и объемом. Кристаллизация на затравках R–среза нередко сопровождалась образованием ростовых дофинейских и бразильских двойников, которые детально не исследовались, что приводило к ошибочной интерпретации полученных результатов, когда двойниковые образования идентифицировались как вициналъные формы макрорельефа грани положительного ромбоэдра [6].

С 1950 года экспериментальные работы по выращиванию кварца начали проводиться также в Московской лаборатории пьезотехники Минрадиопрома СССР под руководством П. Г. Позднякова. Кристаллизация осуществлялась в автоклавах объемом до 1.2 л из 5 %–ных водных растворов карбоната натрия с добавками NaOH и NaCl в температурном диапазоне 360–430°С и давлении до 100 МПа преимущественно на затравки, параллельные грани отрицательного ромбоэдра (r–срез). В результате за период 1952–54 гг. удалось вырастить визуально однородные кристаллы весом до 100 г со скоростью до 0.7 мм/сут и провести исследования их пьезоэлектрических свойств, подтвердившие данные В. П. Бутузова.

Для развития экспериментальных исследований по синтезу пьезокварца в стране, а также ускоренного и масштабного внедрения результатов разработок в промышленность начальником 6–го Главного Управления Минрадиопрома СССР Г. М. Сафроновым был подготовлен проект постановления правительства о создании отраслевого Всесоюзного научно–исследовательского института пьезооптического сырья (преобразованного в дальнейшем во Всесоюзный научно–исследовательский институт синтеза минерального сырья в структуре министерства геологии СССР) с опытным производством в городе Александрове Владимирской области. В конце 1954 года это постановление было принято, и началась организация первых научных подразделений института в Москве. По инициативе Сафронова в структуру института была включена лаборатория синтеза кварца Центральной научно–исследовательской лаборатории пьезотехники Минрадиопрома с уже созданной ранее экспериментальной базой по гидротермальному синтезу монокристаллов. Руководство этой лабораторией было возложено Г. М. Сафроновым на А. А. Штернберга, имевшего опыт по выращиванию водорастворимых кристаллов, принятого ранее на работу в систему 6–го Главка и откомандированного на период организации института в геологическую экспедицию на Кавказ. Значительный вклад в организацию института и опытного завода в

г. Александрове, оснащение научных и производственных подразделений оборудованием для синтеза, переработки и исследования кристаллов, подбор специалистов для научных, конструкторских и производственных подразделений в последующие годы был внесен его руководителями И. И. Фрадкиным, Г. М. Сафроновым, Н. И. Воробьевым, В. П. Бутузовым и А. А. Шапошниковым.

В лаборатории синтеза кварца, расположенной на Котельнической набережной Москвы, имелось несколько автоклавов емкостью до 13 л на достаточно высокие термобарические параметры. Первые эксперименты, проведенные А. А. Штернбергом на этом оборудовании, показали его ненадежность для кристаллизации кварца, так как измерения температуры на этих автоклавах осуществлялись по показаниям термопар, размещенных на внешней поверхности корпуса в неглубоких засверленных каналах, что давало большую погрешность при измерении температурного перепада, определявшего скорость роста кристаллов.

Отсутствие опыта и возможностей изготовления автоклавов на высокие давления из поковок жаропрочных сталей с размером, позволяющим создавать аппаратуру, в которой можно было бы устанавливать карманы для термопар и выращивать достаточно крупные (весом до 2 кг) кристаллы, поставили Штернберга перед необходимостью использования для создания нового лабораторного автоклавного оборудования толстостенных стальных труб с внутренним диаметром 120 мм на давление 40 МПа и температуру 400°С. Затворные устройства для автоклавов из этих труб были сконструированы и изготовлены инженером лаборатории Е. М. Сабуренковым. По предложению А. А. Штернберга, первая партия новых автоклавов была установлена в 1956 году в лаборатории в печь с групповым обогревом на 4 автоклава, что позволило увеличить количество опытов по выращиванию кристаллов и получить вскоре положительные хорошо воспроизводимые результаты.

Следует отметить, что к этому времени в институт регулярно начала поступать информация о результатах экспериментальных работ зарубежных специалистов по выращиванию кристаллов кварца. В этих материалах (статьи в журналах и патенты) наряду с описанием продуктов синтеза приводились сведения о термобарических параметрах процесса кристаллизации, составе растворов, а также, конструктивных особенностях лабораторных автоклавов и деталях их внутренней оснастки. Наибольший интерес представляли публикации английских и американских ученых, интенсивно разрабатывавших в этот период техпроцесс выращивания пьезокварца методом температурного перепада в условиях свободной и принудительной конвекции в растворах гидроокиси (при давлени-

ях свыше 100 МПа) и карбоната (давление порядка 60 МПа) натрия. С учетом этих данных и результатов ранее проведенных в СССР экспериментов по выращиванию кварца усилия специалистов лаборатории были сконцентрированы исключительно на выращивании кристаллов, методом температурного перепада. В начальной стадии работ наряду с подбором температурных режимов перекристаллизации основное внимание уделялось выбору конструкции диафрагмирующего устройства, обеспечивавшего стабильный массоперенос шихтового кремнезема на затравки и сводившего к минимуму вертикальный градиент пересыщения в зоне кристаллизации. Надежно воспроизводимые результаты по выращиванию кристаллов кварца были достигнуты после установки внутри автоклавов «карманов» для термопар, с помощью которых исследовалось внутреннее температурное поле автоклава. Такие карманы, изготовленные вначале из цельнотянутых труб водопроводной и газовой арматуры, иногда не выдерживали давление гидротермального раствора и выходили из строя вместе с размещенными в них одно- или двухзонными термопарами. Со временем карманы стали делать из патрубков высокого давления с внутренним диаметром 6 мм, изготовленных из легированных сталей, что увеличило их рабочий ресурс и позволило с высокой степенью точности контролировать температуру внутри автоклава на разных стадиях процесса выращивания. Благодаря использованию внутренних термопар была надежно определена зависимость скорости роста затравок различных ориентаций от величины температурного перепада между зонами роста и растворения, а также отработаны температурные режимы разогрева автоклава, обеспечивающие интенсивное равномерное протравливание всех размещенных в автоклаве затравочных пластин, для удаления дефектного (аморфизированного при механической обработке кристаллов) поверхностного слоя. Отработка условий «ввода» автоклава в ростовой режим позволила практически полностью исключить растрескивание кристаллов.

Существенную роль в достижении положительных результатов работ коллектив лаборатории, возглавляемой А. А. Штернбергом, сыграл выбор рациональной ориентации затравок, а именно, замена затравок R- и r-срезов, использовавшихся обычно его предшественниками, на затравки базисной ориентации. Применение базисных затравок (Z-срез) не только увеличило производительность процесса перекристаллизации (отношение скорости роста Z-, r- и R-граней составляет соответственно 1:0.7:0.1), но и существенно повысило устойчивость к растрескиванию и двойникованию растущих кристаллов. Кроме того, синтетические кристаллы, образованные преимущественно пирамидами роста базисных плоскостей, в

отличие от подавляющего большинства природных кристаллов кварца характеризовались отсутствием потенциальных центров дымчатой окраски [7], связанных с изоморфной примесью алюминия.

В начале 1956 года сотрудники лаборатории гидротермального синтеза определили состав раствора и термобарические параметры воспроизводимого процесса выращивания Z-кристаллов кварца со скоростью 0.6–0.7 мм/сут и приступили на основании полученных данных к составлению первого варианта технологического регламента для гидротермального выращивания кристаллов пьезокварца весом до 2–2.5 кг в 25-литровых автоклавах конструкции Е. М. Сабуренкова, оснащенных по рекомендации А. А. Штернберга диафрагмой с двумя патрубками для восходящих и нисходящих конвекционных потоков раствора. Это устройство было запатентовано специалистами лаборатории в качестве основного технического решения для нового техпроцесса.

Результаты работ лаборатории гидротермального синтеза послужили основой для проектирования и строительства первого в России экспериментального цеха по гидротермальному синтезу кварца в городе Александрове.

Организация и развитие опытно-промышленного производства по выращиванию кристаллов кварца во Всероссийском научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья

Проектирование цехов экспериментального завода института, в г. Александрове на разных стадиях развития производства выполнялось специализированными проектными организациями г. Москвы при непосредственном участии работников проектно-конструкторского бюро и научных подразделений института. Строительство было начато в 1956 году на площадке, расположенной непосредственно в черте города, недалеко от железнодорожного вокзала, где предусматривалось со временем разместить весь комплекс институтских лабораторных, производственных, административных и вспомогательных подразделений.

В первую очередь был построен цех гидротермального синтеза кварца № 1, в южной половине которого в групповых печах (по 12 шт в каждой) начали устанавливать автоклавы объемом 18, 25 и 46 л на давление до 40 МПа и температуру 400°С. В этом же цехе разместили механическую мастерскую, растворный узел, участок зарядки шихтовых и затравочных контейнеров, группу разбраковки продукции, пульт управления температурными параметрами техпроцесса, а также участок распиловки кристаллов и шлифовки за-

травок. В трехэтажной пристройке к цеху располагались административно-хозяйственные службы, бытовые помещения для рабочих и первые научные подразделения, переведенные из Москвы в Александров. Для более эффективного освоения нового технологического процесса в заводских условиях по инициативе А. А. Штернберга на завод на постоянную работу были направлены сотрудники лаборатории гидротермального синтеза Л. А. Гордиенко (на должность начальника цеха выращивания кристаллов) и А. В. Симонов (на должность главного инженера завода). Вскоре на заводе в групповых печах были выращены первые партии кристаллов, и началось систематическое исследование их структурно-морфологических и радиофизических свойств работниками института в г. Александрове и Москве под руководством В. Е. Хаджи и Я. П. Спонко. Спустя некоторое время было установлено, что выращиваемые кристаллы несмотря на их визуальную однородность по некоторым параметрам не отвечают требованиям предприятий, производящих пьезокварцевые резонаторы. В лабораторном варианте технологического регламента для опытного производства пьезокварца предписывалось вести перекристаллизацию на Z-затравки с высокой (порядка 0.7 мм/сут) скоростью при сравнительно низкой температуре в камере кристаллизации. Выращенные в таких условиях кристаллы обладали интенсивным Тиндаль-эффектом и свилеватостью, которые обнаруживалась невооруженным глазом. Пьезоэлементы, изготовленные из этих кристаллов, имели низкую добротность и не могли конкурировать с аналогичными изделиями из природного кварца, а зачастую вообще использоваться в радиоэлектронных устройствах, которые в рассматриваемый период времени в стране разрабатывались преимущественно для военной техники. Отрицательно зарекомендовала себя и конструкция так называемого «струенаправляющего устройства». Диафрагма с патрубками способствовала возникновению больших вертикальных градиентов пересыщения в камере кристаллизации, в результате чего у торца патрубка для восходящего потока вырастали кристаллы искаженной формы. Кристаллизация кварца при низких термобарических параметрах в высококонцентрированных растворах карбоната натрия сопровождалась ликвацией с появлением в донной части автоклава «тяжелой» жидкой фазы, обогащенной кремнеземом и щелочью [8]. По мере накопления «тяжелой фазы» на дне автоклава возникала брекчия из мелких обломков шихтового жильного кварца, сцементированных силикатным осадком, который постепенно затвердевал по мере его дегидратации. Это затрудняло очистку автоклавов и извлечение корзин с остатками шихты. Продукты расслоения часто выделялись также на поверхности затра-

вок в виде вертикально ориентированных потоков, над которыми в кристаллах при охлаждении автоклава возникали трещины Х-образной конфигурации. Практически во всех кристаллизационных циклах, проведенных в групповых печах, росли зонально неоднородные (со свилями, ориентированными преимущественно параллельно фронту роста) кристаллы, что было связано с несовершенствами систем энергоснабжения и теплоизоляции групповых печей, а также сравнительно низкой тепловой инерцией малогабаритного автоклавного оборудования, стабильность температурных режимов которого часто нарушалась воздействиями внешней среды. Зональные неоднородности показателя преломления были выявлены в синтетическом кварце, полученном в автоклавах первой групповой печи лаборатории гидротермального синтеза в Москве [9], однако должного внимания этому явлению придано не было, поскольку после получения нескольких партий кристаллов без трещин А. А. Штернберг стремился сосредоточить усилия специалистов лаборатории на составлении технологического регламента для строящегося опытного производства кварца. В начале 1957 года по представлению Сафронова опытный завод возглавил К. Ф. Кашкуров, работавший ранее на Уральских и Алданских месторождениях пьезокварца. Он принял меры к завершению строительно-монтажных работ и наращиванию объемов выпуска кристаллов в групповых печах. При этом становилась все более очевидной малая эффективность производства пьезокварца в автоклавах небольшой емкости из-за нестабильности свойств кристаллов, выращенных в различных печах. Даже в одной печи не удавалось поддерживать идентичные термобарические параметры, хотя техперсонал цеха постоянно предпринимал попытки стабилизировать давление и температурные перепады в автоклавах посредством ручной регулировки напряжения электронагревателей, а также отбора и досылки теплоизоляционной асбокрошки в печах.

В этот период решающие шаги в развитии промышленного синтеза кварца в СССР были предприняты руководством института на пути кардинальной реорганизации аппаратурной базы завода, последующей оптимизации техпроцесса, а также разработки проектов нового промышленного автоклавного оборудования и подготовки исходных данных для проектирования и строительства первого серийного завода для гидротермального синтеза пьезокварца. В 1957 году новым руководителем конструкторского бюро института Н. И. Воробьевым было предложено апробировать для выращивания кварца на Александровском заводе института крупногабаритные автоклавы (колонны аммиачного синтеза), поступившие в

СССР из Германии после окончания второй мировой войны в счет репараций.

Рекомендации Н. И. Воробьева были поддержаны А. А. Штербергом и Г. М. Сафроновым. В результате институтом вскоре были получены автоклавы емкостью от 200 л до нескольких кубических метров с различными конструкциями затворных узлов и конфигурацией корпусов на рабочее давление 20—40 МПа с предельно допустимой температурой стенки 400°С. Было решено устанавливать эти автоклавы в южном крыле корпуса № 1 взамен групповых печей с малогабаритными автоклавами. Часть из них была передана на экспериментальный участок технологической лаборатории — первого научного подразделения института в г. Александрове, руководителем которого был назначен О. П. Комаров.

Размещение больших по габаритам и весу автоклавов в уже построенном корпусе было непростой инженерной задачей, связанной с риском нарушения устойчивости фундаментов колонн, на которые опиралось перекрытие цеха, собранное из железобетонных плиток. Положение осложнялось и тем, что для монтажных работ невозможно было задействовать цеховые кран-балки, ввиду их малой грузоподъемности. Все проекты организации работ по установке крупногабаритных разнотипных автоклавов разрабатывались сотрудниками проектно-конструкторского бюро института под руководством А. А. Шапошникова и А. А. Облеухова. Автоклавы с помощью портальных кранов, сконструированных и изготовленных в институте, помещались вертикально в бетонированные приямки (несколько автоклавов в каждом). В дальнейшем для индивидуальной установки автоклавов в цехе стали проходить шахты со стенками, армированными железобетонными тюбингами. После установки автоклавы оснащались наружными электронагревателями (гофрированная нихромовая лента, закрепленная в гребенчатых керамических наездниках), термопарами, металлическими теплоизоляционными кожухами, заполненными шлаковатой, а также шихтовыми и затравочными контейнерами. Приямки и шахты оборудовались площадками для обслуживания верхних затворных узлов и размещения выносных манометрических стендов с приборами для локального и дистанционного контроля давления.

В первую очередь в бетонированный приямок прямоугольной формы установили 6 автоклавов серии «БА», объемом 700, 750 и 800 л. На этом оборудовании сотрудники института и завода начали отработку техпроцесса выращивания пьезокварца с учетом рекомендаций лаборатории гидротермального синтеза. В дальнейшем на завод поступили автоклавы емкостью в 200, 1000, 2000 и 4000 л. Все они были размещены в цехе, причем 200-литровые автоклавы,

имевшие укороченные корпуса, соединялись попарно с помощью затворов фланцевого типа с двухконусным обтюратором. Однако для самых больших 12-кубовых автоклавов, весом порядка 168 т каждый, доставленных в Александров на железнодорожных платформах грузоподъемностью до 230 т, пришлось построить второй автоклавный цех, где в дальнейшем размещалось и испытывалось новое разноразмерное (500, 1000 и 2500 л) автоклавное оборудование, изготовленное по проектам конструкторского бюро института на заводах тяжелого машиностроения СССР. Стены и кровля нового цеха строились после обустройства шахт и завершения работ по установке в них автоклавов. Разработка и испытания нового автоклавного оборудования отечественного производства осуществлялись с целью определения оптимальных конструкций и размеров автоклавов для серийных промышленных предприятий по синтезу кварца. Крупногабаритные автоклавы, изготовленные в Германии, имели верхние и нижние самоуплотняющиеся затворы двух типов (Бриджмэна с дельта-обтюратором и четырьмя упорными сухарями, а также фланцевые с двухконусными обтюраторами и пробками, крепящимися к корпусу с помощью шпилек с гайками). Наряду с автоклавами цилиндрической формы были получены сосуды высокого давления (объемом 700, 2000 и 4000 л) с бутылеобразными верхними и нижними горловинами корпуса, что затрудняло рациональное размещение в таких аппаратах деталей внутренней оснастки (особенно рамок с заправочными пластинками), несмотря на то, что внутренние диаметры большей части автоклавов превышали 500 мм, а в сосудах объемом 4000 и 12 000 л достигали соответственно 800 и 1200 мм. Это позволяло в случае необходимости проводить некоторые работы непосредственно внутри автоклава (рис. 1).

Первые пробные циклы кристаллизации кварца в автоклаве емкостью 750 л, проведенные в 1957 году, показали, что новая аппаратура обладает рядом преимуществ по сравнению с ранее применявшейся. Значительно снизились удельные энерго- и трудозатраты при ее обслуживании. Появилась возможность получения крупных партий кристаллов в идентичных термобарических условиях, что позволило производить однородную по качеству продукцию в каждом кристаллизационном цикле. Повысилась надежность затворных узлов. Большая масса и значительная толщина стенок корпусов крупногабаритных автоклавов обеспечивали высокую тепловую инерцию установок, что сводило к минимуму влияние внешних температурных воздействий на кристаллизационную среду и стабилизировало скорость роста кристаллов. Но наряду с этим возрос риск потери значительных количеств кристаллов (и

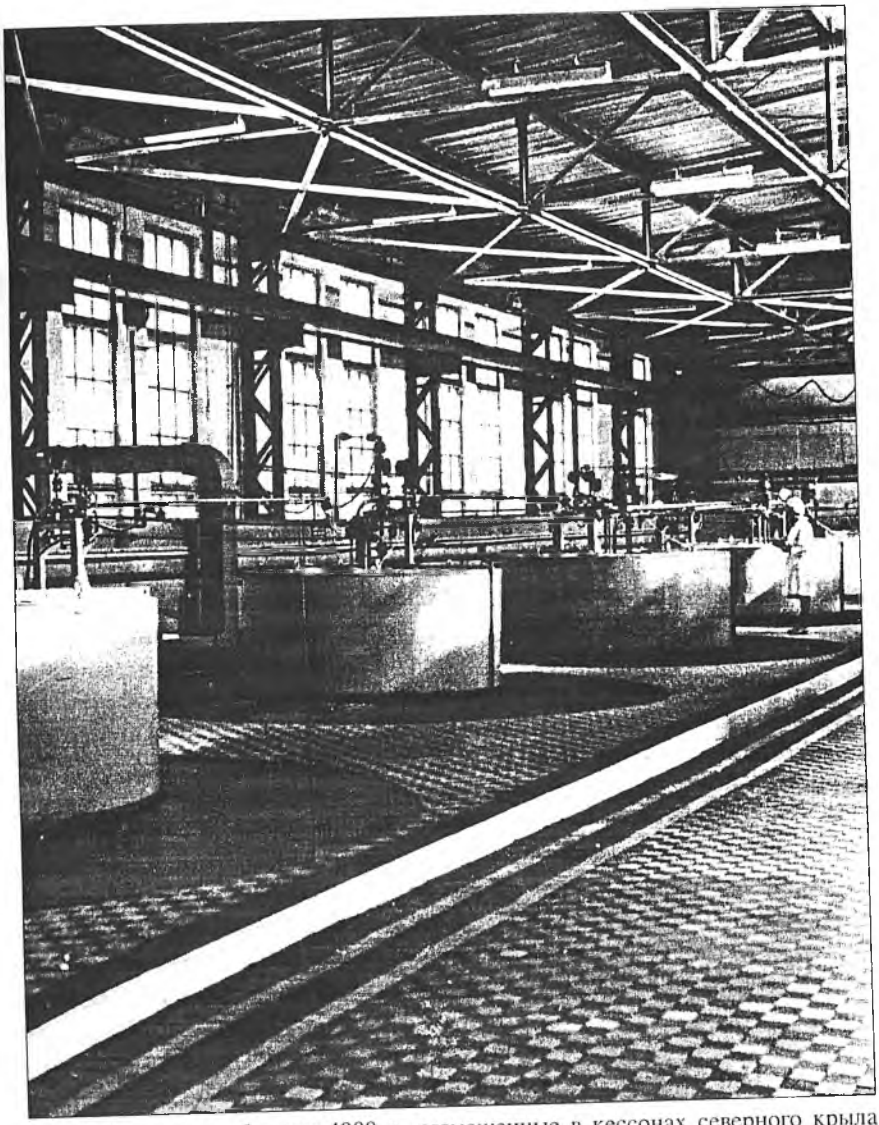


Рис. 1. Автоклавы объемом 4000 л, размещенные в кессонах северного крыла цеха № 1 опытно–экспериментального завода института.

затравок) в случае разгерметизации автоклава или нарушения техперсоналом технических условий проведения техпроцесса на всех (без исключения) его стадиях. Повысились также требования техники безопасности при эксплуатации крупногабаритных автоклавов, поскольку разрушение такой установки сопровождалось бы

катастрофическими последствиями как для завода, так и для примыкающих к его территории городских строений (автоклавный цех был построен рядом с городским рынком в жилом микрорайоне Александрова).

С вводом в эксплуатацию больших автоклавов значительно возрос объем выпуска кристаллов, что выдвинуло перед специалистами завода и института ряд дополнительных технологических и технических задач. Потребовалось резко увеличить производство кристаллов для изготовления затравочных пластин, а также наладить на заводе выпуск крупноразмерных ($d \geqslant 400$ мм) алмазных отрезных дисков, необходимых для распиловки затравочных кристаллов, которые имели большие размеры по осям X и Y. Изготовление пил из медного листа и природных кристаллов алмаза освоил начальник участка распиловки кристаллов А. Г. Лере–Планд, который обеспечил производство затравок из крупных синтетических (а в дальнейшем и уникальных по размеру и качеству природных) кристаллов. Руководством завода была предпринята попытка форсировать воспроизводство затравочных кристаллов в краткосрочных циклах выращивания. Однако этот подход, названный авторами рацпредложения «методом удвоения», не дал ожидаемого положительного эффекта из–за того, что при распиливании крупногабаритных, но тонких ($Z < 20$ мм) кристаллов затравки растрескивались из–за вибраций. Дефицит затравочного материала на ранних стадиях работы завода, а также недостаточная компетенция некоторых его технических руководителей иногда приводили к курьезам, когда, например, в автоклавы вместо затравок из монокристаллов кварца завешивались пластинки оконного стекла. Не увенчались успехом на заводе и попытки выращивания так называемых «беззатравочных» кристаллов. Инициаторы этих экспериментов рассчитывали вдвое сократить длительность ростовых циклов. Поводом для постановки такой задачи послужило выявление отдельных кристаллов с неразличимой невооруженным глазом затравкой. Эти образцы иногда вырастали в тех областях камеры кристаллизации, где интенсивность гидротермального травления затравок при нагреве автоклава была незначительной (на нижних ярусах рамок с затравками, куда при вводе автоклава в режим кристаллизации попадал раствор, насыщенный кремнеземом за счет растворения затравок верхних ярусов, а также в самой верхней части затравочного контейнера, где затравки находились в газовой фазе до момента гомогенизации раствора, что сокращало время их травления). Когда для получения всей массы кристаллов с невидимой затравкой стали сокращать длительность периода травления, а также применять ввод в режим роста с прямым температурным перепа-

дом (температура в камере кристаллизации ниже температуры камеры растворения практически с момента включения нагревателей), столкнулись с массовым растрескиванием кристаллов, особенно при выращивании продукции при низких (20—40 МПа) давлениях. Следует также отметить, что в период освоения крупногабаритных автоклавов на заводе для затравок применялся кварц с высокой плотностью ростовых дислокаций, по которым в затравках развивались каналы гидротермального травления с последующим образованием в них газово-жидких включений [10]. Благодаря этим включениям контуры затравки легко обнаруживались в каждом кристалле. Кроме того, на поверхности затравок обычно оседали и врастали в кристалл твердые минеральные включения (акмит, эмелеусит, волластонит и микроскопические частицы других соединений, включая кварц, которые возникали в гидротермальной среде при взаимодействии минерализаторов с аппаратурным железом, а также поступали в раствор из включений шихтового кварца) и продукты расслоения раствора, которые декорировали поверхности затравки. Большая часть твердых частиц оседала на обращенные вверх поверхности роста. На нижних поверхностях затравок иногда концентрировались продукты пиролиза органических веществ, используемых для смазки резьбовых соединений деталей затворных устройств (тщательная очистка автоклавов от различных загрязнений стала внедряться на заводе лишь после того, как потребители пьезокварца начали нормировать содержание твердых включений в кристаллах). Растрескивание кристаллов удалось свести к минимуму после демонтажа на заводе всех автоклавов, рассчитанных на весьма низкие (< 20 МПа) давления, и прекращения опытов по выращиванию кварца на недотравленных затравках. Поскольку в СССР природный и синтетический кварц не использовался в предметах бытовой техники, выращивание «беззатравочных» кристаллов не имело серьезных перспектив, так как пьезоэлементы, включающие часть затравочного материала, вряд ли стали бы использовать в приборах военного назначения.

В период отработки техпроцесса выращивания кристаллов в автоклавах большой емкости работники завода много времени затратили на оптимизацию конструкции «струенаправляющего устройства», рекомендованной А. А. Штернбергом. Несмотря на многократное поочередное изменение (удлинение и укорачивание) размеров патрубков для восходящих и нисходящих потоков, существенных положительных результатов достигнуть не удавалось до тех пор, пока в автоклавы, по предложению сотрудника конструкторского бюро института М. И. Гутина, вместо глухой диафрагмы с патрубками не стали устанавливать перфорированные металличес-

кие диски с контролируемым суммарным проходным сечением отверстий для конвекционных потоков. Такая конструкция диафрагмы позволила значительно увеличить однородность концентрационного поля раствора в камере кристаллизации, что положительно отразилось как на производительности автоклавного оборудования, так и на воспроизводимости техпроцесса на разноразмерных автоклавах. Диафрагмы без патрубков были применены впервые английскими и американскими специалистами, но отверстия в них размещались у стенок внутренней полости–автоклава. На опытном заводе института в последующие годы конструкция диафрагмы не претерпела существенных изменений, но над отверстиями стали устанавливать сетку, которая предотвращала изменение проходного сечения в случае падения на диафрагму затравок или кристаллов.

В 1958 году на заводе были смонтированы и введены в эксплуатацию 4–кубовые автоклавы. К этому времени специалисты технологической лаборатории института, базирующейся в Александрове, откорректировали температурные параметры техпроцесса (рекомендовали понизить температурные перепады и увеличить температуру кристаллизации), что создало возможности для выращивания кристаллов пьезокварца с заданным уровнем Q–фактора при максимально допустимых для различных автоклавов скоростях роста. Это положительно сказалось на удельной производительности оборудования синтеза, которая все еще оставалась низкой из–за использования разноразмерных затравок произвольной формы и недостаточно интенсивного массообмена в автоклавах с малым (< 12) отношением длины внутренней полости к ее диаметру. Было также повышено до 60 МПа давление в автоклавах в режиме перекристаллизации. Это стало возможным благодаря модернизации конструкции электронагревателей, проведенной по рекомендации директора института В. П. Бутузова. Внешние нагреватели камеры растворения 4–кубовых автоклавов демонтировались, а взамен их во внутренней полости нижней части автоклава в трубах высокого давления, герметически закрепленных через «вытяжки» в нижней пробке затвора автоклава, были установлены трубчатые электронагреватели (ТЭНы) серийного производства, в которых нихромовая спираль, запрессованная в окись алюминия, помещалась в тонкостенную трубку из стали Х18Н9Т диаметром порядка 12 мм. В дальнейшем в институте было разработано несколько вариантов конструкций внутренних нагревателей, которыми оснащались автоклавы различного объема от 500 до 12 000 л. Иногда в трубу высокого давления помещались несколько ТЭНов и патрубок для термопары, а все остающееся свободное пространство заполнялось чугуном.

Внедрение внутреннего электрообогрева практически на всех автоклавах завода (за исключением сосудов серии БА) имело положительные и отрицательные последствия. Были снижены теплопотери и температурные перепады на стенках корпусов автоклавов, что повысило безопасность их эксплуатации и, как уже отмечалось, позволило увеличить рабочее давление на 20 МПа. Повышение давления несколько уменьшило количество силикатного осадка («тяжелой фазы»), выделяющегося во время роста кристаллов и снизило трудозатраты при перезарядке и очистке автоклавного оборудования. Была также несколько понижена энергоемкость техпроцесса за счет улучшения теплоизоляции нижней части автоклава, где теплоизоляционные кожухи стали устанавливать вплотную к внешней поверхности стенки камеры растворения. Однако повышение эксплуатационного давления до 60 МПа не позволило полностью устранить ликвацию раствора, что приводило к постепенному накоплению силикатной фазы в донной части автоклавов, доступ в которую для ведения очистных работ был затруднен (или полностью исключен) внутренними нагревателями. Значительно усложнились конструкции шихтовых корзин, которые стали делать многосекционными. Сократился (как минимум на 20 %) объем камеры растворения, что уменьшило выход продукции. Как уже отмечалось, на заводе использовались неформованные затравки, что также снижало производительность техпроцесса. Увеличение давления не повлияло на величину «пороговой» скорости захвата неструктурной примеси растущими кристаллами, что не позволило повысить скорость роста без снижения Q–фактора синтетического кварца. Это обстоятельство свидетельствовало о том, что процесс ликвации гидротермального раствора непосредственно не влияет на примесный состав растущих кристаллов, а неструктурная примесная фаза (продукты полимеризации пересыщенных щелочно–силикатных растворов), выявляемая в кристаллах, выращенных с высокими скоростями при пониженных температурах [11, 12], могла возникать и в той области термодинамических параметров, где ликвация отсутствовала. По мере накопления «тяжелой» фазы ухудшался теплоотвод от внутренних нагревателей, что вело к их перегреву, перегоранию, а также интенсивной щелочной коррозии внешних стенок труб высокого давления, с постепенным замещением металла (на глубину нескольких сантиметров) поликристаллической пироксеновой коркой.

Уже в 1958 году, после замены групповых печей на заводе большими автоклавами, стало очевидным, что производственная база института даже при условии ее расширения и реконструкции не в состоянии удовлетворить потребности радиоэлектронной промыш-

ленности в кристаллах пьезокварца. Поэтому началась подготовка материалов технического задания на проектирование первого в стране серийного завода синтеза пьезокварца. В связи с этим потребовалось начать разработку конструкции автоклава для нового завода. Полученный в 1957–58 гг. опыт эксплуатации равноразмерных автоклавов на заводе института, позволил успешно решить проблему масштабности серийного автоклавного оборудования и найти предприятие тяжелого машиностроения, способное в достаточно сжатые сроки изготовить несколько десятков таких автоклавов. Выбору оптимальной конструкции затворных узлов, объемов и габаритов внутренней полости серийного автоклава предшествовали многочисленные эксперименты, конструкторские проработки и дискуссии, в ходе которых предлагались, апробировались и отвергались различные, иногда абсурдные, варианты установки и применения автоклавов в промышленных условиях. Для примера можно упомянуть о таких предложениях как:

а) проект конвейерной печи с горячей низшей и охлажденной верхней зонами, в которую на транспортере поступали заряженные автоклавы, постепенно перемещавшиеся к ее выходу на протяжении всего ростового периода, для последующего охлаждения и перезарядки;

б) проект дифференцированной эксплуатации двух или нескольких автоклавов, загружаемых раздельно шихтой и затравками, сочлененных патрубками высокого давления для циркуляции гидротермального раствора (проект «Паук» в случае расположения одного «шихтового» автоклава в центре установки, а остальных с затравками по ее периферии);

в) рекомендация вести кристаллизацию в динамическом режиме (принудительная циркуляция гидротермального раствора), создаваемом покачиванием или вращением автоклава, заимствованная из публикации, в которой описывалась установка из двух размещенных на покачивающейся платформе автоклавов, соединенных трубками, разработанная и испытанная на фирме «Браш» в США.

Опыты по синтезу кварца в динамических режимах (с периодическим реверсивным вращением 6–литрового автоклава и вращением рамки с затравками внутренним электродвигателем), а также в автоклавах с раздельным размещением шихты и затравок, были проведены в технологической лаборатории института и показали бесперспективность этих рекомендаций. Попытка вести кристаллизацию в 200–литровых автоклавах, соединенных трубками, также завершилась неудачно из–за разрыва патрубка во время выращивания кристаллов. Результаты всех этих работ однозначно свидетельствовали о преимуществе ведения кристаллизации кварца в режи-

ме свободной конвекции в однокамерном аппарате, т. е. по методу, разработанному А. А. Штернбергом и другими, зарубежными специалистами.

Эксперименты в автоклавах промышленных объемов были дорогостоящими и не всегда полностью отвечали требованиям техники безопасности при работе с аппаратурой высокого давления. Поэтому были приняты меры для расширения экспериментальной базы технологической лаборатории, преобразованной со временем в отдел гидротермального синтеза, руководителем которого был назначен В. Е. Хаджи. В этом отделе на базе 24-литровых автоклавов, сконструированных Г. А. Паншиным на основании технических рекомендаций заведующего отделом, начали регулярно проводиться исследования закономерностей роста монокристаллов кварца, кальцита, оксида цинка и ряда других соединений (рис. 2). Специалистами отдела совместно с заводскими технологами, работниками отдела технического контроля и сотрудниками института, проводившими испытания синтетического кварца в лаборатории обогащения, а также на многих резонаторных заводах России, на базе систематического анализа результатов промышленных и лабораторных циклов выращивания кварца и оценки данных по его использованию в пьезотехнике были установлены оптимальные термобарические параметры техпроцесса кристаллизации и составы растворов, что позволило сформулировать технические требования для проектирования серийного автоклава, а также составить регламентную документацию техпроцессов выращивания кристаллов кварца для пьезотехники и плавки прозрачных кварцевых стекол. Сотрудниками конструкторского бюро института А. А. Облеуховым и Э. Б. Фельдманом было разработано два варианта проектов автоклава для серийного завода, отличающихся устройством затворных узлов. Эти автоклавы имели объем 4000 л при внутреннем диаметре 800 и 900 мм и были рассчитаны на эксплуатацию при давлении до 70 МПа и максимальной температуре до 400°С.

В 1958 году Совмином СССР было принято постановление о строительстве в городе Южноуральске Челябинской области серийного завода по выращиванию кристаллов кварца, что ускорило решение вопроса о крупносерийном выпуске 4-кубовых автоклавов в СССР. Заказ на изготовление такого оборудования был размещен на Волгоградском заводе «Баррикады», располагавшем металлургической базой для производства поковок корпусов автоклавов весом порядка 65 т. Однако первая партия (58 шт) 4-кубовых автоклавов была изготовлена со сварными секционными корпусами. Эти сосуды имели пробковые затворы с дельта-обтюратором и сухарями. 7 таких автоклавов с внутренним диаметром 800 и 900

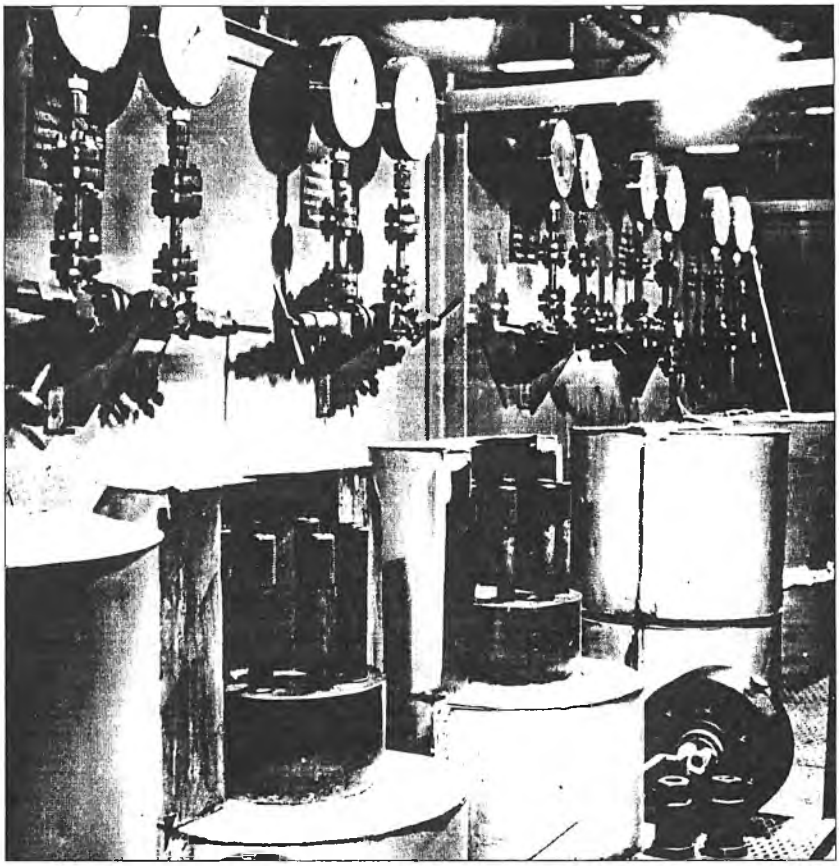


Рис. 2. Лабораторные 24–литровые автоклавы отдела гидротермального синтеза, установленные в траншее.

мм было установлено для испытаний в шахтах из тюбингов в северном крыле первого автоклавного цеха в Александрове. Серийный завод в Южноуральске в дальнейшем доукомплектовывался автоклавами с цельнокованными корпусами с внутренним диаметром 800 мм и фланцевыми затворами с двухконусными обтюраторами, более удобными в обслуживании. Новые 4–кубовые автоклавы, поступившие на завод ВНИИСИМСа, вначале использовались для оптимизации параметров техпроцесса, переданного на серийный завод, а также для выращивания затравочных кристаллов, необходимых в больших количествах Южноуральскому заводу. Кроме того, испытывалась надежность сварных швов толстостенных корпусов серийных автоклавов. Эти испытания выявили в

одном из автоклавов дефектные места в области сварного соединения царг корпуса, что потребовало ремонта автоклава, выполненного в дальнейшем работниками завода «Баррикады».

Начиная с 1960 года часть автоклавного парка опытного завода стала использоваться для апробации техпроцессов синтеза технического и цветного кварца, разработанных на лабораторном автоклавном оборудовании отдела гидротермального синтеза, что позволило организовать на заводе института промышленный выпуск новых разновидностей кварца для радиоэлектронной техники, оптического и научного приборостроения, а также освоить крупномасштабное производство различных окрашенных кварцевых кристаллов, пользующихся высоким спросом у отечественных и зарубежных производителей ювелирных изделий. В начале 60–х годов ВНИИП вместе с опытным и серийным заводом был переведен из Минрадиопрома в структуру союзного министерства геологии. При этом была значительно расширена тематика научно–исследовательских работ, главным образом, за счет развития (ставших с этого периода времени приоритетными) экспериментальных исследований по синтезу алмаза и слюды (фторфлогопита), что привело к образованию ряда новых научных отделов и переименованию института. Вскоре после этого по инициативе руководителя 6–го главка, которому непосредственно был подчинен институт, П. Э. Григорьева, Южноуральский завод был передан союзному Министерству радиоэлектронной промышленности. Ведомственная разобщенность ВНИИСИМСа и серийного завода в дальнейшем отрицательно отразилась на развитии промышленного синтеза кристаллов кварца в стране: как на опытном, так и на серийном заводах длительный период времени на низком техническом уровне оставались системы контроля и управления техпроцессом синтеза; своевременно и в требуемых масштабах не внедрялось новое прогрессивное оборудование для рациональной переработки кристаллов на затравки и полуфабрикаты пьезоизделий; в недостаточных объемах проводились работы по стандартизации затравочного кристаллосырья по его размерам и качеству, а также воспроизводству уникальных по размерам и концентрации дислокаций затравочных кристаллов, которые практически не поступали на серийный завод; новые технологические разработки института своевременно не передавались Южноуральскому заводу, а последний в свою очередь монополизировал значительный технический опыт, накопленный при эксплуатации 4–кубовых автоклавов; в России в различных ведомствах были созданы излишние мощности по синтезу кварца, в то время как на промышленном автоклавном оборудовании Южноуральского завода в массовом масштабе осущест-

влялся выпуск мелких кристаллов для декоративных бытовых изделий; не было проведено глубокой технико-экономической оценки целесообразности использования промышленной аппаратуры гидротермального синтеза кварца для выпуска кристаллов для плавки кварцевых стекол, в то время как в стране для этих целей на двух заводах было задействовано свыше сотни 4-кубовых автоклавов; и наконец, мощная промышленная база гидротермального синтеза кварца России не была своевременно использована для широкомасштабного выхода на зарубежные рынки, как технических, так и цветных кристаллов этого минерала.

Во ВНИИСИМСе в ходе последующих экспериментальных, опытно-технологических и конструкторских разработок были созданы и внедрены в производство новые техпроцессы синтеза кварца, а также лабораторные и промышленные автоклавы, в том числе аппаратура для синтеза, облагораживания и травления кварца и других минералов в агрессивных (в том числе и кислых) гидротермальных средах, оснащенная коррозионно-защитными устройствами различных (преимущественно оригинальных) конструкций [13], в которых для изготовления футеровок наряду с благородными металлами (Ag, Pt) использовались медь, никель, тефлон, стеклографит и титановые сплавы. Футеровки из меди и титановых сплавов были разработаны для автоклавов емкостью 500, 700 и 1500 л. В автоклавах, футерованных медью, в кислых растворах фтористого аммония при относительно низких термобарических параметрах на *Z*-затравках по методике, разработанной В. С. Балицким [14], пытались выращивать кристаллы аметиста. В аппаратуре, футерованной сплавами ОТ-1 и ВТ-8 на основе титана, проводили выращивание кристаллов оптического кальцита [15]. Специалистами конструкторского бюро были продолжены разработки Э. Б. Фельдмана по созданию промышленного автоклавного оборудования на давление свыше 100 МПа с фланцевыми затворами. В результате под руководством Л. М. Штеренлихта был создан проект 1500-литрового автоклава на давление до 150 МПа для нового промышленного корпуса по синтезу оптического кварца, который в дальнейшем был построен в Александрове. Необходимо отметить, что большинство новых технологических решений и разработок в области выращивания кварца базировалось преимущественно на результатах систематических исследований морфологии и ростовых дефектов кристаллов (включений, примесей, дислокаций и двойников) на основе известных и оригинальных [16] методик, а также программируемого изменения, пересыщения, плотности и окислительно-восстановительного потенциала кристаллизационных сред, использования новых минерализаторов и глубокой очистки шихтового

кварца от примесей перекристаллизацией в литийсодержащих растворах. К числу таких разработок в первую очередь следует отнести техпроцессы выращивания:

1) оптически однородных $Z-$ и $X-$кристаллов кварца левого и правого знаков вращения плоскости поляризации света, которые в дореформенный период широко применялись на ряде заводов оптико-механической промышленности для изготовления линз, компенсаторов, окон, призм для спектрометров, а также в приборах поляризационной оптики, в том числе для изготовления интерференционно-поляризационных фильтров уникальной аппаратуры для изучения солнечной атмосферы;

2) крупноразмерных ($Y > 400$ мм; $Z > 150$ мм) $XY-$ и $XZ-$кристаллов для акустоэлектронных устройств («линий задержки») на поверхностных и объемных волнах, использовавшихся в радиолокационных системах оборонного назначения;

3) кристаллов для плавки прозрачных кварцевых стекол;

4) кристаллов пьезокварца на затравках, ориентированных под различными заданными углами (+5°, +8.5°, −18.5°) относительно Z-плоскости с поворотом под грани положительного или отрицательного ромбоэдров, обеспечивающих повышенный выход пьезоизделий из синтетических кристаллов, а также сокращение длительности ростовых циклов;

5) «блоковых» монопирамидальных, стандартизированных по форме и размерам $ZY-$кристаллов пьезокварца, не содержащих твердых минеральных включений;

6) $ZY-$ и $ZX-$кристаллов оптически однородного кварца повышенной радиационной устойчивости, использованных при разработке лазерных гироскопов для баллистических ракет;

7) стандартизированных по форме и размерам $ZY-$кристаллов для часовых резонаторов с нормируемой (преимущественно минимальной) плотностью ростовых дислокаций;

8) $Y-$стержневых кристаллов в автоклавах объемом 1500 л по заказам японских и американских потребителей пьезокварца;

9) крупноразмерных $ZY-$кристаллов ($Z > 85$ мм) для изготовления дисков АТ-среза (или пластин близкой к этой кристаллографической плоскости ориентации) диаметром 3 и 4 дюйма, предназначенных для массового производства пьезоэлементов (фильтров на поверхностных акустических волнах) фотолитографическими методами, для сотовых телефонов;

10) крупноразмерных $rX-$ и $rY'-$кристаллов пьезокварца для производства дисков АТ-среза без фрагментов затравки;

11) малодислокационных $Z-$ и $X-$кристаллов на гигагерцовый диапазон частот, а также для воспроизводства малодислокационных затравок.

Кроме вышеупомянутых кристаллов технического ассортимента на заводе института на основе разработок отдела гидротермального синтеза был освоен промышленный выпуск окрашенных кристаллов кварца, в том числе:

1) кристаллов голубого и синего цвета; 2) цитрина с золотистой и «мадеровой» окраской; 3) аметиста в виде $r-$ (щелочные среды) и $Z-$ (кислые среды) кристаллов; 4) зеленого кварца; 5) $Z-$кристаллов опаловидного кварца; 6) коричневого кварца; 7) зонально (цитриновая и зеленая окраска) и секториально (цитрин с аметистом — аметрин) полихромных кристаллов; 8) декоративных образцов для музейных и выставочных экспонатов, учебных пособий и сувениров, в том числе бесцветных, разноокрашенных и полихромных кварцевых друз и щеток на синтетических и природных подложках.

На автоклавном оборудовании завода иногда проводились работы по облагораживанию некоторых природных минералов (превращение морионов в цитрины и берилла в аквамарин).

Успехи в проведении работ по синтезу крупноразмерных $Z-$ и $X-$кристаллов, полученных впервые при разработке техпроцесса выращивания оптически однородного кварца Л. А. Гордиенко и Л. А. Самойлович под руководством В. П. Бутузова, способствовали организации на заводе новых производственных подразделений по переработке кристаллов на полуфабрикаты и выпуску приборов акустоэлектронной техники. Существенный вклад в создание участка по изготовлению ультразвуковых линий задержки на поверхностных и объемных акустических волнах был внесен М. И. Голиковым, Л. Н. Романовым и А. А. Шапошниковым. В дальнейшем по инициативе генерального директора ВНИИСИМСа Б. А. Дороговина и главного инженера института Л. Н. Романова на заводе была смонтирована и пущена в работу резонаторная линия, оборудование для которой было закуплено у японской фирмы «Токио Демпа». Был также организован участок по выпуску ювелирных изделий из окрашенного кварца, иттрий-алюминиевого граната и фианита. В 90-х годах на заводе института началось внедрение станков для штрипсовой распиловки кварца на затравки и полуфабрикаты изделий пьезотехники, а также было освоено производство 3- и 4-дюймовых дисков для реализации зарубежным производителям фильтров для сотовых телефонов.

Следует подчеркнуть, что большая часть оригинальных технологических разработок, способствовавших успешному развитию про-

мышленного синтеза технического и окрашенного кварца в России, получивших мировое признание, была выполнена в весьма сжатые сроки, практически за 10–15-летний период работы института, сравнительно небольшой группой специалистов. Этому способствовал, с нашей точки зрения, ряд обстоятельств, в числе которых в первую очередь необходимо отметить большую помощь (консультации, совместные семинары, заседания Ученого Совета ВНИИСИМСа, содействие работникам института в подготовке и защите диссертаций, проведение совместных научно-исследовательских работ с использованием современной аппаратуры и новых методик для изучения продуктов синтеза), оказанную сотрудникам института в период его становления, развития многими выдающимися учеными современности в области кристаллографии, кристаллофизики, минералогии и геохимии пьезокварцевых месторождений. Постоянному росту научной квалификации многих, сравнительно молодых сотрудников ВНИИСИМСа, прежде всего, содействовали руководители и многие ученые института кристаллографии АН СССР, в том числе академики А. В. Шубников, Н. В. Белов, Б. К. Вайнштейн, доктора наук Г. Г. Леммлейн, Н. Н. Шефталь, А. А. Чернов, Б. Н. Гречушников, Е. В. Цинзерлинг, В. Ф. Миусков и ряд других работников. Большой интерес и внимание к работам по синтезу и исследованию кварца постоянно проявляли ученые многих научно-исследовательских институтов, учебных заведений и минералогических музеев Ленинграда и Москвы и в их числе профессора Д. П. Григорьев, И. И. Шафрановский, В. А. Франк-Каменецкий, В. А. Мокиевский, Н. И. Хитаров, Н. П. Ермаков, Г. П. Барсанов, М. П. Шаскольская и М. Д. Дорфман. Многие из вышеперечисленных специалистов являлись членами Ученого Совета ВНИИСИМСа. В 60–70-е годы институт в г. Александрове посетили академики АН СССР М. В. Келдыш, П. А. Ребиндер, В. И. Смирнов, А. М. Прохоров, П. А. Черенков, А. П. Виноградов, Н. В. Белов, А. В. Шубников, Б. К. Вайнштейн, Ю. А. Осипьян, Н. М. Жаворонков, А. В. Сидоренко, Н. П. Юшкин, а также ряд академиков республиканских Академий страны.

Следует отметить, что на ранних этапах разработки метода гидротермального выращивания кварца положительных результатов в СССР и США в первую очередь добивались ученые, имевшие опыт выращивания водно-растворимых кристаллов при атмосферном давлении. С этих позиций решение Г. М. Сафронова назначить руководителем лаборатории гидротермального синтеза не имевшего ученой степени А. А. Штернберга (в этот период там работал старшим научным сотрудником кандидат физ.-мат. наук

Б. У. Борщевский), который ранее выращивал водно-растворимые кристаллы, имело принципиальное значение, обеспечившее успешное решение поставленной задачи.

Существенную роль в развитии отечественной промышленности синтетического кварца сыграл фактор форсированного крупномасштабного освоения результатов поисково-экспериментальных исследований. Внедрение в промышленность техпроцесса синтеза пьезокварца, разработанного для 4-кубовых автоклавов отечественного производства, позволило СССР в начале 60-х годов не только опередить ряд высокоразвитых капиталистических стран по объему производства пьезокварца, но и создало благоприятные условия для осуществления новых разработок по синтезу технических и окрашенных разновидностей кварцевых кристаллов.

Проведению исследований по синтезу кварца в конце 50-х — начале 60-х годов активно содействовало руководство института, сконцентрировавшее усилия различных структурных подразделений организации на решении одной основной задачи. Значительные силы и средства выделялись на проектирование, изготовление и ввод в действие разнотипного автоклавного оборудования, в том числе установок с коррозионно-защитными футеровками из различных материалов, включая платину. В результате научным сотрудникам института были созданы широкие возможности проведения экспериментов по гидротермальному синтезу кварца и других минералов. В указанный период времени специалистами отделов гидротермального синтеза и физических исследований на основании детального изучения морфологии, реальной структуры и ростовых дефектов кристаллов, выращенных в программируемых режимах, были получены наиболее значительные в научном и практическом плане результаты, определившие направления дальнейших разработок по выращиванию кристаллов кварца в России на ближайшие 20—30 лет.

К их числу можно отнести:

1) выявление в кристаллах кварца ростовых дислокаций с помощью оригинальных методик гидротермального травления кварца в гидротермальных щелочных растворах и термодекорирования препаратов из кристаллов, выращенных в специально подобранных режимах. На основании этих данных было впервые установлено происхождение «голубых лучей» в природных кварцевых кристаллах, а также предложен механизм формирования бездислокационных областей в кварце во время роста кристаллов [17]. В дальнейшем эти результаты были подтверждены исследованиями кварца с помощью метода рентгеновской топографии, разработанного в Анг-

лии доктором Я. Лангом и освоенном во ВНИИСИМСе Л. Т. Литвин при содействии В. Ф. Миускова [18–20];

2) выявление в синтетическом кварце неструктурной примеси, отрицательно влияющей на радиофизические и оптические свойства кристаллов и определение с помощью метода термодекорирования основных факторов, контролирующих интенсивность захвата этой примеси растущим кристаллом (ориентация затравки, скорость роста, температура кристаллизации, наличие в растворе литийсодержащих соединений), что позволило оптимизировать параметры выращивания кварца на разнотипном автоклавном оборудовании и увеличить производительность техпроцесса [12, 21];

3) выявление в синтетическом кварце центров окраски, ассоциирующих с примесями внедрения и замещения, а также эффекта аномального плеохроизма дымчатой окраски [22] и температурной зависимости его интенсивности [23]. Теоретическое обоснование причин проявления аномального плеохроизма и различий его интенсивности в пирамидах роста формообразующих граней синтетических кристаллов кварца;

4) выращивание первых образцов окрашенного кварца (аметист, зеленые, коричневые, голубые, цитриновые и опаловидные кристаллы) [24];

5) выращивание на горизонтально ориентированных, экранированных по верхней плоскости, затравках блоковых (практически монопирамидальных кристаллов кварца, не содержащих твердых макро– и микроскопических минеральных включений;

6) выращивание кристаллов кварца с пониженной концентрацией потенциальных центров дымчатой окраски при ведении перекристаллизации в литийсодержащих растворах, а также при использовании в качестве шихтового материала синтетического кварца, выращенного на затравках базисной ориентации [25];

7) выращивание кристаллов с пониженной плотностью ростовых дислокаций за счет последовательного 90–градусного поворота фронта роста для уменьшения количества дислокаций, имеющих выходы на поверхность кристалла (использование затравок Z–ориентации, полученных из пирамиды роста $<+X>$, или затравок X–ориентации, выпиленных из Z–кристаллов;

8) проведение электроочистки кварца от примесей щелочных ионов, попадающих в растущие кристаллы из кристаллизационной среды [26];

9) определение условий морфологически стабильного «беспрокольного» роста кварца на Z–затравках, а также поверхностях «косых срезов» под r– и R–грани относительно базисной плоскости на угол до 20° (рост кристаллов без дефектов «crevasses»);

10) стыковка и сращивание затравочных фронтов с последующим изучением однородности монокристального слоя нарастающего над «швом» стыковки в <Z> и <+X> секторах роста;

11) разработка и исследование эффективности систем термостатирования 500–литрового автоклава, на котором начинали выращивать оптический кварц, для подавления дестабилизирующего воздействия внешних температурных полей на термобарические параметры процесса роста кристаллов;

12) исследование диффузии водорода в кварц в высокотемпературных кислых гидротермальных средах, вызывающей разрушение потенциальных центров дымчатой окраски и, соответственно, повышение оптической радиационной стойкости кристаллов [27].

Хорошо известно, что практически все отечественные и зарубежные кварцпроизводящие заводы постоянно испытывают потребность восполнения фонда крупноразмерных затравочных кристаллов правого знака вращения плоскости поляризации, из которых выпиливают формованные (прямоугольные) товарные затравки ZY–ориентации или Y–стержневые затравки. На опытный завод ВНИИСИМСа специалистами отдела гидротермального синтеза неоднократно передавались крупные бездефектные затравочные пластины ZY–, ZX–, XY– и XZ–ориентации для организации расширенного воспроизводства затравочного кристаллосырья. Наряду с этим разрабатывались технологические инструкции и рекомендации, регламентирующие порядок ведения работ с уникальным затравочным фондом, паспортизацию затравок и выращенных на них (в основном под экранами) кристаллов. Такие затравки вырезали из уникальных по качеству и размерам природных кристаллов месторождений Бразилии и Урала. Первые бразильские кристаллы были куплены по решению директора института В. П. Бутузова за счет средств, выделенных на проведение научно–исследовательских работ по выращиванию оптического кварца. В дальнейшем работы по предварительному отбору, приобретению, оценке качества и распиловке природного кристаллосырья на затравки постоянно курировал новый директор института А. А. Шапошников, усилиями которого во ВНИИСИМСе не только был создан значительный по объему фонд уникальных по размерам (Y = 400–460 мм) малодислокационных (со средним значением плотности 5–50 шт/см^2) природных затравок Z– и X–ориентации, но и сосредоточено во ВНИИСИМСе все имеющееся в стране природное пьезооптическое кристаллосырье, зарезервированное ранее на складах государственного оптического института им. С. И. Вавилова и ряде других организаций. Непосредственно переработкой природных кристаллов на затравки на протяжении многих лет систематически зани-

мались специалисты отдела гидротермального синтеза В. Е. Хаджи и Л. А. Гордиенко. Они выполняли предварительную и детальную оценку качества кристаллов, разработку технических заданий на все виды обработки, ориентировку кристаллографических осей, определение энантиоморфизма, а также контроль за ходом работ по изготовлению затравочных блоков, распиловкой их на затравки, разращиванием и паспортизацией уникальных затравок и кристаллов. Таким путем была решена проблема обеспечения завода ВНИИСИМСа затравками для синтеза высококачественного разносортного пьезооптического кварца, что создало благоприятные условия для развития экспорта. В последние годы в связи с появлением спроса на кристаллы пьезокварца с нормируемой плотностью ростовых дислокаций работы по сертификации качества затравок и кристаллов по показателю плотности дислокаций были продолжены в отделе в специально созданной лаборатории Ф. А. Белименко и Л. И. Поткиным. Одновременно была усовершенствована методика гидротермального травления кварца для определения концентрации и распределения ростовых дислокаций по ямкам травления на $Z-$ и $X-$ поверхностях кристаллов, что позволило вести при необходимости сплошной неразрушающий контроль качества всех кристаллов, выращенных в одном цикле, по показателю плотности дислокаций. Была также установлена корреляция между плотностью дислокаций и количеством каналов, образующихся при травлении кварца в горячих насыщенных растворах бифторида аммония, что иногда требовалось для подбора затравок, используемых для синтеза пьезокварца, проходившего сертификацию по стандарту Международной электротехнической комиссии (МЭК).

Специалисты ВНИИСИМСа не только осуществляли разработку техпроцессов выращивания кварца и разнотипного автоклавного оборудования гидротермального синтеза, но и активно содействовали внедрению полученных результатов на ряде крупных заводов по выращиванию кварца, построенных в России, и в первую очередь на Южноуральском заводе КН–2 (переименованном позже в «Кристалл»), директором и главным инженером которого с момента организации длительное время работали сотрудники Александровского завода К. Ф. Кашкуров и А. В. Симонов. Многие инженерно–технические и научные сотрудники института консультировали работников завода «Кристалл» в Александрове и Южноуральске, а также периодически оказывали им помощь в подготовке к защите диссертационных работ. Значительная помощь институтом оказывалась при проектировании и вводе в эксплуатацию промышленного цеха гидротермального синтеза кварца на заводе особо

чистого кварцевого стекла в городе Гусь-Хрустальный Владимирской области.

Научно-техническая и производственная деятельность сотрудников ВНИИСИМСа в области синтеза кварца и других минералов неоднократно получала высокую правительственную оценку. В 1965 году 6 специалистов института были удостоены звания лауреатов Ленинской Премии, которая была присуждена также и двум вышеупомянутым руководителям Южноуральского завода. В 1971 году институт получил орден Трудового Красного Знамени, а многие его работники были награждены орденами и медалями. В 1979 году за разработку и промышленное освоение техпроцессов синтеза и облагораживания камнесамоцветного минерального сырья 8 работников ВНИИСИМСа, а также заведующий лабораторией института общей и неорганической химии АН СССР Г. М. Сафронов получили Государственную Премию СССР.

Большой научно-технологический задел, созданный работниками ВНИИСИМСа за 40-летний период напряженной трудовой деятельности, позволил коллективу в сложных условиях формирования рыночной экономики не только продолжить экспериментальные работы, но и вести реализацию технического и окрашенного кварца в Европе, США, а также ряде развитых стран восточной Азии.

Создание новых промышленных предприятий по выращиванию кристаллов кварца в России

Строительство первого серийного завода по гидротермальному синтезу кварца для радиоэлектронной промышленности было начато в 1961 году в городе Южноуральске Челябинской области, как уже отмечалось, в соответствии с постановлением Совета Министров СССР, предусматривающим развитие пьезокварцевой сырьевой базы страны на основе разработанного во ВНИИСИМСе и апробированного на опытном производстве технологического процесса. Строительная площадка для автоклавного и вспомогательного корпусов располагалась недалеко от достаточно мощной Южноуральской тепловой электростанции и была вынесена в промышленную зону за пределы городских жилых массивов. 4-кубовые автоклавы размещались в общем приямке вдоль стен цеха и после оборудования нагревателей, теплоизоляции на кирпичной кладке и металлических перекрытий для обслуживания затворных узлов вводились в эксплуатацию по мере их поступления на завод. Центральный проем автоклавного цеха первоначально оставался свободным, так как проектом предусматривалось использовать его для

перемещения и вывоза за пределы помещения автоклавного корпуса автоклавов, требующих капитального ремонта. Однако в процессе обслуживания автоклавного оборудования стало очевидным, что демонтажные работы с перемещением сосудов проводить не требовалось. Поэтому в центральной части цеха начали со временем устанавливать дополнительно автоклавы новых конструкций различного (60, 1500, 7000 л) объема, предназначенные для экспериментальных работ и производства товарной продукции. На Южноуральском заводе первый автоклав емкостью 4000 л был введен в эксплуатацию 29 октября 1962 года (рис. 3). Тем самым получил убедительное подтверждение научный прогноз академика А. Е. Ферсмана, который в 1926 году писал: «Через несколько десятков лет геологи не будут больше с опасностью для жизни взбираться на вершины Альп, Урала и Кавказа в погоне за кристаллами. Я уверен, что мы будем по телефону заказывать нужные куски кварца на государственном кварцевом заводе...» В связи с этим высказыванием выдающегося ученого следует отметить, что решающий вклад в разработку лабораторных и промышленных процессов выращивания пьезооптического и окрашенного кристаллического кварца в СССР был внесен преимущественно специалистами с геологическим профилем образования.

Завод КН–2 — кристаллонаращивающий – второй в СССР, (переименованный в 1965 году в «Кристалл») должен был производить кристаллы пьезокварца. Однако ввиду значительного увеличения спроса на предприятиях Минэлектронпрома СССР и ряда других министерств на высококачественные кварцевые стекла, использовавшиеся в полупроводниковой технике и производстве волоконной оптики, а также отсутствия в стране надежной природной сырьевой базы для выпуска прозрачных кварцевых стекол с 1964 года часть автоклавного парка завода «Кристалл» стала использоваться для выращивания кристаллов, которые предназначались для изготовления кварцевой крупки на заводах, выпускающих кварцевые стекла. При этом принципиальных изменений в уже освоенный техпроцесс пьезокварца вносить не потребовалось, за исключением некоторого увеличения скорости роста и температуры кристаллизации для удешевления продукции.

Формирование коллектива предприятия, начатое в 1963 году, продолжалось на протяжении нескольких лет. В результате на заводе выросли специалисты, способные успешно решать новые технические и технологические задачи, многие из которых защитили кандидатские диссертации.

В 1967 году на заводе «Кристалл» был создан участок по выпуску товаров народного потребления, для производства которых



Рис. 3. Промышленное автоклавное оборудование в одном из цехов Южно-уральского завода «Кристалл».

стали широко использоваться мелкие кристаллы кварца, выращенные на стандартизированных по ориентации, форме и размерам затравках. В 1971 году были предприняты первые попытки организации производства полуфабрикатов для пьезоизделий из кристаллов пьезокварца. В 1972 году было начато строительство нового автоклавного корпуса для автоклавного оборудования синтеза кварца для плавки, который удвоил производственные мощности предприятия. В 1978 на завод поступили «рулонированные» автоклавы объемом 6000 л, изготовленные на «Уралхиммаше». Для этих автоклавов потребовалось внести изменения в ранее отработанный техпроцесс, поскольку особенности конструкции сварных (из многослойных царг и цельнокованых фланцев) корпусов не позволяли использовать наружный обогрев при вводе установок в режим кристаллизации.

В 1984 году сотрудниками завода была успешно завершена разработка оборудования и технологии производства электроочищенного пьезокварца, спрос на который возрос в связи с внедрением новых методов производства пьезоэлементов. К числу новых технологических достижений коллектива завода «Кристалл» следует отнести разработку и внедрение в 1993 году технологии выращивания пьезокварца на *У*–стержневых затравках в автоклавах емкостью 4000 л. Можно также отметить, что на заводе было смонтировано и введено в эксплуатацию несколько 1500–литровых автоклавов, спроектированных во ВНИИСИМСе. На этом оборудовании по техпроцессам ВНИИСИМСа периодически осуществлялся синтез цитрина и аметиста. Оригинальных разработок по выращиванию окрашенного кварца на заводе «Кристалл» выполнено не было.

Реформирование экономики России, вызвавшее обвальное разрушение производства, отразилось и на работе завода «Кристалл», который с III квартала 1992 года начал функционировать в режиме сокращенной рабочей недели, а в сентябре резко сократил численность. Спад производства продукции продолжался и в 1993 году.

В 1994 году была проведена приватизация предприятия, что положительно отразилось на его деятельности. Резко увеличился объем экспорта продукции и стабилизировалось финансовое положение завода, который с октября 1994 года возглавил С. Н. Абдрафиков. В последнее время на заводе «Кристалл» внедрена прогрессивная штрипсовая распиловка кристаллов, а также система автоматического управления процессом выращивания кристаллов с использованием микропроцессорных контроллеров «Ремиконт–130». Автоклавное оборудование завода задействовано полностью. В акционировании завода «Кристалл» участвовали представители аме-

риканских компаний, осуществляющие синтез и электроочистку кварца.

Разработанная в отделе гидротермального синтеза ВНИИСИМСа технология выращивания оптически однородного кварца внедрялась на 4000-литровых автоклавах Александровского опытного завода. После проведения нескольких результативных циклов выращивания дирекцией института в 1969 году было принято решение о строительстве специализированного цеха по синтезу оптического кварца в Александрове, которое было одобрено руководством союзного Министерства геологии, поручившего проектирование цеха специалистам Гипрогеолстроя. В новом автоклавном корпусе ВНИИСИМСа планировалось установить 1500-литровые автоклавы. Заказ на изготовление нескольких десятков таких автоклавов был размещен на Ижорском заводе. В разработке проектного задания, а также строительной и технологической частей проекта цеха принимали участие В. Е. Хаджи (предложивший систему пассивного термостатирования цеха за счет размещения по его периметру помещений для вспомогательных служб) и Л. А. Гордиенко (переведенный в 1970 году в Гипрогеолстрой на должность руководителя группы и работавший в этой организации до 1971 года). Автоклавы размещались в четыре ряда в шахтах из тюбингов, между которыми располагались под полом горизонтальные бетонированные проемы для воздуховодов системы принудительного индивидуального термостатирования кессонов с автоклавами и электрокоммуникаций. В помещении автоклавного цеха предусматривалась также стабилизация температуры воздуха мощными кондиционерами, установленными в подвалах. Таким образом, трехступенчатая система термостатирования цеха создавала уникальные возможности для парирования внешних температурных воздействий на кристаллизационное оборудование. Автоклавный цех был укомплектован краном-балкой, который по своей грузоподъемности позволял устанавливать (и извлекать в случае необходимости) автоклавы в кессоны.

Расположенный на примыкающей к территории ВНИИСИМСа площадке новый автоклавный цех, включенный в структуру опытно-экспериментального завода под № 10, стал третьим крупным промышленный предприятием России по гидротермальному синтезу кристаллов кварца. С вводом в работу цеха № 10 ВНИИСИМСа значительно увеличил выпуск монокристаллов и полуфабрикатов пьезоизделий. В дальнейшем часть вспомогательных производственных площадей корпуса синтеза оптического кварца была выделена для размещения японского оборудования резонаторной линии. Основная часть продукции Южноуральского

завода использовалась на предприятиях Минрадиопрома СССР, выпускавших пьезоизделия и прозрачное кварцевое стекло. На территории Российской Федерации работало еще несколько заводов, которые производили разносортные кварцевые стекла из природного и синтетического кварца, а также тетрахлорида кремния. Дефицит приемлемого по качеству природного кварцевого кристаллосырья отечественных месторождений восполнялся за счет экспорта «ласки» (прозрачных обломков, полученных при обогащении монокристаллов пьезооптического кварца) из Бразилии. Несмотря на ввод в эксплуатацию на заводе «Кристалл» второго крупного цеха по синтезу кварца, где планировалось выращивать преимущественно кристаллы для плавки, заводы союзного министерства промышленности строительных материалов, базирующиеся в городе Гусь-Хрустальный Владимирской области, не обеспечивались в необходимом объеме кварцевым сырьем, дефицит которого возрос после постройки нового завода особо чистого кварцевого стекла. Положение с кварцевой сырьевой базой для плавки стекол осложнялось еще и тем, что в стране не был разработан эффективный техпроцесс обогащения жильного кварца, хотя на некоторых заводах создавались участки, где жильный кварц подвергался термообработке и промывке в кислотах, что позволяло получать кварцевую крупку с пониженной концентрацией примесей и выплавлять кварцевое стекло необходимого качества.

В связи с вышеизложенным, заводу особо чистого кварцевого стекла министерство выделило средства для строительства цеха по выращиванию кристаллов кварца для плавки стекол, в том числе валюту на оплату порядка семидесяти 4000-литровых автоклавов, которые были изготовлены по проекту ВНИИСИМСа в Японии. Автоклавы имели цельнокованые корпуса с верхними и нижними фланцевыми затворами с двухконусным обтюратором и внутренним диаметром 800 мм. Предельные эксплуатационные термобарические параметры сосудов составляли 7 МПа при 420°С. Автоклавы устанавливались на полу цеха в отдельных ячейках из асбоцементных плит с продольными полостями, которые перекрывались рифленым стальным листом, образующим общую площадку для обслуживания затворов всего равномерно размещенного в цехе автоклавного оборудования. Подобная компоновка автоклавного корпуса потребовала увеличить его высоту для обеспечения возможности размещения кран-балок и проведения работ по извлечению и установке термопарных карманов в автоклавы.

Во время проектирования цеха и проведения пуско-наладочных работ специалисты ВНИИСИМСа оказывали консультативную и материально-техническую помощь новому производству, где вско-

ре был освоен техпроцесс синтеза кварца для плавки стекол. Завод испытывал трудности в организации расширенного воспроизводства высококачественных затравочных кристаллов, внедрении прогрессивного штрипсового распиловочного оборудования и совершенствовании аппаратуры для управления параметрами техпроцесса. С подобными проблемами сталкивались практически все заводы по гидротермальному синтезу кварца, построенные в России. К сожалению, на заводе в Гусь-Хрустальном они не были полностью решены из-за спада производства в 90-х годах, что пагубно отразилось и на объемах выпуска продукции из кварцевых стекол. Большие производственные мощности нового цеха остались невостребованными в условиях реформирования экономики страны. Аналогичная ситуация сложилась и на заводе, построенном в городе Кузнецке Пензенской области, оснащенном рулонированными автоклавами, так и не пущенными в эксплуатацию.

Таким образом, в настоящее время в России работает лишь два завода по синтезу кварца из четырех, построенных в дореформенный период. Пуск в действие дополнительного (к Александровскому и Южноуральскому) автоклавного оборудования возможен лишь в случае развития отечественных отраслей радиоэлектронной и приборостроительной техники.

Заслуживает внимания еще одно направление работ по гидротермальному синтезу кварца для плавки стекол, получившее развитие в 80-е годы по инициативе сотрудников института общей и неорганической химии АН СССР и химического факультета Московского университета. В этих организациях в лабораторных условиях был синтезирован мелкокристаллический однородный по размерам кварц из аморфного диоксида кремния. Широко разрекламированная методика синтеза «кварцевой крупки» апробировалась на лабораторном и промышленном автоклавном оборудовании ВНИИСИМСа и Южноуральского завода «Кристалл». Продукты синтеза многократно испытывались на различных заводах, однако положительные результаты при плавке кварцевого стекла тигельным методом были получены только в Ленинградском научно-исследовательском институте кварцевого стекла В. З. Базуриным. Во ВНИИСИМСе для синтеза кварцевой крупки использовались автоклавы емкостью 24, 200 и 2500 л, оснащенные многосекционными контейнерами из стали Х18Н9Т. Кристаллизация велась при температуре порядка 400°С во флюидной среде, содержащей пары воды и аммиака при относительно низких (20—40 МПа) давлениях. Аморфный гранулированный (преимущественно пормализованный) кремнезем Ангарского химкомбината засыпался в многосекционный контейнер для повышения выхода кварцевой крупки.

Процесс кристаллизации характеризовался малой продолжительностью (до нескольких суток). После гидротермальной обработки основная масса кремнезема превращалась в дипирамидальные в основной массе одноразмерные кварцевые кристаллы, напоминающие по габитусу «Мармарошские диаманты», но содержащие многочисленные микроскопические поры, выполненные газовой фазой. При исследовании подобных кристаллов на растровом электронном микроскопе было установлено, что образование включений происходит из-за чрезвычайно высокой скорости роста граней ромбоэдров, при которой они теряют морфологическую устойчивость. Работы по синтезу кварцевой крупки были прекращены как бесперспективные из-за высокой стоимости Ангарского кремнезема (попытки применения аморфного кремнезема Череповецкого химкомбината дали отрицательные результаты из-за наличия примесного фтора в этом материале), проблем с эксплуатацией промышленного автоклавного оборудования в высокотемпературных режимах с токсичными компонентами в кристаллизационной среде, а также наличия газовых включений в синтетической крупке, затрудняющих производство кварцевых стекол в промышленных условиях.

Промышленный синтез кварца в зарубежных странах

В середине 50-х годов лабораторные экспериментальные исследования по выращиванию кварца в гидротермальных условиях методом температурного перепада, интенсивно проводившиеся в ряде высокоразвитых стран с рыночной экономикой, завершились созданием в США и Японии промышленных предприятий по синтезу пьезокварца. В дальнейшем заводы по выращиванию кварца были построены в Китае, Бразилии, Венесуэле, Южной Корее и Болгарии. Поступали сведения о производстве кварца и в ряде других стран. По некоторым оценкам [28], в 1994 году уровень мирового производства синтетического кварца достигал 2500–3000 т в год (в Японии 1600 т; США 600 т; Китае 350 т; Южной Корее 50 т; Венесуэле, Бразилии и Мадагаскаре 400 т). С учетом кристаллов, выращиваемых на заводах России, годовой объем производства синтетического кварца в мире в указанное выше время мог превысить 3500 т.

Наиболее крупные производители кварца (Япония, Россия и США) самостоятельно решали проблемы, связанные с разработкой промышленных техпроцессов выращивания кристаллов и конструированием автоклавного оборудования. Во многих других странах заводы по синтезу кварца были построены американской компанией «National Forge», имеющей значительный опыт по конструк-

ированию и производству сосудов высокого давления для других отраслей техники на двух предприятиях этой фирмы, которые расположены в Андовере, штат Миннесота, и в Бельгии в Синт–Никласе. С 1972 г. европейское отделение компании начало выполнять заказы на комплексную поставку систем для выращивания пьезокварца: автоклавов, нагревателей, теплоизоляции, а также систем контроля, управления и сигнализации. Первое такое предприятие было построено и введено и действие в Бельгии в 1975 году. По аналогичным контрактам фирма «National Forge Europe» построила еще ряд заводов по синтезу кварца в различных странах четырех континентов, причем в некоторых случаях первоначально созданные производственные мощности заводов были значительно увеличены за счет ввода в действие дополнительного оборудования. В Западной Европе первая установка по гидротермальному синтезу кварца была пущена в эксплуатацию в Англии фирмой STS/ITT в 1962 году. Компания «National Forge» предлагала для реализации две модификации техпроцесса синтеза кварца, отличающиеся составом раствора, давлением, производительностью и, соответственно, конструкцией автоклавов. Более высокие (до 0.8–0.9 мм/сут на *Z*–затравках) скорости роста при температуре в камере кристаллизации, несколько превышающей 350°С, достигались в растворе гидроокиси натрия при давлении 200 МПа. Во втором варианте для выращивания кристаллов кварца рекомендовалось применять раствор карбоната натрия при давлениях 80–120 МПа, что требовало снижения скорости роста, но удешевляло оборудование синтеза. Представители компании отмечали, что дополнительные расходы компенсировались высокой производительностью и эксплуатационными преимуществами (из–за отсутствия спонтанной кристаллизации кварца на стенках камеры роста автоклава и затравочных контейнерах) при работе с растворами гидроокиси натрия при высоких давлениях. Тем не менее, предельные объемы автоклавов на 200 МПа, производимых компанией «National Forge», не превышали 500 л при внутреннем диаметре 350–400 мм. Небольшие внутренние диаметры автоклавов не позволяли эффективно использовать это оборудование для выращивания малодислокационных кристаллов на экранированных горизонтально расположенных затравках. Впрочем, подобные задачи и не предусматривались компанией при конструировании автоклавов.

Американскими специалистами использовались наружные электронагреватели в виде бандажей, которые устанавливались на корпусе автоклава таким образом, чтобы электроэнергия равномерно распределялась по трем фазам и при этом внутри сосуда в условиях интенсивного конвективного массообмена создавались темпера-

турные поля, обеспечивающие равномерное нарастание всех затравок.

Автоклавы компании «National Forge» имели цельнокованые корпуса с удлинением порядка 18 (длиной до 10 м), «глухим днищем» и модифицированным затвором Бриджмена. Теплоизоляция камер растворения и кристаллизации автоклава делалась различной, причем принимались меры для сведения к минимуму тепловых потерь на дне автоклава за счет установки дополнительных изоляционных элементов. Для быстрого охлаждения всего автоклава после завершения ростового цикла предусматривались вентиляторы. Температурный контроль проводился с помощью внутренней двухзонной хромель–алюмелевой термопары, спаи которой размещались в центральной части зон роста и растворения. Температура в каждой зоне регулировалась по индивидуальному контуру при помощи пропорционального интегрального регулятора и регулятора по производной, соединенных с микропроцессором. По мнению разработчиков системы управления температурным режимом автоклава, соответствующая установка пропорциональных интегральных и производных параметров должна была обеспечить устойчивый апериодический контроль режима на протяжении всего ростового цикла. Тем не менее, предусматривался и другой способ регулировки температуры во время разогрева установки и в период выращивания. Рабочий цикл обычно выполнялся автоматически, однако предусматривалось и ручное управление режимными параметрами. На пульте устанавливалась также сигнальная система, способная дифференцировать два вида аварийных ситуаций. Для управления, текущего контроля и регистрации параметров использовались один (фронтальный управляющий системами, находящимися на различных этапах цикла) или два (дополнительный центральный координирующий, соединенный с одним или рядом фронтальных) компьютера. Координирующий компьютер передавал информацию на печатающее устройство и графопостроитель.

Несмотря на достаточно высокий технический уровень оборудования пультовых систем на заводах синтеза пьезокварца, построенных компанией «National Forge», и программирование температурного перепада для стабилизации скорости роста во времени при исследовании внутренней морфологии кристаллов, выращенных на этих предприятиях (в США, Болгарии и Южной Корее), нами было выявлено зонально неоднородное распределение структурных и неструктурных примесей в различных секторах роста (в том числе и в <Z>–секторе). Тем не менее, кристаллы с такими неоднородностями находили применение в радиоэлектронной технике. На стадии организации промышленных предприятий по синте-

зу кварца в разных странах существовали различные мнения относительно оптимального размера кристаллизационных установок. В то время как заводы России и Японии оснащались крупногабаритными автоклавами, в США наиболее приемлемыми считались сосуды с внутренним диаметром 330 мм и длиной 4 м. Максимальная производительность автоклава такого размера составляла 220 кг за цикл длительностью 27 суток при выращивании кристаллов толщиной 22 мм по оси Z, имеющих коэффициент Q не менее 1.8 млн. При таком же размере кристаллов, но коэффициенте Q, равном 3 млн., годовая производительность автоклава снижалась до величины 1800 кг [25]. Специалисты компании «National Forge Europe», отмечая преимущество больших автоклавов, обеспечивающих, по их мнению, низкую удельную (кг/л) себестоимость продукции по целому ряду причин (более быстрый нагрев и охлаждение, большая гибкость при переходе от одного вида продукции к другому, более легкое и быстрое обслуживание затворных узлов, а также упрощение операций зарядки и разгрузки автоклавов), отдавали предпочтение малоразмерным сосудам (сведения о технических и технологических разработках «National Forge» были получены на семинаре, проведенном специалистами этой компании в рекламных целях в Москве в конце 80-х годов). Однако при сравнении технико-экономических показателей автоклавов больших и малых размеров следует принимать во внимание также уровень удельных энергозатрат, влияющий на себестоимость продукции. При таких сопоставлениях следует учитывать и ряд других факторов, оказывающих влияние на производительность оборудования синтеза и качество кристаллов. Как правило, удельные энергозатраты снижаются с увеличением объема автоклавов, особенно в случае использования внутреннего электрообогрева. В качестве примеров, характеризующих влияние размеров автоклавов на их энергоемкость, приведем усредненные данные для оборудования ВНИИСИМСа, где минимальные энергозатраты (6 и 9 Вт/л) были зафиксированы соответственно на автоклавах емкостью 12 000 и 4000 л с внутренним электрообогревом. Автоклавы объемом 1500 л расходовали порядка 25 Вт/л, в то время как лабораторные 4-литровые сосуды с наружным электрообогревом потребляли не менее 120 Вт/л. Примерно такая же энергоемкость и у 500-литровых автоклавов компании «National Forge», используемых фирмой ABC для выращивания пьезокварца в Южнокорейском городе Ансан. Высокие энергозатраты способствуют интенсификации конвективного массообмена, что позволяет вести кристаллизацию при достаточно высокой ($\geqslant 350^{\circ}$C) температуре на затравки Z-среза со скоростью до 0.8 мм/сут. При этом в кристаллах толщиной до 23 мм по оси Z не

возникают дефекты («проколы»), вызванные морфологически неустойчивым ростом плоскости (0001). Следует учитывать, что усиление конвекции может приводить и к отрицательным последствиям. При интенсивной циркуляции гидротермального раствора конвекционные потоки переносят в зону кристаллизации большое количество нерастворимых твердых частиц микроскопического размера, которые врастают в кристаллы. Они попадают в раствор при спонтанном зародышеобразовании кварца, акмита, волластонита, эмелеусита и других минералов, за счет растворения шихтового кремнезема и вскрытия многофазовых включений с нерастворимыми минералами—«узниками», а также при растворении силикатной («тяжелой») фазы на дне автоклава, аккумулирующей различные осадки, загрязняющие кристаллизационную среду. С увеличением интенсивности конвекции в зону кристаллизации начинают поступать все более крупные частицы, что, в конечном счете, приводит к появлению твердых включений в кристаллах, выращенных на экранированных затравках. Поэтому во ВНИИСИМСе выращивание оптически однородных кристаллов кварца, не содержащих твердых включений, всегда проводилось при весьма низких перепадах температуры, что ограничивало интенсивность конвекции и снижало производительность оборудования.

Американские и европейские подразделения компании «National Forge», способствовавшие развитию промышленного синтеза пьезокварца во многих странах, использовали технологический опыт и результаты исследований, проводившихся в Великобритании и США на протяжении 15 лет. Наиболее существенный творческий вклад в разработку метода температурного перепада и изучение кинетики кристаллизации кварца внесли К. С. Браун, Р. К. Келл, Л. А. Томас, Н. и В. А. Вустеры, А. К. Уолкер, Е. Бьюхлер, Ч. Б. Сойер, Р. А. Лодиз, Ж. В. Нильсен и многие другие ученые [7, 29—31]. Экспериментальные и теоретические данные, полученные этими специалистами, использовались во многих странах при разработке лабораторных методов выращивания пьезокварца и некоторых других кристаллов в гидротермальных условиях. Достаточно полно результаты исследований по синтезу кристаллов в США описаны в книгах Р. А. Лодиза, одна из которых была издана в СССР [32].

В Японии экспериментальные исследования по гидротермальному синтезу кварца были начаты в 1953 году в университете Яманаси. Для выращивания кристаллов применялись малоразмерные автоклавы с внутренним диаметром 35 мм и длиной порядка 50 см. Температурные и конвекционные поля внутри таких автоклавов исследовались методами моделирования. Один из участников этих

Таблица 1

Технические данные автоклавов	1959	1963	1965	1973	1984
Конструкция затвора	фланцевый	модифицированный Бриджмена		Gray–Loc (хомутовый)	
Внутренний диаметр, мм	120	180	300	400	650
Глубина, м	2	3	5	8	14
Объем, л	22	76	353	1005	4650
Производительность, кг за цикл	7	25	120	450	3000

По имеющимся сведениям в 90–е годы в Японии изготавливались автоклавы емкостью до 9000 л.

работ доктор Садао Таки отмечал, что во многом успехи в области гидротермальной кристаллизации определяются техническим уровнем используемого оборудования синтеза и, прежде всего, надежностью и удобствами эксплуатации затворных устройств автоклавов [33].

В 1960 году на базе результатов исследований, проведенных в указанном университете фирмой Тойком (Toyo Communication Equipment Co, Ltd), было организовано промышленное производство синтетических кристаллов кварца. Опытно–промышленный выпуск пьезокварца в Японии был начат в 1959 году в 22–литровых автоклавах с внутренним диаметром 120 мм, глубиной 2 м. В последующие годы объемы автоклавного оборудования промышленного синтеза кварца в Японии постоянно возрастали, что иллюстрирует табл. 1, приведенная в упомянутой работе С. Таки.

Необходимо отметить надежность и легкость в обслуживании, разработанного в Японии затвора «хомутового» типа, а также высокую удельную производительность промышленного автоклавного оборудования, что достигалось не только за счет оптимизации термобарических параметров техпроцесса и ведения перекристаллизации при интенсивном массообмене (автоклавы имели большие значения отношения длин корпусов к их внутренним диаметрам), но и благодаря рациональному использованию внутреннего пространства сосудов (применение стандартизированных по размерам затравок и прогресиивных конструкций внутренней оснастки).

Успехи в области конструирования и изготовления крупноразмерного автоклавного оборудования позволили 10 японским ком-

паниям превысить к началу 90–х годов половину уровня мирового производства кристаллов пьезокварца. Интенсивное развитие промышленности синтетического кварца в Японии привело к резкому увеличению объема производства пьезоизделий. Так, если в 1980 году суммарное количество кварцевых резонаторов и фильтров, произведенных в Японии, составило 390 миллионов штук, то уже в 1990 году оно достигло 2.13 миллиарда. Это стимулировало быстрый рост ряда новых отраслей современной бытовой (таймеры, видеомагнитофоны, калькуляторы, пейджеры, часы различного назначения, дисковые плееры, кабельное телевидение, радиоконтрольное оборудование, микрофоны, микрокомпьютеры, телевизионные игровые приставки, телефоны, кассовые аппараты, копировальная аппаратура, цветные телевизоры, ретрансляторы и пр.) и специальной промышленной (радиокоммуникационное оборудование, кабельное коммуникационное оборудование, электронное оборудование, факсы, измерительные и охранные системы) техники, что обеспечило интенсивное развитие японской экономики. Следует отметить, что японские компании–производители пьезокварца не ограничивались лишь выпуском кристаллов, а создавали также предприятия по изготовлению пьезоизделий или аппаратуры для выпуска резонаторов и фильтров. Японские резонаторные линии, предназначенные для массового производства пьезоизделий (например часовых резонаторов), характеризовал высокий уровень автоматизации и контроля заданных технических параметров продукции.

Созданию мощной промышленности синтеза пьезокварца в Японии способствовало не только оптимальное решение проблемы серийного выпуска высокопроизводительного оборудования, но и тщательная отработка всех операций технологического процесса, основанная на результатах исследований структурного совершенства, примесного состава и физико–технических характеристик продуктов синтеза, а также традиционной для японских производителей продукции высокой производственной культуре, особенно на стадиях подготовки исходных материалов и полуфабрикатов (автор главы знакомился с проведением работ по синтезу, сертификации и переработке пьезокварца на заводах Японии – компания Токио Демпа; США – компания Пир–Хоффман; Южной Кореи – компания АВС, а также всех действующих предприятий России). Следует отметить, что в Японии в период разработки лабораторной технологии выращивания кварца для изучения кристаллов и определения оптимальных условий выращивания широко применялись практически те же методы (селективное травление, гамма– и термодекорирование, рентгентопография) выявления различных де-

фектов синтетического кварца, которые разрабатывали и применяли специалисты ВНИИСИМСа. В исследования закономерностей роста, морфологии и реальной структуры кристаллического кварца большой вклад внесли многие японские ученые, в числе которых, в первую очередь, необходимо отметить Садао Таки, Хидео Ивасаки, Фумико Ивасаки, Масахиро Носаку, К. Нагаи, Г. Асахару и многих других специалистов.

Благодаря их усилиям в Японии были разработаны методы выращивания высококачественного (класса А, В и С по градации Q–фактора Международной электротехнической комиссии) пьезокварца, а также оптически однородного и окрашенного (цитрина и аметиста) кварца [34—38].

В Японии на различных предприятиях промышленное автоклавное оборудование устанавливалось обычно на уровне нулевого цикла в цехах с облегченной конструкцией стен и перекрытий, имеющих значительную высоту, необходимую для размещения площадок, на которых проводятся работы по перезарядке автоклавов. Для снижения тепловыделений в помещение цеха, где размещаются также и другие службы обеспечения технологического цикла, камеры растворения всех автоклавов изолированы в автономных ячейках, над которыми смонтировала площадка первого уровня, с которой осуществляется регулирование теплоотвода из зоны кристаллизации каждого автоклава. На заводе фирмы «Токио Демпа», где работают с автоклавами объемом порядка 1000 л, для этих целей используются стесанные на клин керамические заглушки цилиндрической формы, которые перекрывают (или открывают в необходимой мере) круглые отверстия, размещенные ярусами по периметру теплоизоляции ростовой камеры с шагом 90°.

В заключение необходимо отметить, что как в России, так и в ряде других стран интенсивное развитие промышленного производства кварца обычно сопровождалось значительным сокращением ассигнований на экспериментальные исследования процессов гидротермальной кристаллизации кварца, а также на выращивание уникальных по размеру и качеству кристаллов. В связи с этим до настоящего времени не решена полностью проблема воспроизводства высококачественного затравочного кристаллосырья, что в перспективе ставит эту отрасль техники в зависимость от природной сырьевой базы крупноразмерного монокристального кварца.

УДК 549.07+549.514.51

Глава 2
ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И ТЕХПРОЦЕССЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО И ОКРАШЕННОГО КВАРЦА

В. Е. Хаджи, Л. А. Гордиенко, Б. А. Дороговин, Л. И. Цинобер, Ф. А. Белименко, И. Б. Евсеева

Некоторые особенности внешней и внутренней морфологии синтетических и природных кристаллов кварца

Изучению внешней и внутренней морфологии кристаллов кварца посвящено значительное количество работ, большая часть которых относится к случаям природного кристаллообразования. Это объясняется в первую очередь тем, что кварц является широко распространенным породообразующим минералом и довольно часто образует крупные хорошо ограненные кристаллы, друзовые сростки которых украшают стенды минералогических музеев стран различных континентов. В некоторых случаях (на месторождениях Украины, Бразилии и Урала) были обнаружены кварцевые кристаллы весом в сотни и тысячи кг. Помимо этого, на протяжении нескольких десятилетий природные кристаллы кварца широко использовались в радиоэлектронной технике и оптическом приборостроении, что обусловило интенсивное изучение и разработку гидротермальных и пегматитовых кварцевых месторождений. После того как был разработан метод гидротермального синтеза кварца, появились дополнительные возможности изучения структурно-морфологических особенностей кристаллов α-кварца в связи с физико-химическими условиями их роста. Частично результаты этих исследований публиковались нами ранее в периодических изданиях и различных сборниках, в частности в первом томе сборника «Синтез минералов» [39]. Следует заметить, что данные по синтезу технических и окрашенных разновидностей кристаллического кварца не могли использоваться в полной мере для оценки закономерностей образования природных кристаллов этого минерала по многим причинам, основными из которых явились:

1) сравнительно низкие (а в ряде случаев и нулевые значения) скорости роста формообразующих граней в условиях синтеза, что требовало для моделирования природных процессов хрусталеобразования проведения чрезвычайно длительных ростовых циклов;

2) технические трудности в разработке лабораторного автоклавного оборудования, имеющего объем, достаточный для проведения

экспериментов по управляемым и надежно контролируемым процессам кристаллизации на затравку, особенно при высоких термобарических параметрах, когда значительно возрастала опасность разрушения аппаратуры из-за коррозии и пластической деформации металла;

3) сосредоточение усилий специалистов по выращиванию кварца на решении технологических сугубо прикладных задач по оптимизации условий синтеза различных видов технического и окрашенного кристаллосырья и недостаточное внимание с их стороны к исследованию морфологических особенностей и реальной структуры природного кварца;

4) специфика промышленных техпроцессов синтеза кварца, обусловленная производством кристаллов на пластинчатых и стержневых затравках преимущественно в краткосрочных ростовых циклах;

5) различие в составах, а также концентрациях и пересыщениях минералообразующих растворов в природной обстановке и в условиях синтеза кристаллов в автоклавах.

Поскольку до настоящего времени интерес к морфологическим особенностям кристаллов кварца проявляют как отечественные, так и зарубежные специалисты, привлекающие для изучения условий формирования кристаллов различного габитуса даже компьютерное моделирование [40], мы сочли целесообразным изложить дополнительно результаты наших экспериментальных исследований внешней и внутренней морфологии кварца, полученные ранее на базе автоклавного моделирования ростовых процессов, близких по своему характеру к условиям природной кристаллизации кварца.

Как уже отмечалось, кристаллы природного и синтетического кварца, подобно другим кристаллам, растущим в растворах, самограняются в процессе роста. Симметрия кварца (группа D_3) предопределяет образование на кристалле следующих простых форм: гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ m, двух основных ромбоэдров — большого (положительного) $\{10\bar{1}1\}$ R и малого отрицательного $\{01\bar{1}1\}$ r, неосновных — тупых и острых ромбоэдров $\{h0\bar{h}l\}$, пинакоида $\{0001\}$ Z, двух кристаллографически различных тригональных призм — положительной $\{1\bar{1}20\}$ $+X$ и отрицательной $\{11\bar{2}0\}$ $-X$, положительных и отрицательных тригональных дипирамид $\{\bar{h}\,\bar{h}\,k\,l\}$ $+S$ и $\{hh\bar{k}l\}$ $-S$ и тригональных трапецоэдров $\{hki\bar{l}\}$.

Габитус кристаллов кварца, образующихся на точечных затравках (кристаллизация высокотемпературной и низкотемпературной полиморфных модификаций кварца в природе, спонтанное образование кристаллов в автоклавах, спонтанная кристаллизация кварца из аморфного диоксида кремния во флюидной фазе, содержащей

пары аммиака), определяется отношением скоростей роста медленно растущих граней гексагональной призмы и ромбоэдров (в большинстве случаев – основных). Часто существенную роль в формировании габитуса кристаллов кварца гидротермальных месторождений играют грани острейших и тупых ромбоэдров, как и в случае выращивания r–кристаллов на затравках, удлиненных относительно оси Y. Иногда увеличение размеров природных кристаллов в сечении (0001) происходит за счет секторов роста граней острейших ромбоэдров, образующих эшелоны ступеней, которые формируют псевдопризматические поверхности.

Давно было замечено [41], что кристаллы друзового кварца, выросшие на стенках кварцевых гнезд, практически всегда характеризуются неравномерным развитием граней основных ромбоэдров, которое зависит от ориентации тройной оси симметрии каждого кристалла относительно вектора гравитации. Это связано с тем, что на верхние грани растущих кристаллов часто оседают мелкокристаллические парагенетические минералы (хлорит, серицит, карбонаты, а также кварц), которые вызывают появление двойниковых акцессорий, способствующих увеличению скорости роста R–граней. Аналогичные явления отмечены и при выращивании кварца в автоклавах, где на верхних гранях аккумулируются кристаллики акмита, эмелеусита, кварца, тухуалита, рибекита и фенаксита, в то время как обращенные вниз R–грани имеют зеркально гладкие поверхности и практически нулевые значения нормальной скорости роста. Поэтому при выращивании кварца на «точечных» затравках, имеющих горизонтальную ориентацию тройной оси симметрии, на головках кристаллов обычно развивается одна нижняя R–грань, и такие субиндивиды приобретают габитус типа «Дофинэ», встреченный на природном кварце.

Оригинальный эксперимент по выращиванию монокристалла кварца с несколькими головками дофинейского габитуса провел А. А. Штернберг. Для этого он использовал затравку ZX–среза размером порядка 10×3 см, экранированную металлической (Fe, Cu) фольгой с несколькими, расположенными в ряд вдоль оси X, круглыми отверстиями диаметром около 5 мм, через которые всегда прорастали головки с отчетливо выраженным дофинейским габитусом при вертикальном размещении экранированной затравки в автоклаве. В дальнейшем мы продолжили эти эксперименты и установили, что высота головок возрастает с увеличением диаметра отверстий в экране в основном за счет образования в начальный период кристаллизации <Z>–секторов, которые затем выклинивались гранями ромбоэдров, после чего скорость роста субиндивидов в направлении оси Z значительно снижалась. Однако, когда на го-

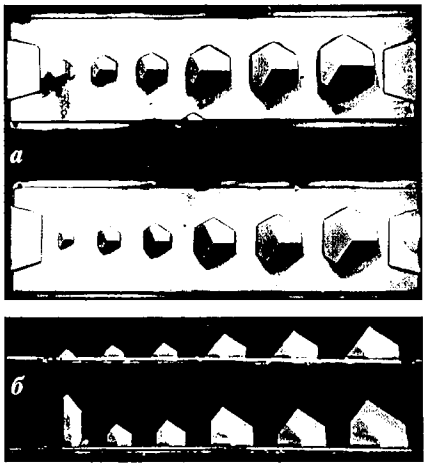


Рис. 4. Многоглавые монокристаллы кварца на частично экранированных *Z*–затравках:
а — равносимметричное развитие *R*–граней на всех головках при горизонтальном расположении затравки в автоклаве вниз отверстиями (на крайнем малом субиндивиде одной из затравок образовался дофинейский двойник, что привело к изменению положения ребер между гранями основных положительных ромбоэдров на головке сдвойникованного субиндивида);
б — вид затравок с проросшими через отверстия головками со стороны плоскости *ZY*.

ловках субиндивидов во время выращивания образовывались двойники, наблюдалось резкое увеличение их скорости роста. Такие образцы представлены на рис. 4, где видно, что на одной из двух экранированных затравок сдвойникованный по дофинейскому закону субиндивид, проросший через отверстие с диаметром 5 мм, достиг по оси *Z* размера наиболее крупной головки, которая выросла в отверстии диаметром 25 мм Для сравнения приведен снимок кристалла, который вырос на экранированной затравке, головки на которой не двойниковались. Обе затравки располагались в автоклаве горизонтально таким образом, что отверстия в экранах были обращены вниз. При сопоставлении размеров всех 6 выросших на каждой затравке головок, необходимо учитывать, что самые крупные из них образованы, как уже отмечалось, в основном материалом <*Z*>–секторов. Таким образом было экспериментально продемонстрировано, что в случаях образования кристаллов кварца на точечных затравках (когда нарастание происходит главным образом за счет граней ромбоэдров) ростовые двойники могут вызвать значительное увеличение скорости роста кварцевых субиндивидов в направлении оси *Z*. Очевидно, по этой причине возникают разноразмерные кристаллы одной генерации при друзовом росте в хрусталеносных полостях.

Опыты по выращиванию экранированных *Z*–затравок были в дальнейшем продолжены нами с использованием растворов карбоната калия с добавками азотнокислого лития или марганца. Эти эксперименты проводились с целью получения полисекториальных, образованных пирамидами *R*– и *r*–граней кристаллов, идентичных по своим структурно–морфологическим характеристикам

природным кристаллам аметиста. Первые образцы полисекториальных кристаллов аметиста на Z–затравках были выращены и исследованы в начале 70–х годов. После ионизирующего облучения этих кристаллов всегда возникали двухцветные (желтые цитриновые внутри и фиолетовые в наружном слое) головки, верхушки которых отпиливались и передавались для огранки. Для выращивания применялись достаточно крупные пластинчатые затравки, которые экранировались с двух сторон медной фольгой с многорядными круглыми отверстиями различного (от 10 до 20 мм) диаметра. При использовании экранов с отверстиями малого диаметра сокращался объем цитринового <Z>–сектора в каждой головке и, соответственно, увеличивалась область с аметистовой окраской. Однако при этом уменьшался и размер головок в сечении (0001). Появление цитриновой окраски в аметистовых головках считалось в указанный период времени отрицательным явлением, и поэтому вскоре полисекториальные кристаллы аметиста по предложению Е. М. Цыганова стали выращивать на объемных ромбоэдрических затравках, поверхности которых были образованы только одной простой формой $\{01\bar{1}1\}$. Этот способ выращивания аметиста также не нашел применения из–за большого расхода пьезокварца на затравочные ромбоэдры, трудоемкости процесса выпиливания затравок такой формы и нарастания дефектного трещиноватого кристаллического материала в зоне призматического пояса каждого кристалла. Секториально полихромные двухцветные аметист–цитриновые кварцы также не привлекли внимания ювелиров, и препараты из них длительное время демонстрировались нами в качестве оригинальных минералогических сувениров. Отдельные двухцветные кристаллы иногда выращивали в лабораторных и промышленных автоклавах (на контрольных ZX–затравках, у которых отношение размеров по осям X и Y составляло не менее 5, а размер затравки по оси Y не превышал 15–20 мм) одновременно с r–кристаллами аметиста. Такие образцы кварца были впервые описаны нами в сборнике «Минералогия и кристаллофизика ювелирных разновидностей кремнезема», изданном в 1979 году, где в Приложении IX представлена цветная фотография пластинки X–среза секториально полихромного двухцветного (с цитриновой и аметистовой окраской) кристалла [24]*. Секториально полихромные двухцветные

* Первое сообщение о выращивании двухцветных аметист–цитриновых кристаллов было сделано В. Е. Хаджи в мае 1975 года на Фёдоровской сессии в докладе на тему «О выращивании полихромных кристаллов кварца гидротермальным методом».

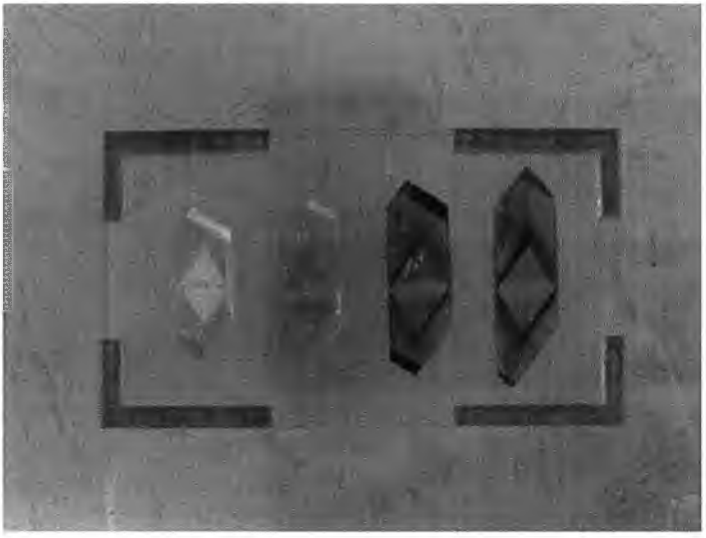
аметист–цитриновые кристаллы встречаются и в природе. Для них характерно секториальное распределение окраски, причем аметистовая окраска сосредоточена в R–секторах роста, в то время, как r–сектора одного и того же кристалла окрашены в желтый цитриновый цвет [42]. Участки с аметистовой окраской приобретали желтый цвет после прокаливания кристаллов при 400°С в течение 2 ч. В последнее время полихромный аметист–цитриновый кварц Бразильских месторождений стали использовать в производстве ювелирных украшений под названием аметрин.

Эффект секториальной полихромии в синтетическом кварце был обнаружен Л. И. Цинобером еще в конце 50–х годов при облучении зеленых и коричневых кристаллов, выращенных в растворах поташа. Именно в это время были получены первые двухцветные кристаллы (с фиолетовой окраской в секторах роста основных ромбоэдров и зеленой или коричневой — в Z–секторах), проведены их исследования и предложены термины зональная и секториальная полихромия в кварце [43].

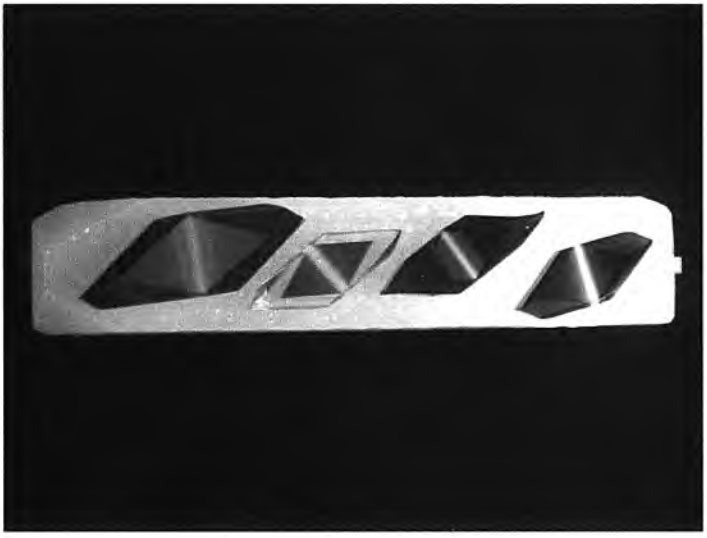
В настоящее время на основе полученных нами научных и практических результатов по разработке лабораторных методик и промышленных техпроцессов выращивания кристаллов аметиста и цитрина из щелочных растворов, в том числе и первых экспериментальных данных по синтезу аметрина, производство аметрина в коммерческих целях в автоклавах промышленных объемов стало вполне доступным, и стали появляться публикации с описанием синтетических аметринов [44] без ссылок на работы по выращиванию секториально полихромного кварца, проведенные нами задолго до того, как синтетическим аметрином заинтересовался В. С. Балицкий.

Практически одновременно с получением первых образцов синтетического аметрина нами были выращены зонально полихромные (с цитриновой внутренней и зеленой наружной областями) двухцветные Z–кристаллы, которые после ионизирующего облучения становились трехцветными. Было установлено, что появление зеленой окраски взамен желтой цитриновой происходило в тех случаях, когда в раствор вводилось малое количество добавки азотнокислого марганца или лития. На основе анализа экспериментальных данных по синтезу цитрина в растворах с различным содержанием окислителя Ю. А. Беляковой была предложена эмпирическая формула, позволяющая определять количество минерализатора для получения цитринового слоя заданной толщины.

Эксперименты по синтезу полихромного кварца в дальнейшем проводились лишь эпизодически для получения многоцветных коллекционных и сувенирных кристаллов с применением разно-



а)



б)

Рис. 5. Зонально и секториально полихромные кристаллы кварца, выращенные из растворов карбоната калия с добавками гематита и окислителей.

а) первые образцы аметрина, выращенные на экранированных затравках.

б) новые разновидности секториально и зонально полихромных кристаллов, выращенных в лабораторных условиях.

окрашенных затравок, на которых иногда для получения макрофрагментов многоглавого (трех- и шестигранных головок на одной затравке Z-среза) роста делались неглубокие пропилы, параллельные X-осям, или крепились экраны с отверстиями различной формы и просечками.

Совсем недавно на ZX-затравках из растворов поташа и смешанных растворов карбоната калия и натрия были выращены новые секториально полихромные разновидности кварца с желто-зеленой и зеленой окраской в $<Z>$- и фиолетовой в $<r, R>$-секторах роста. Эти разновидности цветного кварца пока не имеют названий, как и природных аналогов, однако не исключено, что кристаллы с зеленой и фиолетовой окраской будут со временем обнаружены на месторождениях аметиста. На рис. 5 представлены образцы синтетического аметрина и других секториально полихромных кристаллов, выращенных впервые в отделе гидротермального синтеза.

Идентичность многих структурно-морфологических признаков синтетических и природных аметистов свидетельствует о том, что в природной обстановке (по крайней мере на некоторых месторождениях Бразилии) аметист кристаллизовался преимущественно из щелочных растворов, содержащих ионы калия и трехвалентного железа. Однако имеются и существенные различия между синтетическими и природными аметринами, хотя мы не можем полностью исключить возможность захвата разновалентных ионов железа в неструктурные позиции псевдобазисных секторов регенерации кристаллов, отломанных от стенок жеод при тектонических подвижках. Следует заметить, что и синтетические R- и r-аметисты, приобретающие после облучения интенсивную фиолетовую окраску, до облучения после выращивания обычно имеют желтую окраску. Иногда в r-секторах появляется и зеленая окраска, связанная с примесными ионами железа, но после облучения такие кристаллы приобретают фиолетовую окраску небольшой интенсивности, в то время как в секторах роста острейшего (под r-грань) ромбоэдра адсорбируются двух- или трехвалентные ионы железа, но только в неструктурной форме, окрашивая эти области в зеленый или желтый цвет. В отличие от природных аметистов синтетические после прокаливания не переходят в цитрин. Природные аметисты после нагревания до 600°C обычно не мутнеют, что может свидетельствовать об относительно низких скоростях роста таких кристаллов. В некоторых случаях, как и в Z-кристаллах, выращенных из растворов с пониженным содержанием окислителя, в r-кристаллах адсорбируются в неструктурном виде вначале ионы трехвалентного железа (образуя при этом первично окрашенную внутреннюю цитри-



новую область), а в дальнейшем — двухвалентные ионы железа, что вызывает нарастание наружного зеленого слоя. Граница между желтым и зеленым слоями бывает резко выражена, но в зонально полихромных желто–зеленых $Z-$ и $r-$ кристаллах не образуется трещин, что еще раз свидетельствует о неструктурной форме включения железа. К одной из возможных причин образования секториально полихромного аметист–цитринового кварца в природе можно отнести различие в темпах формирования центров аметистовой окраски в секторах роста основных ромбоэдров при облучении кристаллов с чрезвычайно высокой концентрацией трехвалентных ионов железа в структурных позициях кристаллической решетки.

Рассмотрим еще один случай ускоренного роста кварцевых кристаллов в направлении оси Z, вызванный образованием ростовых двойников. При выращивании кварца из растворов NaOH при высоких пересыщениях и температуре свыше 400°C на стенках верхней части камеры кристаллизации обычно вырастают крупные игловидные кристаллы спонтанного зарождения, имеющие ромбовидное сечение в плоскости базиса. Отдельные кристаллы достигают длины 40 мм. На рентгентопограммах таких кристаллов в сечении ZY видно, что во время роста каждого кристаллического субиндивида с момента его зарождения происходит периодически–ритмичное двойникование R–граней, стимулирующее их быстрое нарастание (рис. 6). Как было установлено, дофинейские двойники всегда возникают в тех местах, где эти грани пересекает плоскость двойникования $(10\bar{1}0)$. Видимо поэтому все образовавшиеся таким образом «паразитные» кристаллы имеют на головке только четыре R–грани примерно одинаковой площади. По всей вероятности, появ-

Рис. 6. Рентгентопограмма ZX–сечения игловидного кварцевого кристалла спонтанного зарождения, иллюстрирующая ритмично–периодическое образование дофинейских двойниковых сателлитов на четырех R–гранях головки. × 5.

ление «попарно» сдвойникованных по дофинейскому закону субиндивидов происходит еще на стадии выделения микроскопических зародышей, которые в дальнейшем быстро увеличиваются в размерах. Такие же двойники образуются на спонтанных кристаллах при выращивании кварца в содовых растворах при температуре менее 350°С, но в этом случае скорость роста сдвойникованных субиндивидов в направлении оси Z понижается, и они приобретают короткопризматический облик.

При изучении природных кристаллов кварца Г. Г. Леммлейн установил, что на гранях положительных острых ромбоэдров возникают в основном бразильские двойники, а на гранях отрицательных ромбоэдров двойники Лейдольта часто в сочетании с бразильскими и дофинейскими [45]. Эти наблюдения подтверждаются и при выращивании кварца гидротермальным методом, причем в автоклавах двойникуются преимущественно грани R, r и $-X$. В секторах, образованных быстрорастущими кристаллографическими поверхностями Z и $+X$, ростовые двойники не образуются, за исключением случаев разращивания затравок с двойниками и морфологически неустойчивого развития фронта роста Z–граней, когда на поверхности (0001) возникают вицинальные пирамидки с фрагментами $+S-$ и R–граней, на которых обычно зарождаются двойники, врастающие в дальнейшем в Z–сектора в качестве «паразитных» пирамид [46]. В синтетическом кварце «паразитные» пирамиды, декорированные примесным алюминием, могут быть генетически связаны с механизмом регенерации протравленной поверхности затравки, а также характером нарастания граней Z, $+X$ и некоторых иррациональных плоскостей в случаях «вырождения» плоского фронта роста и появления морфологически неустойчивых поверхностей. В зависимости от условий роста «паразитные» пирамиды, образовавшиеся в призатравочном слое, либо быстро выклиниваются, либо распространяются в наросшем материале на протяжении всего ростового цикла, сохраняя постоянной площадь сечения в плоскости базиса (рис. 7).

Физико–химические условия роста кристаллов кварца в природной обстановке и автоклавах существенно различны. Эти различия касаются в первую очередь длительности ростовых циклов, стабильности термобарических параметров кристаллизации и пересыщения, концентрации минерализаторов в гидротермальных средах, а также роли конвекционных и концентрационных потоков, обеспечивающих массообмен в автоклавах и хрусталеносных полостях. Тем не менее, как в автоклавах, так и в природных кристаллизационных камерах и гнездах во всех случаях нарушения однородности растущих монокристаллов (двойникование, образо-

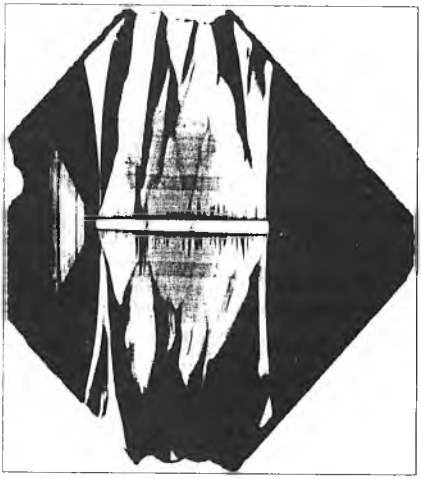


Рис. 7. Паразитные пирамиды в <*Z*>–секторе роста, декорированные структурной примесью алюминия, в сечении, параллельном *ZY*.

вание трещин и других дефектов при соприкосновении кристаллов с посторонними твердыми телами и соседними кристаллами) происходит увеличение скорости роста преимущественно медленно растущих граней. При этом на скорость роста различных граней кварца практически не оказывает влияния величина плотности ростовых и деформационных дислокаций. Увеличение скорости роста поврежденных граней в некоторых случаях может достигнуть столь значительных размеров, что они начинают вытесняться на кристалле другими гранями, имеющими обычно относительно высокую скорость роста. Это было экспериментально проиллюстрировано нами при доращивании природного ограненного кристалла у которого на двух противолежащих *R*– и *r*–гранях были просверлены глубокие каналы, после зарастания которых на вершине головки кристалла появилась грань базиса размером 10×4 мм. Как известно, на природных кристаллах быстрорастущая *Z*–грань никогда не возникает, а пирамиды роста поверхностей регенерации, близких по ориентации к плоскости (0001), встречаются, главным образом, на двуглавых кристаллах, которые дорастали на дне занорышей после того, как были отломаны от друзовых сростков в результате тектонических воздействий на стенки хрусталеносных погребов.

На основании изучения большого количества кварцевых кристаллов с Приполярного Урала Г. Г. Леммлейн пришел к заключению, что в природной обстановке значительную роль в формировании габитуса кристаллов играют концентрационные потоки, создающие различные условия питания в верхних и нижних зонах хрусталеносных погребов, а также для обращенных вверх и вниз граней одного и того же кристалла. Помимо этого он высказал предположение о том, что при высоких пересыщениях это различие несущественно, и быстрорастущие кристаллы имеют сравнительно равное и симметричное развитие всех граней головки и короткопризматический облик [47].

При гидротермальном синтезе кварца главная роль в питании растущих кристаллов принадлежит не концентрационным, а конвекционным потокам (концентрация кремнеземсодержащих комплексов в которых нестабильна в объеме автоклава). Вероятно, по этой причине при высоких пересыщениях наблюдается значительное изменение относительных скоростей роста граней основных ромбоэдров и базиса (особенно в растворах карбоната натрия), что приводит к образованию кристаллов тригонального облика, у которых головки образованы лишь гранями положительного ромбоэдра. Кристаллы короткопризматического облика с равносимметричным развитием основных ромбоэдров вырастают в автоклавах обычно при весьма низких пересыщениях (когда скорость роста по оси Z не превышает 0.2 мм/сут), высоких (> 400°С) температурах в растворах NaOH, а также низкотемпературных (< 300°С) растворах фтористого аммония. Поскольку в растворах фтористого аммония грани основных ромбоэдров имеют нулевые значения нормальных скоростей роста, габитус головок кристаллов, выращенных в этих средах, независимо от величины пересыщения постоянно имеет псевдогексагональный облик. Случаи образования короткопризматических кварцевых кристаллов псевдогексагонального габитуса при низких пересыщениях и температурах имеют место и в природных условиях (кристаллизация «Мармарошских диамантов» и кварца на халцедоне в жеодах агатов).

Особенности морфологии кристаллов синтетического кварца обусловлены, прежде всего, тем, что их рост происходит не на точечных, а на пластинчатых или стержневых затравках в относительно краткосрочных кристаллизационных циклах, когда на кристалле сохраняются (а зачастую и доминируют) быстрорастущие кристаллографические поверхности (особенно в случае использования крупноразмерных затравочных пластин). В практике промышленного синтеза кварца в России наряду с Y–стержнями применялись затравочные пластины, ориентированные параллельно граням базиса, положительной тригональной призмы, основного отрицательного ромбоэдра, а также некоторым иррациональным плоскостям (срезы +5°, +8°30′, −18°30′). Использование затравок в виде прямоугольных, стандартизированных по форме и размерам пластин (или стержней) диктуется стремлением производителей и потребителей кристаллов повышать технико–экономические показатели процессов синтеза и переработки кристаллов.

Габитус синтетических кристаллов кварца определяется не только ориентацией затравок, но также их формой и размерами относительно основных кристаллографических осей Z, X и Y. При этом изменения габитуса могут быть обусловлены как различным соот-

нением площадей поверхности формообразующих граней, так и появлением на кристаллах новых кристаллографических форм, например граней тригональных положительных и отрицательных призм и бипирамид на ZY–кристаллах и Y–стержнях, а также острейшего ромбоэдра $(20\bar{2}1)$ под грань положительного ромбоэдра и отрицательного трапецоэдра на так называемых rY'–кристаллах, выращенных на затравках с размером проекции оси X на r–плоскость, значительно превышающим ширину затравки по оси X. Поскольку такие затравки вырезались из XY–кристаллов, их размер по оси X не превышал 43 мм, в то время как по оси Y он достигал 400 мм. Разращивание rY'–кристаллов в направлениях оси X происходило исключительно за счет граней острейшего ромбоэдра и трапецоэдра. В каждом цикле длительностью около 40 суток размер кристалла по оси X увеличивался на 20 мм. Скорости роста граней положительной тригональной пирамиды и призмы по сравнению с основными ромбоэдрами более «чувствительны» к изменениям физико–химических условий кристаллизации. Это хорошо прослеживается на Y–стержневых кристаллах, габитус которых может значительно изменяться в зависимости от пересыщения, температуры, давления и концентрации минерализатора. Так, на стержневых кристаллах, выращенных при температуре 350°С, образуются хорошо развитые грани положительной тригональной бипирамиды $(\bar{1}\,\bar{1}\,2\,2)$, «вытесняющие» грань $+X$, в то время как на подобных кристаллах, полученных при температуре 338°С со скоростью 0.43 мм/сут, грани дипирамиды почти не возникают. Указанные отличия в условиях роста стержневых кристаллов не отражаются на соотношении площадей поверхностей и внешней морфологии граней ромбоэдров. Нами было установлено, что на синтетических кристаллах кварца довольно часто образуются грани тригональных дипирамид различных индексов, в то время как на природных выявлены лишь две формы этой грани с индексами $(11\bar{2}1)$ и $(11\bar{2}2)$ [48]. RY'– и rX–кристаллы синтетического кварца представлены на рис. 8 вместе с другими товарными разновидностями синтетического кварца, производимого во ВНИИСИМСе.

При выращивании кварца на затравках, поверхности которых ориентированы параллельно кристаллографическим плоскостям, с высокими скоростями роста в паросном материале не образуются ростовые двойники, оказывающие, как уже подчеркивалось, значительное влияние на морфологию и кинетику роста природных кристаллов. Исключение составляет r–грань, на которой даже при очень высокой (до 1.7 мм/сут) скорости кристаллизации в щелочных растворах с различными катионами зарождаются дофинейские



Рис. 8. Товарные разновидности синтетического пьезокварца, выпускаемого опытно–экспериментальным заводом ВНИИСИМС.
Верхний ряд слева направо: блоковый *ZY*–кристалл с Г–образным экраном; *ZY*–кристаллы для часовых резонаторов и дисков АТ–среза; внизу — *ZY*–кристалл и Y–стержень, *rX*– и *rY'*–кристаллы, кристалл *XY*–среза для акустоэлектронных устройств.

двойники. Обычно они образуются на поверхностях затравок и постепенно разрастаются, что приводит к появлению на r–гранях фрагментов поверхности грани положительного ромбоэдра, которые нередко достигают размеров 1 см^2 и занимают значительную часть поверхности r–граней. При синтезе кристаллов аметиста на R–затравках всегда образуются бразильские двойники. Зарождение бразильских двойников на гранях отрицательного ромбоэдра было зафиксировано нами только в одном случае при выращивании *ZY*–кристаллов в растворе карбоната натрия в автоклаве емкостью 4000 л на протяжении 600 суток со средней скоростью 0.18—0.20 мм/сут на две стороны затравки. При выращивании Z–кристаллов примерно такой толщины, но с вдвое большей скоростью бразильские двойники на гранях отрицательного ромбоэдра не возникают. Следовательно, двойникование r–граней по бразильскому закону происходит в случаях роста кристаллов при низких пересыщениях и температуре порядка 336°С.

Во всех перечисленных случаях образование как дофинейских, так и бразильских двойников в кристаллах, растущих на пластинчатых затравках, не оказывало влияния на скорость роста, причем участки граней положительного ромбоэдра на поверхности r–кристаллов росли практически с той же скоростью, что и r–грань, за счет интенсивного тангенциального нарастания R–поверхностей двойниковых вростков, благодаря появлению входящих углов на

границе двойников. На поверхности R–двойниковых сателлитов иногда возникают бразильские двойники, которые врастают в r–сектора кристаллов на заключительной стадии роста. Только в случае образования бразильских двойников на грани отрицательной тригональной призмы (вдоль контура проекции торца ZY–затравки на грань $-X$) на ее поверхности возникают и активно разрастаются крупные двойниковые акцессории, удлиненные вдоль оси Z. Такие двойники часто можно встретить на «блоковых» ZY–кристаллах пьезокварца, выращенных под горизонтально расположенными металлическими пластинчатыми кристаллодержателями, экранирующими затравку.

Причины образования ростовых двойников в кристаллическом кварце изучены все еще недостаточно. Экспериментально установлено, что вероятность зарождения дофинейских двойников в r–кристаллах увеличивается с ростом температуры кристаллизации. Довольно часто дофинейские двойники образуются при зарастании трещин и твердых включений, оседающих на поверхности граней. Дофинейские ростовые двойники чаще возникают в тех случаях, когда при выращивании кристаллов уменьшается различие в скоростях роста граней основных ромбоэдров.

При выращивании кварца на Z–затравках, имеющих небольшие размеры и различную форму (треугольники, шестиугольники, прямоугольники, диски и квадраты) после выклинивания быстрорастущих Z–граней, форма кристалла определяется, как и в условиях природной кристаллизации, исключительно соотношением скоростей граней основных ромбоэдров и гексагональной призмы. Крайне низкие значения нормальной скорости роста имеет грань $+X$ в растворах карбоната и гидроокиси калия. Поэтому в окрашенных и бесцветных (кристаллизация в платиновых футеровках) Z–кристаллах, выращенных в этих средах, часто возникают капилляровидные микроканалы и жидкие включения, ориентированные параллельно оси Z. Такие каналы зарождаются над твердыми включениями, на поверхности затравок и в наросшем слое. В сечении, параллельном плоскости (0001), ростовые каналы обычно имеют треугольную форму, и часто величина сечений каналов зависит от размера твердых включений, вызывающих появление таких дефектов. В некоторых случаях возникают каналы с диаметром в несколько мкм. Установлено, что стенки более крупных каналов образованы поверхностями, близкими по ориентации к плоскости $\{1\bar{1}20\}$. При выращивании кристаллов в растворах карбоната натрия микро– и макрополости над включениями (так же, как и макроотверстия сквозного травления в затравочных пластинках) постепенно зарастают с образованием двухфазовых включений рас-

твора. Аналогичные по форме и происхождению включения минералообразующей среды в пирамидовидных полостях различного размера мы находили иногда в регенерационных секторах роста Z–сколов природных кристаллов месторождений Памира и Южного Урала.

Подробные сведения о внешней и внутренней морфологии природных кристаллов кварца изложены в ставших уже классическими работах Г. Г. Леммлейна, многие из которых помещены в сборнике «Морфология и генезис кристаллов», изданном в 1973 году [47].

Морфологически неустойчивые формы роста Z–грани с появлением в секторе базиса выходящих иногда на поверхность (0001) ростовых каналов и щелевидных полостей (названных А. А. Штернбергом «проколами») возникают при понижении концентрации минерализатора и водородных ионов в растворе. Так, при использовании в качестве минерализатора бикарбоната натрия при низких и высоких пересыщениях и различных температурах всегда вырастают кристаллы с «проколами» в Z–секторах, берущих начало на поверхности затравки. Близкие по дефектной структуре кристаллы выращивались сотрудником Южноуральского завода «Кристалл» А. Ф. Кузнецовым при увеличении парциального давления углекислого газа в кристаллизационной среде.

Нами было установлено, что для обеспечения морфологической устойчивости фронта роста Z–граней и особенно иррациональных поверхностей так называемых «косых срезов» относительно Z–плоскости (под R–грань – «+» срезы, а под r–грань – «–» срезы) в пределах ±20°С в первую очередь необходимо оптимизировать температуру кристаллизации. Понижение температуры предотвращало образование «проколов», но вызывало интенсификацию захвата растущими кристаллами неструктурной примеси [12]. Поэтому конкретные значения температур кристаллизации подбирались экспериментально для каждого вида затравок с учетом целого ряда технологических факторов и технических характеристик автоклавного оборудования на основе компромисса между производительностью техпроцесса и качеством кристаллов. Для автоклавов с укороченными корпусами температуру кристаллизации приходилось снижать, что отрицательно сказывалось на выходе продукции. При температуре выше 370°С на затравках Z и $+X$ ориентации всегда вырастали кристаллы с многоглавыми и ребристыми формами макроакцессорий, между которыми оставались незаросшие щелевидные полости, получившие название у зарубежных производителей пьезокварца дефекта «crevasses» (расщелин, рис. 9). Визуально однородные монокристаллы на затравках «косых» срезов растут

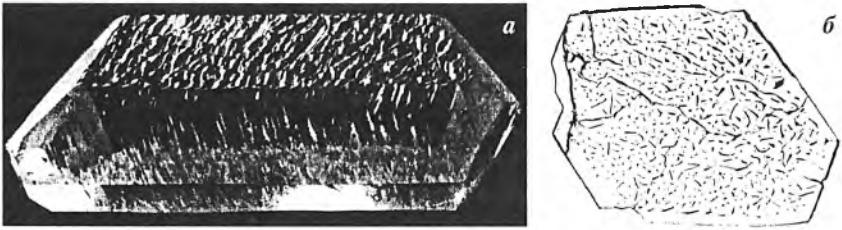


Рис. 9.

а — *ZX*–кристалл пьезокварца с «проколами», образовавшимися на заключительной стадии роста. × 0.3.

б — Полированная пластинка *Z*–среза из «прокольной» зоны роста, иллюстрирующая положение незаросших расселин («crevasses») в объеме <*Z*>–секторов роста. × 0.4.

Ось *X* на снимках проходит горизонтально.

при температуре не выше 330°С. Морфологическая устойчивость ростовых поверхностей затравок вышеуказанных ориентаций снижается по мере увеличения толщины кристаллов, суммарной площади завески затравок, а также уменьшения дистанции между поверхностями кристаллов на заключительных стадиях роста. Вероятность образования «проколов» возрастает в автоклавах с относительно малым (< 8) удлинением, главным образом, в осевых зонах камеры кристаллизации, а также при горизонтальном размещении затравок.

Л. А. Самойлович экспериментально установила, что морфологическая устойчивость грани $+X$ уменьшается в случае роста *X*–кристаллов при малых температурных перепадах (пересыщениях) и, соответственно, пониженных скоростях. В таких случаях «стартовый» плоский фронт роста поверхности $+X$ постепенно трансформируется в макроребристую поверхность, вицинальные гребни на которой ограняются фрагментами $+S$ граней, что приводит к появлению в <$+X$>–секторе многочисленных «паразитных» пирамид, которые выявлялись ионизирующим облучением [39].

Грани основных ромбоэдров морфологически устойчивы в чрезвычайно широком диапазоне физико–химических параметров кристаллизации в том числе и при выращивании кристаллов на затравках при температуре выше 470°С. Лишь в случае спонтанной кристаллизации мелкокристаллической кварцевой крупки из аморфного диоксида кремния на гранях ромбоэдров нам с помощью растровой электронной микроскопии удалось обнаружить дендритно–скелетные формы микрорельефа, похожие на структуру поверхностей дефектных кристаллов сахарозы, которые были выращены и исследованы Н. Н. Шефталем (рис. 10). По этой причине

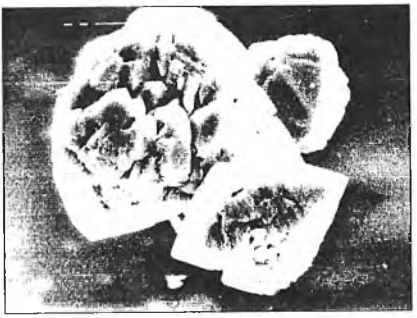


Рис. 10. Скелетные формы роста на гранях основных ромбоэдров микрокристаллов кварца, синтезированных из аморфного диоксида кремния в паровой фазе в присутствии аммиака.
Наиболее интенсивно дефектное нарастание кристаллов происходило в зоне, прилегающей к призматическому поясу. Растровая электронная микроскопия. × 500.

практически во всех микрокристаллах синтетической кварцевой крупки образуются микропоры с включениями газовой фазы, поскольку кристаллизация крупки проводится при низких коэффициентах заполнения автоклава раствором. Эти включения препятствуют использованию синтетической крупки для плавки прозрачных кварцевых стекол в промышленных условиях.

Внешний вид синтетических кристаллов кварца, выращиваемых во ВНИИСИМСе в промышленных масштабах для различных отраслей техники, представлен на рис. 8. Окрашенные разновидности синтетических $Z-$ (цитрин, голубой, зеленый, коричневый, розовый и опаловидный кварц) и $r-$ (аметист, раухтопаз) кристаллов не имеют существенных, внешнеморфологических отличий от технического кристаллосырья (не считая $Y-$стержневых и $X-$кристаллов). Исключение составляют $Z-$кристаллы аметиста, выращенные во ВНИИСИМСе В. С. Балицким в растворах фтористого аммония [14]. В этих растворах на $Z-$поверхностях бесцветных и окрашенных кристаллов, независимо от термобарических параметров перекристаллизации, возникает многоглавый регенерационный макрорельеф с трехгранными акцессориями, ограненными $+S$ плоскостями с индексами $\{1\,1\,\bar{2}\,2\}$ или $\{\bar{1}\,1\,\bar{2}\,3\}$.

При низких температурах ($< 300°C$) и пересыщениях в растворах фтористого аммония в автоклавах с фторопластовыми или медными футеровками иногда удавалось наращивать визуально однородный (но всегда макроскопически полисекториальный) слой толщиной до 25 мм. И. Б. Махиной было установлено, что при введении во фторидные растворы добавок соединений фосфора регенерационные формы рельефа грани (0001) постепенно (в зависимости от концентрации добавки и температуры) трансформируются в поверхность с акцессориями, характерными для кристаллов, выращенных в щелочных растворах [49]. Поскольку грани основных ромбоэдров во фторидных растворах имеют крайне низкие

скорости, не превышающие 0.01—0.02 мм/сут, после завершения регенерации Z-поверхностей головки кристаллов приобретают псевдогексагональный облик. Полисекториальное строение <Z>-пирамид не позволяет выращивать во фторидных растворах на Z-затравках кристаллы аметиста с аномальным плеохроизмом фиолетовой окраски, проявляющимся как в синтетических r-кристаллах, так и в природном аметисте, образованном исключительно секторами роста граней основных ромбоэдров. Отсутствие в кристаллах, выращиваемых в растворах фтористого аммония, пирамид нарастания граней ромбоэдров, формирующих практически все разновидности природных кварцевых кристаллов гидротермальных и пегматитовых месторождений, не позволяет интерпретировать экспериментальные данные по синтезу и структурно-морфологическому изучению кварца, синтезированного в этих средах, для оценки закономерностей роста природных кристаллов кварца и свидетельствует лишь о том, что в процессах гидротермального хрусталеобразования основная роль принадлежала щелочным растворам.

На Z-кристаллах, выращенных в растворах карбоната калия, не образуются грани тригональных дипирамид, и акцессории на поверхности базиса имеют диаметр не более 2—2.5 мм независимо от толщины наросшего слоя. Диаметр акцессории на Z-гранях у кристаллов, выращенных в натриевых растворах, значительно больше и увеличивается при понижении скорости роста. Исключение составляют кристаллы малодислокационного пьезооптического кварца, у которых на гранях базиса образуются мелкоячеистые пологие акцессории без активных вершин, названные английскими специалистами по выращиванию кварца рельефом типа «булыжной мостовой». Если на поверхности быстрорастущих граней не образуются акцессории с активными вершинами, то это не обязательно является признаком низкой плотности дислокаций в кристалле. Так, например, при выращивании бесцветного и окрашенного кварца на затравках среза $-18°30'$ с большой плотностью дислокаций, в случае кристаллизации при низкой ($< 330°$) температуре на кристаллах возникают поверхности, параллельные затравке, с морфологически устойчивым макрорельефом, образованным пологими крупноячеистыми «чешуевидными» акцессориями, однако в секторах роста <$-18°30'$> плотность дислокаций может превышать 1000 шт/см^2.

Кварц, выращенный на малодислокационных затравках Z-среза с низкой (< 0.1 мм/сут на сторону) скоростью в литийсодержащих растворах NaOH с использованием шихты из синтетических Z-кристаллов, подвергнутых обогащению для очистки от примеси Al, является высокооднородной оптической средой, не имеющей при-

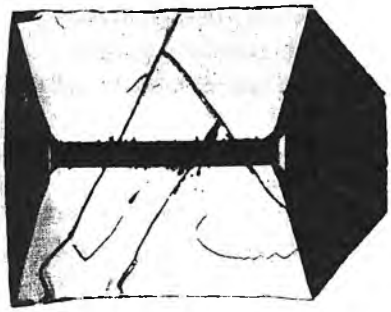


Рис. 11. Проявление зонарно-неоднородного распределения примесного алюминия в <*Z*>-секторах роста после ионизирующего облучения пластинки *ZX*-среза, подвергнутой предварительному отжигу при температуре 650°.
Отмечается также значительное усиление контраста зональности в секторах <+*S*>, <–*X*>. × 2.5.

родных аналогов. В таких кристаллах выявить элементы зонально-секториальных текстур чрезвычайно сложно и для этого требуются специальные методы. Так, например, для усиления контраста зонарно-неоднородного распределения примесного алюминия мы облучали предварительно термообработанные при температуре 600°С полированные кварцевые пластины, в которых в результате диффузии алюминия в дефектные слои роста и образования новых центров дымчатой окраски за счет внедрения междоузельного алюминия в кремнекислородные тетраэдры [50] зонарность проявлялась отчетливо даже в секторе роста базиса рис. 11. В кристаллах пьезокварца, выращиваемых с более высокими (до 0.35 мм/сут на сторону в направлении оси *Z*) скоростями, зонарно-неоднородное распределение примесей (Al, Fe, OH-группы, щелочные металлы) проявляется постоянно и характеризуется по сравнению с природным кварцем относительно малым (порядка 50—100 мкм) периодом ритмичного изменения градиента концентрации примесного алюминия в направлении, перпендикулярном поверхности растущей грани. Зонарно-неоднородное распределение примесей в синтетическом кварце проявляется в кристаллах, выращенных в разноразмерных (отличающихся по объему на 3—3.5 порядка) автоклавах, оборудованных различными системами энергоснабжения, теплоизоляции и регулировки температурных параметров. Это заключение базируется на результатах изучения внутренней морфологии пьезокварца, выращенного на трех российских, а также некоторых зарубежных (США, Япония, Болгария, Южная Корея) заводах. Наряду с этим, во многих крупных (весом свыше 40 кг) природных кристаллах Бразильских и Уральских месторождений, переработанных нами на затравки, не было выявлено резких изменений градиента концентрации структурной примеси алюминия. Это свидетельствует о том, что в некоторых случаях кристаллизация в природных гидротермальных системах проходила при относительно

стабильных термобарических параметрах в хрусталеносных полостях, изолированных на протяжении длительных периодов времени от влияния внешних тепловых воздействий массивами горных пород.

В заключение отметим, что все экспериментальные данные, касающиеся структурно-морфологических характеристик кварца, синтезированного в щелочных растворах, получены в результате систематических многолетних исследований по выращиванию кристаллов в лабораторном и промышленном автоклавном оборудовании объемом от 0.1 до 12000 л, в том числе в автоклавах, оснащенных коррозионно-защитными футеровками, термостатами, внутренними термопарами и арматурой для декантации гидротермального раствора. Для изучения морфологии и реальной структуры кварцевых кристаллов мы применяли известные и оригинальные методы, в том числе гамма- и термодекорирование, селективное (при атмосферном давлении и в гидротермальных растворах) травление, электролиз, электронную высокоразрешающую и растровую микроскопию, ИК-спектроскопию и рентгентопографию. Рентгентопографические и электронномикроскопические исследования проводились совместно с сотрудниками ВНИИСИМСа Л. Т. Литвин, Г. П. Капрановой, Л. Д. Белименко, И. П. Хаджи и В. Г. Балакиревым.

Физико-химические условия выращивания и факторы, влияющие на кинетику кристаллизации кварца на затравку в гидротермальных щелочных растворах

Производительность процесса гидротермального синтеза кварца и показатели качества выращиваемых кристаллов в первую очередь определяются физико-химическими условиями кристаллизации на всех ее стадиях, включающих растворение шихтового кварца, перенос кремнезема в автоклаве конвекционными потоками раствора и выделение диоксида кремния из раствора на затравки. Для эффективного управления ростовым процессом и получения надежно воспроизводимых результатов необходимо располагать данными о фазовых равновесиях в кристаллизационной среде для достаточно широкого диапазона термобарических параметров, которые обычно лимитируются техническими возможностями заводов, выпускающих промышленное автоклавное оборудование и нормативами безопасных условий его эксплуатации. Требуется также определять оптимальные составы и концентрации минерализаторов с учетом температурных коэффициентов и абсолютных значений растворимости кварца в различных гидротермальных средах, а также интен-

сивности коррозионного воздействия растворителей на корпус и детали внутренней арматуры автоклава. Чрезвычайно важно установить для растворов различного состава предельно допустимые пересыщения (по значениям температурных перепадов), при которых представлялось бы возможным вести выращивание кристаллов необходимого качества без интенсивного спонтанного зародышеобразования в камере кристаллизации. Скорость роста граней кристаллов кварца линейно возрастает с увеличением пересыщения. Установлено также, что при прочих равных условиях скорость роста увеличивается с ростом температуры в соответствии с уравнением Аррениуса, причем энергия активации, вычисленная Р. А. Лодизом на основании графика Аррениуса, имеет величину порядка 20 ккал/моль, что несколько выше значения энергии активации для чисто диффузионного процесса [32, 51].

Массоперенос к поверхности кристаллов, растущих в растворах, может осуществляться посредством диффузии и конвекции. Существуют два основных типа конвекции: естественная (свободная) и принудительная. Первая возникает в жидких фазах при наличии градиента температуры или концентрации, а вторая — при наличии внешних воздействий. В случае гидротермальной перекристаллизации кварца основную роль в переносе кремнезема (или кремнеземсодержащих комплексов) к затравкам играет, очевидно, свободная конвекция. Диффузионный способ массопереноса в сравнительно больших объемах раствора малоэффективен и может оказывать влияние лишь на процесс выделения кристаллизуемого вещества через пограничный диффузионный слой жидкой фазы у поверхности кристаллов, растущих под экранами (при выращивании оптического кварца и «блокового» пьезокварца), только в самом конце ростового цикла, когда зазоры между нарастающими гранями кристаллов и поверхностями расположенных под ними экранов-кристаллодержателей сокращаются до нескольких миллиметров. В таких случаях (особенно при увеличении удельной площади поверхности затравочных пластин) в результате ограничения возможности поступления восходящих конвекционных потоков раствора в горизонтально расположенные щелевидные полости между затравками и экранами обычно вырастают кристаллы с морфологически неустойчивым рельефом Z-граней и локальными областями «прокольного» (crevasses) роста в объеме Z-секторов.

При использовании термопар малой теплоемкости для измерения осцилляций температуры внутри автоклава Р. А. Лодиз установил, что конвективная циркуляция раствора в автоклаве достаточно интенсивна и не лимитирует скорость роста [32]. Такими термопарами были зафиксированы чрезвычайно быстрые (секунды

и минуты) колебания температуры в камере кристаллизации в пределах 0.5—2°С, связанные с нерегулярной конвекцией. Столь кратковременные флуктуации температуры не вызывают заметного нарушения однородности распределения примесей в кристаллах. По мнению Лодиза, подавить турбулентную конвекцию в гидротермальных процессах невозможно, так как для получения пересыщения, обеспечивающего достаточно высокие скорости роста, необходимо создавать и поддерживать большие температурные перепады в автоклавах. С нашей точки зрения, восходящие конвекционные потоки уже на незначительном расстоянии над диафрагмой приобретают турбулентный характер, что обеспечивает стабильное поступление кремнезема ко всем вертикально размещенным затравкам. Благодаря низкой вязкости гидротермального раствора интенсивность конвекции столь велика, что в камеру кристаллизации иногда переносятся крупные «хлопьевидные» агрегаты нерастворимых минеральных фаз, которые оседают на горизонтальных экранах-кристаллодержателях и верхних гранях кристаллов. Отмечались случаи концентрации твердых включений в пирамиде роста <−*X*>-кристаллов, выращенных на горизонтально расположенных, неэкранированных *ZY*-затравках. Верхний *Z*-сектор роста таких кристаллов, всегда содержит большое количество разноразмерных твердых включений (главным образом сростки микроскопических кристаллов акмита и кварца), концентрация которых в наросшем материале нестабильна, что характеризует степень «загрязнения» кристаллизационной среды сингенетичными и посторонними примесными фазами в различные периоды роста кристалла. Имели место случаи, когда концентрация и размеры твердых включений в синхронно образованных слоях роста, в обращенном вверх <*Z*>-секторе и «боковом» секторе <−*X*> были неадекватны, что могло быть вызвано как уменьшением общего количества твердых частиц в растворе по мере их врастания в кристаллы, так и увеличением градиента скорости конвекции потоков в камере кристаллизации из-за изменения гидродинамического сопротивления в зазорах кристаллодержателей при увеличении толщины кристаллов. Отметим также, что по характеру распределения включений в кристаллах и на поверхности кристаллодержателей иногда можно установить направление циркуляции конвекционных потоков в различных областях камеры кристаллизации. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что потоки распространяются в автоклаве не симметрично относительно вертикальной оси его внутренней полости. К такому же выводу пришли и специалисты Марсельского института механики жидкостей и UMR-34 du CNRS B. Roux, O. Louchart и O. Terhmina, проводившие в начале 90-х годов изучение простран-

ственной структуры конвекционных потоков в автоклаве методом математического моделирования. Сотрудник Южноуральского завода «Кристалл» В. А. Клипов заметил, что направление движения конвекционных потоков отражается на строении акцессорного рельефа Z-грани [52], и предложил для устранения асимметрии конвекционных полей в камере роста периодически изменять положение диафрагмы относительно горизонтальной плоскости. Однако этот способ воздействия на гидродинамический режим конвективного движения гидротермального раствора для сведения к минимуму осевых и радиальных градиентов скорости роста кристаллов в промышленном автоклавном оборудовании реализован не был.

Вертикальные и радиальные градиенты скорости роста могут быть связаны как с изменением интенсивности конвективного массообмена в различных частях камеры кристаллизации, так и с нестабильным теплоотводом из автоклава ввиду несовершенств конструкций теплоизоляции, которые не исключают полностью воздействия на кристаллизационную среду внешних тепловых полей. Об этом свидетельствует идентичная структура периодичности зонарно-неоднородного распределения примесей в кристаллах, выросших в различных областях камеры кристаллизации на достаточно большом (свыше 5 м) расстоянии друг от друга с различной скоростью. Было также установлено, что расстояния между эшелонами микроступеней на акцессориях некоторых граней кристаллов, выращенных в одном цикле, обычно различны, но последовательность периодов их чередования идентична для всех кристаллов, что указывает на периодично-синхронный для всего автоклава режим функционирования источника слоев.

Различия в периодах ритмично-зонарного распределения примесей в кристаллах кварца могут быть вызваны не только внешними температурными воздействиями, но и периодическими колебаниями напряжения в сетях энергоснабжения, вызывающими адекватные колебания мощности электронагревателей автоклавов. Программируемое (с двумя фиксированными периодами) изменение мощности внутренних нагревателей, установленных в камере растворения 1500-литрового автоклава, моделировалось нами совместно с И. И. Рябинковым и Л. Н. Романовым. В результате были выращены кристаллы с индуцированным периодично-зонарным неоднородным распределением неструктурной примеси, причем в соответствии с двумя заданными программой периодами циклического изменения мощности нагревателей, во всех кристаллах термодекорированием было выявлено два различных периода ритмичной зонарности (рис. 12).

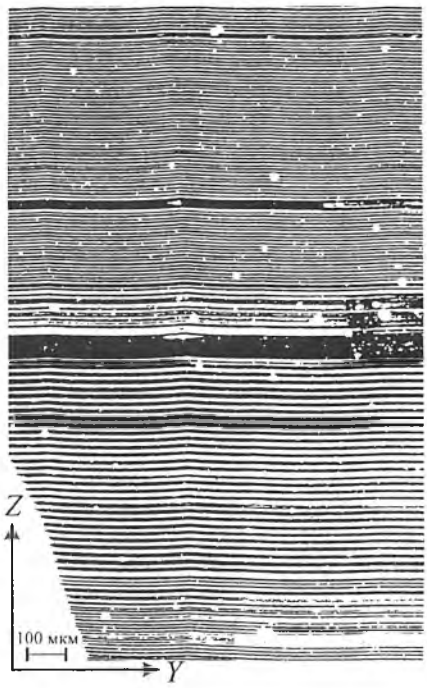


Рис. 12. Изменение периода ритмично–зонарного распределения неструктурной примеси в <Z>–секторе роста, связанное с программируемым циклическим изменением мощности нижних внутренних нагревателей 1500–литрового автоклава.

Изменения мощности электронагревателей, размещенных на внешней поверхности автоклава, казалось, должны были бы в меньшей степени влиять на однородность распределения примесей в кристаллах, чем в случае проведения ростовых циклов в автоклавах с внутренним электрообогревом. Однако при изучении большого количества кристаллов, выращенных в автоклавах с наружным и внутренним обогревом с различными системами регулирования мощности электропитания нагревателей, мы всегда сталкивались с зонарно–неоднородным распределением примесей в нарастающем материале (в том числе и в пьезокварце, синтезированном на многих зарубежных заводах). Исключение составили отдельные кристаллизационные циклы, проведенные на опытном заводе ВНИИСИМСа, в которых были выращены кристаллы пьезокварца с чрезвычайно низкими градиентами концентрации изоморфной примеси алюминия. В таких образцах слои с диффузно–размытыми зонами дымчатой окраски нарастали в различные периоды кристаллизации, причем для синтеза кристаллов был использован природный шихтовой кварц стандартных кондиций по содержанию всех, нормируемых техническими условиями примесей, включая алюминий. К сожалению, функционирующие на заводе системы энергоснабжения автоклавного оборудования и технические средства контроля температурных параметров техпроцесса кристаллизации пока не позволяют воспроизводить режимы синтеза, обеспечивающие возможность получения кристаллов с идентичными показателями однородности распределения примесей. Практически вся, применявшаяся до последнего времени аппаратура для измерения и регулировки температуры в автокла-

вах, не позволяла стабилизировать в требуемых пределах температурный перепад, что постоянно вызывало неконтролируемые колебания скорости роста и, соответственно, концентрации примесей в различных пирамидах роста кристаллов пьезокварца.

При этом следует учитывать, что концентрация примесей в кристаллах синтетического кварца может значительно меняться также в результате изменения ряда других физико-химических условий кристаллизации, например: 1) при уменьшении плотности раствора в результате случайной или моделируемой разгерметизации автоклава; 2) в случае изменения окислительно-восстановительного потенциала раствора при аккумуляции кристаллами компонентов минерализатора; 3) при изменении концентрации примесных ионов, коллоидально-дисперсных комплексов и сингенетичных микрокристаллических фаз в кристаллизационной среде; 4) и наконец, в результате эволюции винального рельефа, приводящей к образованию на растущих гранях кристалла поверхностей, активно адсорбирующих те или иные примеси.

Для устранения зонарно-неоднородного распределения примесного алюминия нами использовался шихтовой синтетический кварц, подвергнутый очистке от этой примеси различными способами, в том числе сортировкой после облучения и двойной перекристаллизацией в растворах с добавками литиевых соединений.

Как показывает опыт работы с автоклавами различной емкости и формы, изменения скорости роста кристаллов часто бывают вызваны неоднородностью температурного поля в ростовой камере из-за специфических условий конвективной циркуляции раствора в сосудах с относительно малым (< 10) удлинением корпуса (удлинение корпуса автоклава L можно характеризовать как отношение глубины сосуда h к его внутреннему диаметру d, т. е. относительное удлинение автоклава $L=h/d$). В осевой области камеры роста таких «укороченных» автоклавов часто растут кристаллы с аномальными формами акцессорного рельефа и «проколами», особенно в длительных (> 200 сут) циклах.

Экспериментальные исследования кинетики кристаллизации кварца в различных растворителях показали, что давление не оказывает существенного влияния на рост кристаллов, хотя с увеличением плотности гидротермальных растворов (в случае выращивания кварца при высоких коэффициентах заполнения автоклава раствором) растворимость кварца возрастает, а также уменьшается количество «тяжелой» жидкой фазы, возникающей в щелочных гидротермальных растворах при растворении кварца [5, 8]. В опытах по выращиванию кварца при высоких (200–250 МПа) давлениях мы не обнаружили эффекта повышения морфологической ус-

тойчивости Z–грани, о чем упоминалось в ранних работах Р. Лодиза. Пассивную роль давления в процессах гидротермального синтеза кварца и некоторых других минералов можно объяснить с позиций принципа Ле–Шателье, поскольку при выращивании кристаллов из гидротермальных растворов методом температурного перепада мольные объемы исходных и конечных продуктов транспортных реакций практически не изменяются. Тем не менее кристаллизацию кварца целесообразно вести при повышенных давлениях, так как при очень малых (< 0.7) степенях заполнения автоклава раствором при нагревании автоклава в системе происходит расслоение раствора с выделением «тяжелой» силикатной фазы на дне сосуда и поверхности затравок. В процессе роста на таких затравках часто образуются кристаллы с Х–образными трещинами и ростовыми дислокациями. Даже при отсутствии трещин в кристаллическом материале, наросшем над участками поверхности затравок, покрытыми силикатным осадком, возникают напряжения, которые можно выявить в поляризованном свете визуально, при просмотре Z–кристаллов или Y–стержней в кювете с бензиловым спиртом.

Если гидротермальная перекристаллизация кварца в условиях прямого температурного перепада (когда растворение исходного кремнезема и рост кристаллов происходят в пространственно разобщенных камерах вертикально установленного автоклава за счет конвективного переноса вещества из нижней «шихтовой» в верхнюю «затравочную» охлажденную область его внутренней полости) осуществляется посредством химической транспортной реакции, то скорость роста кристаллов может зависеть от константы равновесия реакции растворения кварца. Помимо этого на величину скорости роста должны оказывать лимитирующее влияние и некоторые кинетические факторы, которые контролируют конвективный массоперенос и физико–химические процессы на поверхности растущих граней. К числу последних можно отнести явления адсорбции молекул растворителя, которые, по мнению В. А. Кузнецова, постоянно формируют в гидротермальных системах водную «пассивирующую» пленку, препятствующую поступлению кристаллизуемого вещества на растущие кристаллы [51]. С нашей точки зрения, при теоретическом рассмотрении вопросов о влиянии примесей на процессы, происходящие на поверхности растущих граней кварца, не следует исключать также возможность химической адсорбции продуктов полимеризации ортокремниевой кислоты, которая может присутствовать в гидротермальном растворе в ионной форме с различной степенью ее диссоциации [53]. Предположения о существовании различных ионных форм растворенного кремнезема, образующихся при взаимодействии нескомпенсированных си-

локсановых связей с диполями воды, выдвигались также Р. К. Айлером [54] и И. Г. Ганеевым [55]. В опубликованном недавно докладе В. Н. Румянцева [56] отмечается возможность действия различных механизмов ассоциации силикатных компонентов в гидротермальных растворах гидроокиси натрия, которые, по мнению В. Н. Румянцева, представляют собой смесь истинно растворенных (мономерных и полимерных) форм и коллоидных частиц. Ассоциация растворенных частиц начинается с химического взаимодействия мономеров кремнезема $Na_2[SiO_2(OH)_2]$ по механизму поликонденсации с образованием димеров, тримеров и — в качестве предельных по размеру истинно растворенных форм — тетрамеров $Na_2[(SiO_2)_4(OH)_2]$. Дальнейшая ассоциация силикатных частиц, вызывающая образование гелей, происходит с участием воды по механизму формирования водородных связей при низких (до 300°С) и гидратационного взаимодействия при высоких температурах. Эти суждения, основанные главным образом на анализе литературных источников, не противоречат нашим экспериментальным данным за исключением вывода о том, что «соотношение истинно растворенных форм кремнезема при повышении температуры смещается в сторону увеличения доли полимерных группировок...», а также отождествление автором доклада ферросиликатных фаз, выделяющихся в виде пленок и потеков на поверхности затравок, с неструктурной примесью. Нам представляется также сомнительной возможность осуществления роста кварца гранью (0001) при температуре выше 380°С, а также гранью $(10\bar{1}0)$ при любых температурных режимах.

По мнению О. В. Репиной, рассматривавшей с теоретических позиций анионный состав кремнеземсодержащего щелочного раствора, укрупнение силикатных ионов, образующихся при растворении шихтового кварца, может происходить как за счет взаимодействия растворенного кремнезема со свободными ОН−группами, так и в результате полимеризации или образования комплексов, в составе которых могут присутствовать молекулы воды. В этом случае отрицательно заряженные комплексы типа $[Si(OH)_5]^-$ и $[Si(OH)_6]^{2-}$ должны взаимодействовать с присутствующими в растворе катионами, прежде всего с натрием и алюминием, образуя мицеллы золей различного состава в зависимости от пересыщения, плотности раствора, концентрации минерализаторов, их состава и температуры кристаллизации. О. В. Репиной предлагалось также несколько вариантов возможных формул таких мицелл, содержащих катионы натрия (см. гл. 6).

Не исключено, что впервые обнаруженные нами в синтетическом кварце с помощью высокоразрешающего электронного микро-

скопа GEM–6A включения изометрической формы размером порядка 200–300 Å с плотностью распределения 1.1–1.3×10 см$^{-3}$ [57], являются вросшими в кварц продуктами коагуляции щелочно–силикатных комплексов, постоянно присутствующих в кристаллизационной среде и транспортирующих кремнезем к поверхности растущих кристаллов. По мере роста пересыщения концентрация таких мицелл в растворе у поверхности растущего кристалла увеличивается настолько, что процесс их распада с выделением кремнезема, образующего новые слои роста, подавляет десорбцию продуктов коагуляции, которые консервируются в кристалле в качестве неструктурной примесной фазы с резко выраженной анизотропией коэффициента захвата [12], что свидетельствует о химической адсорбции примесных сегрегатов на поверхности некоторых граней.

Интенсивность полимеризации возрастает по мере понижения температуры и плотности гидротермального раствора. Поэтому при увеличении температуры кристаллизации возрастает «пороговая» скорость захвата неструктурной примеси, что позволяет повышать скорость роста пьезокварца без снижения Q–фактора пьезоэлементов [21]. Однако увеличивать температуру можно только в пределах зоны морфологически устойчивого роста $Z-$ или $+X$–граней. При выращивании r–кристаллов, поверхности которых практически всегда образуют морфологически устойчивый фронт роста, температуру кристаллизации приходится уменьшать только для предотвращения массового образования ростовых дофинейских двойников. При выращивании кристаллов кварца на затравках, параллельных граням основных ромбоэдров, при температурах 400–480°С уже давно [50] было установлено, что с повышением температуры анизотропия скорости роста $R-$ и r–граней, а также аномальный плеохроизм дымчатой окраски кварца уменьшаются. Понижение анизотропии скорости роста граней ромбоэдров может явиться одной из основных причин интенсивного двойникования r–граней, поскольку R–плоскости двойниковых зародышей, образовавшихся на поверхности r–граней, нарастают практически с такой же скоростью, как и основные растущие грани кристалла, что способствует «выживанию» двойниковых сателлитов.

Процессы полимеризации и коагуляции кремнезема проходят как в щелочных, так и в кислых гидротермальных средах. В растворах фтористого аммония молекулы растворенного кремнезема могут взаимодействовать со свободными ОН–группами или ионами фтора. Кристаллы кварца, синтезированные на Z–затравках в растворе фторида аммония, при высоком пересыщении опалесцируют и после прокаливания при температуре 600–650°С приобре-

тают молочно–белую окраску, что может быть вызвано коалесценцией коллоидально–дисперсных включений и появлением в местах их локализации скоплений спайных микротрещин, которые были обнаружены нами в кристаллах, выращенных в щелочных растворах [21].

Мицеллы неструктурной примеси в кварце характеризуются низкой устойчивостью, о чем свидетельствуют результаты исследований инфракрасных спектров поглощения кристаллов с этой примесью при температуре жидкого азота [58], а также данные экспериментов по электроочистке таких образцов от щелочных ионов и последующей термообработке кварцевых препаратов [26]. В результате этих исследований было установлено, что при нагревании кварца с неструктурной примесью происходит разрушение примесных сегрегатов с выделением молекулярной воды. В охлажденном кристалле вода замерзает, образуя лед I, о чем свидетельствует, появляющийся диффузный максимум поглощения в области 3230 $см^{-1}$. Кроме того, в результате удаления из кварца при электроочистке катионов натрия в прилегающей к электродам очищенной от щелочных ионов области, после нагрева препаратов до температуры 650°С, значительно уменьшается плотность молочно–белой окраски, связанной с неструктурной примесью [21]. Таким образом было установлено, что при нагревании и электроочистке, разрушение капсулированных в кварце продуктов полимеризации кремнезема происходит до начала коалесценции включений и образования «колоний» спайных микротрещин.

Экспериментально было также показано, что полимеризация кремнезема в гидротермальных средах проходит весьма активно при декантации раствора во время роста кристаллов, сопровождающейся быстрым (в пределах нескольких секунд) падением давления на 30–60 МПа. Мы провели серию таких экспериментов для снижения концентрации примеси Al в кварце при выращивании кристаллов из природной шихты с высоким содержанием алюминия. Для надежной оценки результатов этих опытов выращивались только $+X-$ и $r-$кристаллы, в которых концентрация микроизоморфной примеси Al обычно высока, и для ее выявления можно использовать простой и эффективный метод гамма–декорирования препаратов. Во всех выращенных кристаллах после декантации раствора в образовавшемся наружном слое алюминий не был обнаружен, в то время как внутренние области кристаллов, выросшие до момента снижения давления, всегда темнели после облучения, что свидетельствовало о присутствии ионов алюминия в растворе до начала декантации. В результате резкого снижения плотности гидротермальной среды в автоклаве, вероятно, возникают устойчи-

вые кремнеземсодержащие полимерные комплексы, которые связывают алюминий, присутствующий в растворе перед началом декантации и поступающий в него при последующем ведении кристаллизации за счет растворения шихтового кварца. Продукты полимеризации кремнезема, возникающие в гидротермальном растворе при декантации, очевидно, не принимают непосредственное участие в переносе и выделении диоксида кремния на затравки, так как скорость роста кристаллов после снижения давления практически не изменяется, если сохраняется заданный в начале ростового цикла температурный режим кристаллизации.

Ранее нами было установлено, что содержание структурной примеси алюминия в кварце снижается при выращивании кристаллов в растворах карбоната и гидроокиси натрия с добавками азотно- или азотистокислого лития. Изучение этих процессов было начато после появления публикаций американских ученых, в которых указывалось, что присутствие лития в кристаллизационной среде позволяет увеличить скорость роста кристаллов без снижения величины Q-фактора [59]. Отмечалось также, что этот эффект вызван значительным уменьшением концентрации ионов водорода в кварце. С учетом этих сведений и результатов наших экспериментов можно сделать вывод о том, что соединения лития оказывают значительное влияние на механизм химических реакций, контролирующих рост кристаллов кварца в щелочных гидротермальных растворах. Это может быть обусловлено интенсивной гидратацией ионов лития, что должно понижать концентрацию свободных OH-групп в гидротермальном растворе, препятствуя тем самым полимеризации кремнезема. При выращивании кварца в щелочных растворах с добавками литиевых соединений мы зафиксировали увеличение «пороговой» скорости захвата неструктурной примеси, но надежной количественной оценки величины прироста скорости получить не удалось из-за малого числа ростовых экспериментов. Поскольку при декантации литийсодержащих щелочных растворов концентрация изоморфной примеси алюминия в кристаллах не уменьшалась, даже при значительном и очень быстром снижении давления, можно полагать, что ионы лития наряду с OH-группами связывают в аквакомплексах (или других соединениях) и алюминий с момента начала его поступления в кристаллизационную среду из растворяющегося шихтового кварца. Другие механизмы химических реакций в рассматриваемом случае маловероятны, так как в системе не образуются нерастворимые алюмосиликаты лития.

Любой производственный процесс обычно оценивают по выходу продукции и ее потребительским свойствам. При выращивании кристаллов кварца «чистый» выход продукции (кристаллы, про-

шедшие сертификацию в соответствии с техническими условиями потребителей) является функцией валового выхода и брака, который вызывают в основном различные ростовые дефекты.

Производительность зависит главным образом от скорости роста, ориентации, размера и формы затравок, толщины выращиваемых кристаллов и внутреннего диаметра автоклава. Крупногабаритное (с внутренним диаметром более 600 мм) автоклавное оборудование позволяет рационально использовать объем камеры кристаллизации при выращивании кристаллов с размером по оси Z до 75–95 мм, которые в последние годы стали широко использоваться в производстве полуфабрикатов для фильтров на поверхностных акустических волнах в системах сотовой телефонии. Кроме того, только в таких автоклавах можно выращивать товарные и затравочные кристаллы с нормируемой (некоторые разновидности пьезокварца) и минимальной ($Z-$ и $X-$кристаллы оптического кварца) плотностью дислокаций. Следует учитывать, что удельная производительность автоклавного оборудования (прирост кристаллического материала за определенный период времени, отнесенный к единицам объема автоклава и площади поверхности затравок) снижается при выращивании очень «толстых» $Z-$кристаллов на затравках, имеющих сравнительно небольшие (< 250 мм по оси Y) размеры из–за прогрессирующего во времени выклинивания $<Z>-$секторов гранями ромбоэдров. Поэтому желательно использовать формованные товарные затравки $Z-$ориентации с максимально возможным размером по оси Y, причем для их воспроизводства следует разращивать уникальное ($Y > 400$ мм) затравочное кристаллосырье.

Специалистам, работающим в области гидротермального синтеза кварца, хорошо известно, что процесс выращивания, представляющийся с первого взгляда чрезвычайно простым, на практике оказывается достаточно сложным, поскольку зависимости между реальной структурой, физическими свойствами, условиями роста кристаллов и производительностью оборудования синтеза, несмотря на большой научный и практический задел в этой отрасли технологии, исследованы преимущественно в качественном плане, и отсутствуют технические средства и возможности для осуществления непосредственного контроля за ходом кристаллизации. Предпринимались попытки определения размера растущих кристаллов с помощью $\gamma-$излучения (США), а также введения в автоклавы механических и электромагнитных щупов (Россия). Однако они не дали существенных положительных результатов из–за технических сложностей и нарушений однородности контрольного образца (появление трещин, включений и дислокаций) при соприкосновении

металлического индикатора толщины кристалла с растущей гранью, что вызывало образование крупных шрамовых вициналей и не позволяло надежно определять реальную толщину прироста, особенно на заключительных этапах кристаллизации.

В связи с этим прогнозы скорости роста при выращивании кристаллов кварца выполняются обычно эмпирически с учетом ряда технологических параметров и базы данных, полученных в процессе промышленного синтеза разносортных кристаллов, индивидуально для каждого автоклава.

Процесс гидротермальной перекристаллизации кварца, как и рост других кристаллов из растворов при атмосферном давлении может быть описан уравнением вида

$$dm / S = k\Delta C dt, \qquad (1)$$

где m — масса кристаллизуемого вещества, S — площадь растущей грани, ΔC — пересыщение раствора, t — время, k — коэффициент пропорциональности. Уравнение (1) справедливо для любого случая роста кристалла из раствора, каким бы способом ни создавалось пересыщение в кристаллизационной среде. В случае метода температурного перепада величина ΔC зависит от ряда факторов, учет влияния которых представляет большой практический интерес для выращивания бездефектных кристаллов кварца и других минералов, тем более что в условиях гидротермального синтеза величина пересыщения раствора непосредственному измерению не поддается.

Наиболее существенно на скорость роста влияет кристаллографическая ориентация затравки, что может проиллюстрировать следующее неравенство, в котором грани кварца расположены последовательно в порядке уменьшения скорости их роста:

$$V_Z > V_S > V_{+X} > V_r > V_{-X} > V_R > V_m.$$

Детально особенности полярных диаграмм скоростей роста кристаллов синтетического кварца в сечениях поверхности скорости роста плоскостями $\{11\bar{2}0\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{0001\}$ обсуждались нами ранее [39]. Отметим, что эти данные справедливы лишь для некоторой усредненной величины пересыщения, а полярные диаграммы скоростей роста для высоких и низких пересыщений пока не составлены и должны иметь значительные взаимные отличия.

Вторым по значимости фактором, оказывающим влияние на скорость роста, является температурный перепад (ΔT) между зонами роста и растворения в автоклаве, который контролирует пересыщение раствора и конвективный массоперенос. Оптимальные значения ΔT для растворов различного состава определяются экс-

периментально с учетом конфигурации корпуса автоклава и некоторых других технологических параметров и регулируются с помощью изменения площади отверстий в диафрагме, теплоизоляции камеры роста, а также мощности электрообогрева. Предельно допустимые значения ΔT ограничиваются началом интенсивного спонтанного зародышеобразования в растворе, что приводит к образованию «паразитных» макрокристаллов (как единичных, так и в виде друзовых сростков) на деталях внутренней оснастки камеры роста и ее стенке, торцевой части пробки верхнего затворного узла, и некоторых (главным образом на $r-$, $R-$,$+X-$ и $m-$гранях) поверхностях растущих кристаллов. Гидротермальные растворы гидроокиси натрия и калия характеризуются повышенной метастабильностью по сравнению с растворами карбонатов щелочных металлов, что позволяет проводить выращивание кристаллов из растворов NaOH с высокими скоростями. Количество «паразитных» кристаллов в растворах различного состава возрастает по мере увеличения длительности ростовых циклов и температуры кристаллизации. Наряду с вышеуказанными факторами на скорость роста кристаллов оказывают влияние площади поверхности затравочных пластин S и шихтового кварца S', причем, как было установлено Р. Лодизом [32], в том случае, когда отношение $S':S > 5$, величина S' уже не влияет на скорость роста. Уравнения, учитывающие влияние основных параметров процесса перекристаллизации кварца (в том числе и интенсивности циркуляции раствора между камерами роста и растворения), предложенные впервые А. Н. Ковалевским, приведены в работе [39]. Мы не будем заострять на них внимание, поскольку они не используются в практике промышленного синтеза из-за того, что ряд слагаемых не может быть охарактеризован количественно, и технологи пользуются в основном графическими данными, полученными экспериментально.

Для осуществления целенаправленного процесса выращивания кварца определяющее значение имеет выбор растворителя и оптимальных температурных параметров кристаллизации. При этом следует учитывать не только абсолютное значение растворимости кварца, но и величину температурного коэффициента растворимости (ТКР), равного производной от концентрации насыщенного раствора по температуре (dC / dT), в пределах температурного интервала, в котором происходит растворение и рост кристалла.

Определению растворимости кварца в гидротермальных средах различного состава посвящено значительное число работ, основанных на экспериментальных данных. Имеются также сведения о растворимости кварца в чистой воде, полученные Г. К. Кеннеди,

Ф. В. Сыромятниковым, Н. И. Хитаровым [60] и рядом других авторов. Наиболее полное представление о фазовых равновесиях в системе H_2O–SiO_2 дает диаграмма изобар растворимости кварца, опубликованная Г. С. Кеннеди в 1950 году [61] для температурного диапазона 200—550°С, на которой выделена область ретроградной растворимости, где ТКР кварца имеет отрицательные значения. Однако во всех используемых в лабораторной и промышленной практике синтеза кварца водных щелочных и кислых растворителях ТКР кварца положительный. При ретроградной температурной зависимости растворимости соединений для выращивания кристаллов в условиях прямого температурного перепада, стимулирующего конвективный массообмен, шихтовой материал размещают в верхней половине автоклава, а затравки — в нижней его части. По такой схеме осуществляется синтез кристаллов берлинита из низкотемпературных ($T_к < 300$°С) гидротермальных растворов ортофосфорной кислоты. Отметим, что с повышением температуры знак ТКР для указанного растворителя меняется, и кристаллизацию берлинита можно вести на затравках, расположенных в верхней зоне автоклава.

Температурные коэффициенты растворимости кварца в растворах карбоната и гидроокиси натрия различны. Из-за низких значений ТКР в растворах NaOH удельная ($u = V/\Delta T$) скорость роста кварца меньше, чем в содовых растворах. Это явление имеет практическое значение, так как при выращивании кварца из растворов гидроокиси натрия периодические отклонения величины ΔT от заданного значения, связанные с влиянием факторов, дестабилизирующих ростовой режим, должны в меньшей степени влиять на однородность распределения примесей в кристаллическом веществе.

При выборе минерализатора следует учитывать также характер температурной зависимости его растворимости в воде. Так, например, растворимость карбоната натрия в воде уменьшается с ростом температуры [62], что отрицательно влияет на процесс травления затравок при нагреве автоклава и способствует образованию в гетерогенной кристаллизационной среде нерастворимых ферросиликатных фаз [63], которые оседают на поверхности затравок в виде пленок и полос, распространяющихся от проволоки, которой затравки иногда крепятся к рамкам.

Фазовый состав неравновесной существенно водной системы изучен в недостаточной мере для интерпретации процессов минералообразования при вводе автоклава в режим роста. На этой стадии техпроцесса плотность гидротермального раствора снижается за счет его теплового расширения, причем понижение плотности не

может быть компенсировано поступлением в раствор растворяющегося шихтового и затравочного кварца. Давление в режиме кристаллизации определяется средней температурой раствора и степенью заполнения автоклава жидкой фазой. В случае использования дистиллированной воды давление при заданной температуре с достаточно высокой степенью точности определяется по таблицам [64, 65] термодинамических свойств воды и водяного пара. Однако при гидротермальном синтезе кварца и других кристаллов используются растворы с различными минерализаторами, которые снижают парциальное давление воды в системе. Л. А. Самойлович было проведено исследование зависимости между давлением и плотностью водно-солевых растворов при повышенных температурах, преимущественно для растворителей, используемых при выращивании кварца [66]. Эти данные использовались в практике лабораторных исследований по выращиванию кристаллов кварца и кальцита, а также для геологической термобарометрии по жидким включениям в кристаллах минералов. Попытки определения давления по этим диаграммам для промышленных условий синтеза кварца приводили к значительным погрешностям, что могло быть связано как с понижением парциального давления воды, вызванного увеличением концентрации раствора при растворении кремнезема, так и трудностями в оценке эффективной (усредненной) температуры кристаллизационной среды. Следует учитывать, что температура раствора в автоклаве не сохраняется постоянной на протяжении ростового цикла из-за перераспределения кристаллизуемого вещества между зонами роста и растворения, что приводит к постепенному увеличению массы «горячего» раствора, заполняющего свободное пространство камеры растворения по мере переноса шихтового материала на затравки. Это, в свою очередь, вызывает некоторое повышение давления в системе по мере роста кристаллов, если поддерживаются постоянными температурные параметры перекристаллизации. При составлении P–V–T диаграмм растворов Л. А. Самойлович учитывались поправки на термическое и барическое расширение автоклавов. Но значения этих поправок для малоразмерных (< 1 л) лабораторных и промышленных сосудов могут не совпадать из-за различий конфигурации корпусов автоклавов, толщины их стенок и температурных градиентов при внутреннем и внешнем электрообогреве. Все эти обстоятельства привели к тому, что для промышленных условий синтеза «технических» и окрашенных разновидностей кварца из растворов гидроокиси натрия, а также карбонатов натрия и калия были получены соответствующие изохорические диаграммы непосредственно в процессе отработки кристаллизационных режимов (рис. 13).

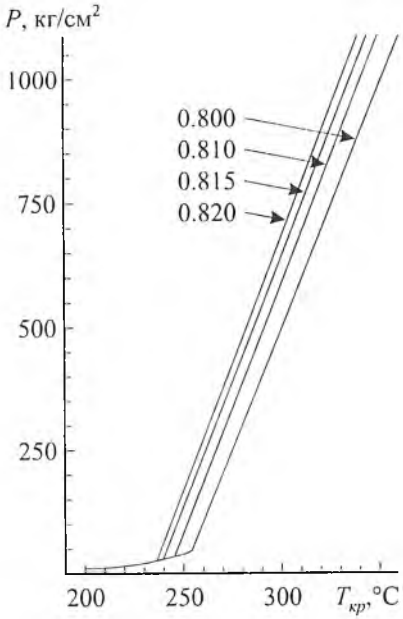


Рис. 13. *P–V–T* диаграммы для щелочных натриевых растворов с кремнеземом, полученные в процессе выполнения кристаллизационных циклов в промышленном автоклавном оборудовании.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что на кинетику процесса перекристаллизации кварца в щелочных гидротермальных растворах, помимо отмеченных ранее конструктивных особенностей автоклавного оборудования (величина удлинения корпуса) могут оказывать влияние следующие факторы:

1 — ориентация основных растущих поверхностей затравочных пластин, а также их форма, размер и ориентация во время роста относительно вектора гравитации;

2 — состав раствора (концентрация минерализатора и добавок соединений, влияющих на окислительно–восстановительный потенциал и комплексообразование в системе);

3 — температура кристаллизации;

4 — температурный перепад между зонами роста и растворения на различных стадиях роста кристаллов;

5 — плотность раствора (определяющая рабочее давление при заданном температурном режиме кристаллизации);

6 — распределение температур в зонах роста и растворения (величина осевых и радиальных градиентов температур внутри автоклава);

7 — гранулометрический и кристаллохимический состав шихтового кремнезема;

8 — эффективная суммарная площадь основных растущих поверхностей затравочных пластин;

9 — эффективная общая площадь поверхности кусков шихтового кварца;

10 — параметры ввода автоклава в режим кристаллизации (темпы нагрева автоклава, абсолютные значения обратных или прямых температурных перепадов, продолжительность периода существования обратного температурного перепада и температуры

его появления и ликвидации, темп формирования заданного прямого температурного перепада);

11 — параметры вывода автоклава из режима кристаллизации (инерционный или программируемый темп понижения температуры, наличие обратного температурного перепада перед снижением температуры с целью гидротермального травления всей партии выращенных кристаллов для выявления дислокаций);

12 — конструкция диафрагмирующего устройства (место размещения, процент открытой площади, размер и расположение отверстий, наличие и площадь сечения кольцевого зазора по периметру диафрагмы);

13 — конструктивные особенности теплоизоляции (в случае внесения изменений в существовавшие ранее устройства перед пуском сосуда в очередной ростовой цикл или в период проведения кристаллизации);

14 — конструктивные особенности затравочных контейнеров и кристаллодержателей (в том числе расстояние между основными растущими поверхностями в начале и конце роста);

15 — суммарная потребляемая мощность электронагревателей в режиме выращивания кристаллов, а также место их размещения (внутри или снаружи) в автоклаве.

Кроме этого, в некоторых случаях на результаты кристаллизации оказывают влияние случайные и систематические воздействия тепловых полей соседних автоклавов и воздушной среды цеха, дестабилизирующие термобарические параметры техпроцесса. Нельзя также полностью исключать роль ошибочных действий техперсонала, контролирующего и регулирующего температуру в автоклавах (особенно в тех случаях, когда нарушения заданных режимов намеренно не фиксируются в техдокументации). В тех случаях, когда автоклавы оснащаются наружными электронагревателями, следует размещать их по высоте корпуса сосуда таким образом, чтобы в зоне роста существовал небольшой температурный градиент, поддерживающий конвекцию, но не вызывающий больших различий в скорости роста кристаллов. Следует также стабилизировать температурные поля в камере растворения. Понижение температуры под диафрагмой приводит к регенерации и срастанию обломков шихтового кварца в верхних частях шихтовых контейнеров, что нарушает массообмен, в то время как охлаждение нижней зоны камеры растворения автоклава вызывает появление «застойной» области раствора, в которой выделяется метасиликат натрия.

На рис. 14, 15 приведены графики зависимости скорости роста $Z-$ и $r-$граней кристаллов кварца в щелочных растворах различного состава от термобарических параметров перекристаллизации, по-

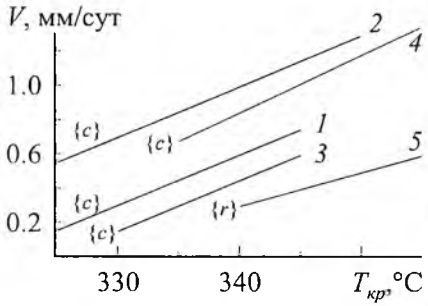


Рис. 14. Влияние состава раствора, температурного перепада и температуры кристаллизации на изменение скоростей роста граней кварца:
1, *2*, *5* — раствор карбоната натрия;
3, *4* — раствор гидроокиси натрия;
$\Delta T = 10$°C (*1*, *3*, *5*); $\Delta T = 20$°C (*2*, *4*).

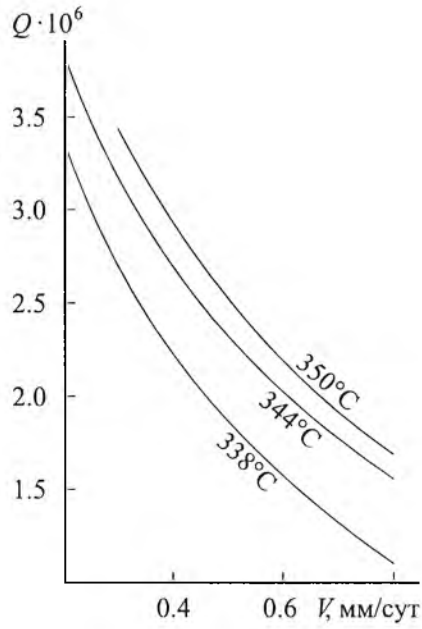


Рис. 15. Зависимость величины Q–фактора от температуры кристаллизации и скорости роста кристаллов.

лученные нами и специалистами компании National Forge Europe, а также зависимость коэффициента Q (характеризующего декремент затухания упругих колебаний пьезоэлементов на частоте 5 МГц), от условий выращивания кристаллов. Коэффициент Q, являющийся одним из основных показателей качества синтетического пьезокварца, в соответствии со стандартом МЭК определяют по величине поглощения кварца в инфракрасной области спектра. В случае использования для выращивания пьезокварца с коэффициентом Q порядка 1.8—2.0 млн. растворов NaOH в автоклаве емкостью 500 л при давлении 180—200 МПа в одном цикле за 27 суток, как уже отмечалось, может быть получено 220 кг *ZY*–кристаллов с размером по оси *Z* 22 мм, что соответствует годовой производительности не менее 5000 кг/м^3 объема автоклава. В случае выпуска пьезокварца с коэффициентом Q, равным 3 млн., при таком же размере кристаллов годовая производительность понижается до 3300 кг/м^3. Фактическая производительность завода, оснащенного 500–литровыми автоклавами, будет ниже на 10—15 %, так как необходимо часть выращенных кристаллов использовать для затравок. При синтезе кварца среднего уровня качества в растворах NaOH при

высоком давлении, по мнению специалистов National Forge, может быть достигнута вдвое большая производительность по сравнению с техпроцессом выращивания кварца такого же качества из содовых растворов при давлении 80–120 МПа. Столь высокая производительность 500-литровых автоклавов, с нашей точки зрения, обеспечивается, в первую очередь, возможностью выращивания *Z*-кристаллов с высокой ($\cong 0.75$ мм/сут) скоростью при температуре 352–354°С без «проколов» в <*Z*>-секторах за счет интенсивного конвективного массообмена в условиях высокой удельной энергоемкости техпроцесса, а также благодаря отсутствию внутренних нагревателей, уменьшающих емкость шихтовых контейнеров. Мы сочли необходимым вернуться к рассмотрению условий высокопроизводительного выращивания пьезокварца в автоклавах относительно небольшой емкости, поскольку в следующем параграфе будут представлены результаты разработок промышленных техпроцессов синтеза кварца, осуществленных во ВНИИСИМСе на крупногабаритном автоклавном оборудовании, и желательно вести сравнительный анализ эффективности наших и зарубежных технологических достижений в сфере промышленного производства кристаллов.

Основные результаты работ по синтезу технических и окрашенных разновидностей кристаллического кварца на лабораторном и промышленном автоклавном оборудовании

Разработка и оптимизация техпроцессов синтеза пьезокварца для радиоэлектронной техники

После того как первый автоклавный цех института был оснащен крупногабаритными автоклавами, на которых без существенных затруднений была освоена методика выращивания пьезокварца, разработанная лабораторией гидротермального синтеза, усилия специалистов экспериментального завода и института были ориентированы главным образом на устранение трещин и твердых минеральных включений в кристаллах. Для выращивания кристаллов на первых этапах промышленного синтеза пьезокварца во ВНИИСИМСе использовались затравочные пластины *ZX*-ориентации различных размеров, которые крепились к рамкам через отверстия проволокой. Каких-либо требований к форме и размерам кристаллов по осям *X* и *Y* потребители пьезокварца не выдвигали, что отчасти было связано с действием затратного механизма экономики страны и повышенным выходом заготовок пьезоизделий даже

из неформованных синтетических кристаллов по сравнению с их природными аналогами. Нормировался только коэффициент Q и размер кристаллов по оси Z, причем в связи с использованием кварцевых резонаторов главным образом в аппаратуре связи военного назначения, требовалось производить кристаллы с предельно высокими значениями коэффициента Q. Нами было установлено, что коэффициент Q уменьшался при захвате растущими кристаллами неструктурной примеси, концентрация которой возрастала с увеличением скорости роста и понижением температуры кристаллизации [21]. Поэтому для синтеза пьезокварца, отвечающего техническим требованиям производителей кварцевых резонаторов, приходилось значительно снижать скорость роста, что позволяло выращивать кристаллы необходимого качества, но отрицательно влияло на производительность техпроцесса.

В дальнейшем скорость роста кристаллов пьезокварца была повышена на 15—20 % за счет увеличения температуры кристаллизации и введения в раствор добавок азотнокислого лития. Массовое растрескивание кристаллов удалось предотвратить за счет гидротермального травления затравок при вводе автоклавов в режим кристаллизации и отказа от выращивания кристаллов при очень низких ($\cong$ 20 МПа) давлениях. В результате все автоклавы низкого давления на заводе ВНИИСИМСа были демонтированы.

Длительное время во ВНИИСИМСе (а в дальнейшем и на Южноуральском заводе «Кристалл») велись разноплановые исследования возможностей понижения концентрации твердых включений в кристаллах. С этой проблемой постоянно сталкивались и зарубежные производители пьезокварца. В условиях промышленного синтеза кварца на вертикально закрепленных затравках, для уменьшения количества твердых включений в кристаллах требовались значительные дополнительные трудозатраты, вызванные необходимостью тщательной очистки кристаллизационного оборудования и ужесточением требований к чистоте исходных материалов и помещений. Все это отрицательно сказывалось на производительности техпроцесса и увеличивало себестоимость продукции. До настоящего времени на мировом рынке синтетического пьезокварца градация качества кристаллов в соответствии со стандартом Международной электротехнической комиссии, проводится с учетом размеров и количества твердых включений, причем даже высшая (Ia) категория сортности, допускает присутствие в 1 см^3 кристаллического материала нескольких включений размером от 30 до 100 мкм.

Для исследования влияния различных факторов на образование и консервацию в синтетическом кварце твердых включений, названных технологами «присыпкой», во ВНИИСИМСе использова-

лось главным образом промышленное автоклавное оборудование. В первую очередь были приняты меры по дополнительной очистке затравочных и шихтовых контейнеров, а также стенок камеры кристаллизации. Горловины автоклавов в период межцикловых простоев перекрывались специально изготовленными крышками. Началась апробация шихтового кварца различных месторождений, и были внедрены операции ручной сортировки, термодробления и промывки шихтового материала, а также фильтрации исходного раствора при его заливке в автоклавы. Рассматривались возможности использования различных «ловушек» «присыпки» и фильтров для предотвращения переноса минеральных мелкокристаллических фаз (минералов–«узников») из камеры растворения в зону кристаллизации, которые попадали в раствор из многофазовых включений по мере растворения жильного шихтового кварца. Проводилась закупка для шихты бразильской «ласки» (прозрачных обломков, накапливающихся на месторождениях при обогащении кристаллов). Первоначально в лабораторных, а в дальнейшем и на промышленных автоклавах были проведены опыты по выращиванию кварца на шихте из синтетических *Z*–кристаллов, в которых были выращены кристаллы с малым содержанием твердых включений. Одновременно начали проводить исследования химического и фазового состава твердых включений, которые подтвердили опубликованные данные зарубежных специалистов о том, что в основном твердые включения в синтетическом кварце представлены микроскопическими кристаллами акмита ($NaFeSi_2O_6$), образующимися в результате взаимодействия гидротермальных щелочных растворов с аппаратурным железом. В случае использования растворов с добавками литиевых соединений в автоклавах кристаллизовался эмелеусит, образующий микрокристаллические налеты сиреневого цвета на поверхности деталей внутренней оснастки и нередко попадающий в растущие кристаллы. Кроме этих минералов японские специалисты обнаружили в синтетическом кварце сферические сростки игловидных микрокристалликов волластонита, в связи с чем были введены ограничения на содержание ионов кальция в шихтовом кварце и воде, используемой для приготовления растворов. Довольно часто мы обнаруживали в кристаллах синтетического пьезокварца включения микроскопических сростков кристаллов кварца. Чаще всего включения кварца встречались в *R*–кристаллах аметиста, что сопровождалось локальным растрескиванием нароспего материала возле таких включений.

Очистку донной части промышленных автоклавов от осадков «тяжелой фазы» затрудняли внутренние нагреватели, размещенные в камере растворения. Для удаления накапливающегося от цикла к

циклу осадка, представлявшего собой брекчиевидную массу, состоящую из мелких обломков шихты, сцементированных метасиликатом натрия, применялись различные методы:

а) растворение в проточной горячей воде и перекиси водорода;

б) высокотемпературный нагрев газовыми горелками, вызывающий дегидратацию и вспенивание верхнего слоя осадка;

в) разрыхление силикатной массы перфораторами.

Гораздо лучших результатов удалось достигнуть при очистке камеры растворения гидротермальной промывкой автоклава водой с последующим стравливанием жидкой фазы под давлением. Но это отнимало много времени и требовало дополнительных трудозатрат. Тем не менее, гидротермальная промывка автоклавов стала применяться на заводах по синтезу кварца в России, когда выяснилось, что другие способы очистки автоклавного оборудования (вплоть до протирки стенок камеры кристаллизации этиловым спиртом) оказались не только малоэффективными, но и приводили иногда к увеличению количества твердых включений в кристаллах. Не удалось также полностью исключить врастание в $<Z>$–сектора роста твердых включений при разращивании ZY–затравок, расположенных в контейнерах таким образом, чтобы грань $-X$ была обращена вверх, что должно было способствовать аккумуляции твердых частиц в секторе $<-X>$. Предпринимались также попытки синтеза пьезокварца без включений акмита за счет изменения окислительно–восстановительного потенциала гидротермального раствора. По рекомендации профессора Н. П. Ермакова для подавления кристаллизации акмита предлагалось снизить парциальное давление кислорода в гидротермальной среде. Для этого автоклав после закрытия затвора заполнялся водородом из баллонов, что создавало избыточное давление газовой фазы в сосуде при комнатной температуре. Такой эксперимент пришлось провести в автоклаве объемом 12 000 л, изготовленном из стали, устойчивой к водородному охрупчиванию при температуре 350°С.

Большинство разновидностей сталей не относится к водородостойким материалам и не применяется для изготовления оборудования, где содержится водород. Даже нержавеющие коррозионно–стойкие стали (08Х13,12Х13, 12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т) имеют стойкость 5 баллов по десятибалльной шкале, т. е. могут работать в среде с водородом порядка одного года [67] при температуре не выше 100°С и охрупчиваются при 500°С. Процесс изменения механических свойств сталей вызван поверхностной адсорбцией и последующей диффузией в металл атомарного водорода, скорость которой возрастает с увеличением температуры и давления. Считается, что охрупчивание вызвано взаимодействием водорода с карби-

дом железа (цементитом), проникающим в октаэдрические пустоты кристаллической решетки цементита. Помимо этого, водород может образовывать растворы внедрения в феррите, вызывая напряжения в структуре металла, а также формировать гидриды, скапливаться в пустотах на стыках зерен, на фронте распространения микротрещин. В местах скопления атомарный водород переходит в молекулярный, что связано с увеличением объема и появлением дополнительных напряжений и трещин. Повышенную стойкость к водородному охрупчиванию проявляют стали, содержащие сильные карбидообразующие элементы (Cr, V, Ti, Mo, Nb), препятствующие обезуглероживанию. Поэтому при прочих равных условиях более стойкими оказываются высокохромистые стали.

Результаты эксперимента оказались отрицательными по целому ряду показателей. После завершения цикла и снижения температуры из автоклава пришлось стравливать водород. При этом, в результате адиабатического расширения газовой фазы в верхней части камеры роста автоклава резко понизилась температура, и во всех без исключения кристаллах шести верхних ярусов в результате термоудара образовались многочисленные трещины. Кристаллы нижнего контейнера, находившиеся в растворе при стравливании водорода, не имели трещин, но в них присутствовали включения акмита в обычном для промышленных условий роста кварца количестве. Все детали внутренней оснастки автоклава (рамки затравочного контейнера, диафрагма, шихтовые контейнеры), изготовленные из обычной конструкционной стали, хрупко разрушались при попытках их извлечения из автоклава в результате водородного охрупчивания в гидротермальных условиях.

Несколько позже в этом же автоклаве начальник цеха гидротермального синтеза опытно-экспериментального завода ВНИИСИМСа провел еще один экспериментальный цикл синтеза пьезокварца, результаты которого (100 %-ный брак по количеству «присыпки») однозначно показали, что интенсификация конвекции в автоклаве приводит к резкому увеличению количества нерастворимых твердых частиц в камере кристаллизации и, соответственно, в растущих кристаллах. Автоклавы емкостью 12 000 л, как и большинство других промышленных сосудов синтеза кварца, были оснащены внутренними электронагревателями. По сравнению с другими автоклавами эти сосуды имели весьма низкую удельную энергоемкость, не превышающую 6 Вт/л. В режиме синтеза пьезокварца суммарная мощность нижних и верхних нагревателей от цикла к циклу обычно изменялась в пределах 60—80 кВт. Но в опытном цикле общая мощность нагревателей была увеличена до 120 кВт, что настолько повысило скорость движения восходящих конвекционных потоков,

что они стали переносить из камеры растворения в зону кристаллизации скопившиеся в донной части автоклава твердые силикатные фазы. Столь значительное повышение мощности нагревателей, по мнению некоторых работников завода, должно было увеличить массообмен и повысить качество продукции. Но при этом не учитывалось, что в условиях чрезвычайно интенсивной конвекции раствора при одном и том же температурном перепаде пересыщение может значительно меняться из-за того, что в камере растворения не всегда будет достигаться равновесная концентрация кремнезема в результате чего массообмен может даже понижаться. Впервые на возможность такой ситуации указал в своей диссертации главный технолог завода ВНИИСИМСа А. Н. Ковалевский. К этому можно добавить, что все доводы инициаторов эксперимента на 12 000-литровом автоклаве о возможном повышении качества кристаллов пьезокварца не были подкреплены фактическими материалами по изучению кинетики кристаллизации кварца и его структурно-морфологическими характеристикам. Иными словами, работники завода в то время не имели четких представлений о показателе качества кристаллов, которые могли бы быть повышены при выращивании кристаллов в условиях увеличенного расхода электроэнергии. В итоге все эксперименты в крупногабаритных автоклавах цеха гидротермального синтеза были прекращены.

В процессе изучения распределения кристаллов с различным содержанием «присыпки», выращенных в различных автоклавах, не удавалось установить каких-либо закономерностей и пришлось ввести сплошной контроль качества синтетического кварца по показателям концентрации и размеров твердых включений. Иногда приходилось проводить обогащение продукции опиловкой отдельных участков кристаллов с большим содержанием акмита. Все это создавало значительные препятствия для внедрения синтетического пьезокварца в радиоэлектронную технику.

Когда стала очевидной бесперспективность попыток синтеза кварца с минимальной концентрацией «присыпки» на вертикально размещенных затравках, во ВНИИСИМСе началась разработка технологии выращивания пьезокварца на горизонтально ориентированных экранированных по верхней Z-плоскости формованных затравках ZY-ориентации для промышленных автоклавов объемом 4000 л.

Первые опыты по выращиванию кварца на горизонтально ориентированных затравках были проведены В. Е. Хаджи в конце 50-х годов для получения кристаллов с включениями минералообразующей среды, поскольку было известно, что двухфазовые включения раствора часто возникают над твердыми частицами, вросши-

ми в кристалл. Такие включения, по мнению Н. П. Ермакова, могли быть использованы для геологической термометрии. При изучении выращенных кристаллов было замечено, что в нижних Z–пирамидах роста твердые включения отсутствуют, в то время как на обращенных вверх гранях оседало большое количество твердых включений на протяжении всего ростового периода. Результаты этих экспериментов вскоре были использованы при разработке методики синтеза кристаллов кварца оптических кондиций, в котором не допускалось присутствие включений, вызывающих рассеивание света. Кроме того, в промышленных циклах синтеза пьезокварца в автоклавы начали помещать горизонтально ориентированные, так называемые, «контрольные» затравки небольших размеров, для получения кристаллов–«ловушек» твердых включений, которые служили индикаторами содержания нерастворимых частиц в гидротермальном растворе в различные периоды кристаллизации. Из кристаллов, выращенных на контрольных затравках ZY–среза готовились также препараты для исследования закономерностей распределения примесей в объеме различных пирамид роста синтетического кварца и сопоставления полученных результатов с данными испытаний радиофизических свойств кристаллов. Однако из–за того, что первоначально кристаллы оптического кварца выращивали в малом количестве в 500–литровом автоклаве с крайне низкой удельной производительностью на затравках произвольной формы, использование приема экранированного, «одностороннего» выращивания кристаллов пьезокварца без «присыпки» длительное время считалось во ВНИИСИМСе малоперспективным направлением. Лишь после того как все попытки решения этой задачи другими путями дали отрицательные результаты, пришлось вернуться к методу экранировки.

Решающие шаги в разработке промышленного техпроцесса синтеза «односторонних» кристаллов, получивших вскоре название «блоковых», были сделаны во ВНИИСИМСе лишь после того, как нами была предложена Г–образная конструкция экрана–кристаллодержателя, предусматривающая унификацию формы и размеров затравок ZY–ориентации.

Вскоре после этого сотрудниками конструкторского отдела института было разработано несколько вариантов конструкций затравочных контейнеров для Г–образных кристаллодержателей, а также деталей для крепежа затравок на экранах. С помощью нового кристаллодержателя производилась экранировка одной из Z–плоскостей прямоугольной затравки ZY–среза, а также ее торца со стороны грани положительной тригональной призмы. Рост затравки в направлении оси $-X$ не блокировался. Внедрение Г–образных

экранов в практику промышленного синтеза кварца позволило решить следующие задачи:

1) впервые в мировой практике осуществить выращивание в промышленных масштабах кристаллов пьезокварца без твердых минеральных включений;

2) сократить прирост плотности ростовых дислокаций в синтетическом пьезокварце;

3) организовать в России массовый выпуск стандартизированных по форме и размерам кристаллов пьезокварца;

4) значительно увеличить стабильность физических свойств кристаллов, которые формировались практически одной пинакоидальной пирамидой роста (кристаллический материал сектора <−*X*>, занимавший не более 5 % объема кристалла, обычно удалялся при ориентировке *X*−плоскости, а затравочная пластина отпиливалась для повторного использования);

5) значительно сократить непроизводительный расход шихтового кварца за счет блокировки нарастания граней +*X* на всех кристаллах;

6) на базе опыта, накопленного при испытаниях различных конструкций кристаллодержателей блоковых *Z*−кристаллов, разработать и внедрить П−образные экраны для выращивания монопирамидальных +*XY*−кристаллов для акустоэлектронных устройств.

При выращивании пьезокварца на горизонтально расположенных затравках экспериментально определялись предельно допустимые зазоры между экранами, величина которых зависела от общей площади поверхности затравочных пластин и планируемой величины прироста в направлении оси *Z*. При сокращении дистанции между затравками и чрезмерном увеличении ростовой поверхности в кристаллах, растущих в центральной области камеры кристаллизации, нередко возникали «проколы». Поэтому производительность автоклавов в случае их использования для выращивания кристаллов под экранами значительно (на 25−30 %) снижалась. Лишь в последние годы для 1500−литровых автоклавов удалось отработать температурные режимы синтеза, позволяющие увеличить выход кондиционного блокового пьезокварца, что практически устранило различия производительности техпроцессов выращивания кристаллов на горизонтально и вертикально размещенных затравках.

На протяжении длительного периода времени основная масса кристаллов пьезокварца на Южноуральском заводе «Кристалл» и опытно−экспериментальном производстве ВНИИСИМСа выращивалась на разноразмерных, вертикально завешенных, *ZX*−затравках. Исключение составляли кристаллы «блокового» пьезокварца, синтез которых был освоен только на заводе ВНИИСИМСа, а техно-

логические и технические решения этого техпроцесса запатентованы в России и некоторых других странах*. Массовое применение «формованных» *ZY*–затравок для выращивания «двусторонних» кристаллов началось на предприятиях России лишь после освоения зарубежного рынка пьезокварца, в том числе в таких странах как США и Япония, а также внедрения штрипсовых распиловочных станков. Одновременно потребовалось освоить новые методы оценки качества пьезокварца:

1) определять количество каналов травления, возникающих на дислокациях, при травлении пластин из кристаллов в горячем растворе бифторида аммония;

2) выявлять напряжения в *ZY*–кристаллах и *Y*–стержневом кварце;

3) проводить оценку стабильности коэффициента *Q* в наросшем слое;

4) исследовать зависимость между количеством каналов травления и плотностью дислокаций в затравках для различных условий синтеза кварца.

Помимо этого потребовалось разработать прогрессивные конструкции затравочных контейнеров для различных типов промышленных автоклавов. Для увеличения выхода продукции пришлось вернуться к рассмотрению целесообразности использования систем внутреннего электрообогрева автоклавов.

Параллельно с этим во ВНИИСИМСе в чрезвычайно сжатые сроки для автоклавов емкостью 1500 л был освоен техпроцесс синтеза *Y*–стержневых кристаллов. Выращивание *Y*–стержневого пьезокварца в автоклавах объемом 4000 л было начато также на Южноуральском заводе «Кристалл». Значительные трудности в успешной реализации контрактов с зарубежными компаниями создавали большие различия в толщине кристаллов, растущих в различных областях камеры кристаллизации отечественного автоклавного оборудования. Зарубежные потребители пьезокварца в основном использовали кристаллы с низким коэффициентом *Q*. Поэтому синтез пьезокварца (например, для часовых резонаторов по контрактам с японскими фирмами) проводился с высокой скоростью, что при большой площади завески затравок приводило к появлению «проколов» на заключительных стадиях роста кристаллов, особенно в осевой области камеры кристаллизации. Тем не менее, по

* В последнее время синтез экранированных *ZY*–кристаллов кварца весом до 2.5 кг осуществляет японская компания Тойоком.

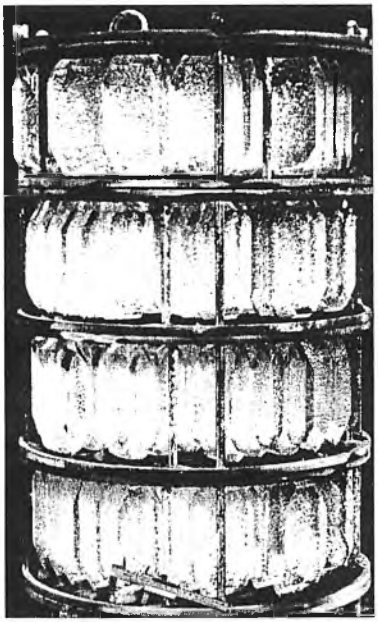


Рис. 16. Затравочный контейнер с двусторонними формованными бездефектными кристаллами пьезокварца, выращенными в 1500–литровом автоклаве.

мере накопления технологической информации удалось значительно увеличить производительность 1500–литровых автоклавов при выращивании формованных *ZY*–кристаллов. На рис. 16 представлены секции затравочных контейнеров с блоковыми и двусторонними формованными бездефектными кристаллами, выращенными в циклах с высокой идентичной удельной производительностью.

Для удовлетворения спроса на дисковые полуфабрикаты для производства фильтров на поверхностных акустических волнах во ВНИИСИМСе были отработаны режимы синтеза *ZY*–кристаллов пьезокварца, с размером по оси *Z* до 10–12 см. Первый 600–суточный цикл выращивания *ZY*–кристаллов пьезокварца в автоклаве объемом 4000 л был выполнен по заказу из Чехословакии. Поэтому в дальнейшем больших трудностей при синтезе *ZY*–кристаллов в автоклавах различной емкости не возникало. Тем не менее, для получения крупноразмерных *ZY*–кристаллов потребовалось регулярно проводить кристаллизационные циклы длительностью порядка 200 суток, определить оптимальные скорости роста кристаллов в растворах карбоната (для 4000–литровых) и гидроокиси натрия (для 1500–литровых автоклавов) и уточнять параметры ввода автоклавов в ростовой режим при значительно уменьшенной площади затравок. В длительных ростовых циклах (по сравнению с краткосрочными) на выход кондиционной по размерам продукции в большей мере негативно влияли радиальные и вертикальные градиенты скорости роста в автоклавах.

Наряду с этим, вначале в лабораторных, а с 1998 года и в 1500–литровых автоклавах начали выращивать *rX*– и *rY'*– кристаллы для создания затравочной базы *r*–кристаллов и выпуска опытных образцов 3– и 4–дюймовых дисков АТ–среза без фрагментов затравки и секторов роста <+*X*> и <–*X*>, которые присутствовали в дисках, изготовленных из *Z*–кристаллов. Для получения первых за-

травок rY'–ориентации нами при содействии П. Ф. Булавина использовался крупноразмерный XY–кристалл пьезокварца, из которого удалось выпилить несколько r–затравок с размерами проекции оси Y на r–плоскость порядка 380–400 мм и шириной по оси X до 44 мм. Эти затравки последовательно разращивались в десяти 24–литровых автоклавах для увеличения размеров кристаллов по оси X. В каждом цикле максимальный прирост затравок в этом направлении составлял около 20 мм, (но только для пластин, которые выпиливали из средней части rY'–кристалла). Остальные затравки имели меньшие размеры из–за выклинивания r–секторов гранями острейшего (под R–грань) ромбоэдра $(20\bar{2}1)$ и отрицательного тригонального трапецоэдра, за счет секторов роста которых и происходило разрастание r–кристалла по оси X. Одновременно проводилось определение составов и концентраций минерализаторов для синтеза r–кристаллов, а также уточнялись температурные параметры перекристаллизации. Работа осложнялась тем, что в малогабаритных автоклавах требовалось в крайне сжатые сроки вырастить затравочные кристаллы в количестве, достаточном для проведения первых ростовых циклов в 1500–литровом сосуде. Увеличению выхода затравок препятствовало двойникование кристаллов во время роста, а также малоэффективная распиловка кристаллов на затравки алмазными дисковыми пилами. Штрипсовая распиловка rY'–кристаллов была освоена лишь в 1999 году, уже после того как выяснилось, что при распиловке алмазными пилами природного малодислокационного кристалла в r–затравках образовались деформационные дислокации. Весь комплекс работ, связанных с освоением техпроцесса синтеза r–кристаллов, осуществляли сотрудники отдела гидротермального синтеза.

Вначале мы считали, что синтез пьезокварца на r–затравках в технологическом аспекте не вызовет затруднений, так как грань отрицательного ромбоэдра проявляет высокую морфологическую устойчивость в гидротермальных щелочных средах в очень широком диапазоне термобарических параметров при различных (в том числе и высоких) пересыщениях и температурах. Однако уже первая серия экспериментов, выполненная с использованием раствора NaOH, показала, что значительное (> 0.5 мм/сут на сторону) увеличение скорости роста, а также повышение температуры кристаллизации приводит к образованию ростовых двойников (дофинейских в $<r>$– и бразильских – в $<2021>$–секторах роста r–кристаллов). Таким образом, попытки быстрого разращивания rY'–затравок при высоких пересыщениях и температурах не увенчались успехом, и в дальнейшем стали использовать содовые растворы, в ко-

торых скорость роста пришлось понизить (в некоторых циклах, проведенных в 4 %-ном растворе NaOH, она достигала 0.9 мм/сут на сторону), но зато удалось вырастить *rY'* и *rX*-кристаллы без двойников.

Для ускорения работ по развитию затравочной базы *r*-кристаллов были внесены изменения в структуру отдела и организованы две новые лаборатории по кварцевой проблематике, а для разращивания *rY'*-кристаллов было выделено десять 24-литровых автоклавов. Кроме выращивания *rY'*-кристаллов для получения крупных *rX*-затравок проводилась распиловка на *r*-затравки *ZY*-кристаллов, у которых толщина наросшего слоя превышала 100—110 мм. Для выращивания кристаллов на таких затравках использовался единственный автоклав с внутренним диаметром 160 мм. Предлагалось также расточить имеющийся в институте 60-литровый автоклав с диаметра 160 до 200—220 мм и после пересчета давления (автоклав № 14 был рассчитан на давление 180 МПа) использовать его для выращивания затравочных *r*-кристаллов. Однако эти работы осуществить не удалось, хотя техническими возможностями для реконструкции автоклава, не использовавшегося для других экспериментов, институт располагал. После того как были накоплены затравки, начались эксперименты по синтезу *r*-кристаллов в автоклаве емкостью 1500 л. Воспроизводимость лабораторных результатов оказалась достаточно высокой, но стремление вырастить в одном и том же цикле затравочную и товарную продукцию приводило к получению кристаллов с недостаточно высоким коэффициентом *Q*. Было замечено, что на всех *r*-кристаллах, выращенных в 1500-литровых автоклавах, вицинали на грани отрицательного ромбоэдра имеют значительно большие размеры, чем на образцах, выращенных в лабораторных автоклавах и достигают иногда 10—12 см в диаметре.

В США на заводе компании Пир-Хоффман выращивание *rX*-кристаллов для выпуска 3- и 4-дюймовых дисков AT-среза проводится в растворе карбоната натрия при сравнительно низком давлении. Для распиловки кристаллов на затравки и полуфабрикаты применяются штрипсовые станки. Ростовые двойники в кристаллах не возникают.

Как уже отмечалось, *rY'*-кристаллы не имеют граней дитригональной призмы и бипирамиды, а со стороны X-ребер затравки ограняются острейшими (под *R*-грань) ромбоэдрами в комбинации с трапецоэдром (со стороны ребра *X*). На гранях острейшего ромбоэдра образуются ступенчатые акцессории, близкие по ориентации к ребру *R/m*. Расстояние между отдельными уступами примерно

одинаково на всех 4 гранях этого ромбоэдра и составляет 5—6 мм. На гранях трапецоэдра вицинали представлены штрихообразными выступами, расстояние между которыми составляет величину порядка 1 мм. Иногда на этих гранях возникают двойниковые акцессории, вызванные образованием бразильских двойников.

Для выращивания малодислокационных *r*–кристаллов в мобрезерве был подобран и распилен на *r*–затравки один крупный природный кристалл. Однако после гидротермального травления полученных после распиловки затравочных *r*–пластин на их поверхности были обнаружены многочисленные остродонные ямки травления, сгруппированные дугообразными полосами вдоль траектории перемещения в кристалле кромки алмазного отрезного диска. Ямки травления располагались симметрично по обе стороны затравочных пластин. Для идентификации дефектов, выявленных травлением, мы применили рентгентопографический метод. Но предварительно на протравленных затравках в краткосрочном цикле под экранами были выращены односторонние *r*–кристаллы, из которых вырезались пластинки *X*– и *Y*–среза для снятия рентгентопограмм. В результате Л. Д. Белименко было установлено, что в затравках присутствуют деформационные дислокации, переходящие и в наросший материал. Деформационные дислокации раньше не встречались в *r*– и *Z*–затравках, вырезанных из синтетических и природных кристаллов алмазными пилами, причем *r*–затравки готовились для синтеза аметиста из *ZX*–кристаллов в большом количестве, но, как и кристаллы, не подвергались рентгентопографическим исследованиям и гидротермальному травлению. Поэтому можно допустить, что деформационные дислокации не выявлялись даже, если они и появлялись в затравках при распиловке кварца некачественными алмазными пилами, особенно при форсированных режимах распиловки кристаллов или работе на станках с неисправной гидравлической системой поддержки режущего инструмента.

В настоящее время распиловка *rY'* и *rX*–кристаллов на затравки проводится на штрипсовых станках, что увеличивает выход пластин и не вызывает нарушений однородности структуры кристаллической решетки кварца. Для исключения случаев попадания ростовых двойников в затравки и полуфабрикаты пьезоизделий на производственных участках синтеза и переработки *r*–кристаллов потребуется использовать операции травления кварца во фтористоводородной кислоте, как это практиковалось ранее при разработке техпроцесса синтеза оптически однородного кварца.

Иногда кристаллы пьезокварца выращивают на *Y*–стержневых затравках. Эти кристаллы после разбраковки, ориентировки *X*–плоскости и шлифовки *Z*–поверхностей распиливают штрипсами

на пластинки АТ–среза. Из каждой такой пластинки получают две заготовки пьезоэлементов, образованные секторами роста Z–граней. Значительная часть наросшего кристаллического материала и затравка уходят в отходы. Поэтому на российских заводах по синтезу кварца длительное время не выращивали Y–стержневые кристаллы, и вопрос об организации выпуска такой продукции возник лишь после того, как появились заказы американских и японских компаний на стержневой пьезокварц. Во ВНИИСИМСе разработка технологии выращивания стержневых кристаллов проводилась параллельно на лабораторных и промышленных 1500–литровых автоклавах. Одновременно сотрудники конструкторского бюро проектировали кристаллодержатели и затравочные контейнеры для стержневых затравок сечением 2×3 мм и длиной 208 мм. Эти конструкции проходили испытания в лабораторных и промышленных автоклавах и модернизировались с учетом полученных результатов. Стержневые затравки выпиливали из формованных ZY–кристаллов, которые распиливались вначале на штрипсовых станках резонаторного цеха Угличского часового завода. В дальнейшем штрипсовая распиловка была внедрена во ВНИИСИМСе и на заводе «Кристалл», где кварц на затравочные Y–стержни раньше распиливали алмазными отрезными дисками на плоскошлифовальных станках.

Основная технологическая задача по синтезу кварца на Y–стержневых затравках сводилась к стабилизации скорости роста, которая значительно снижалась в конце цикла из–за увеличения активной поверхности роста кристаллов по сравнению с относительно малой начальной величиной площади поверхности стержневых затравок. Нестабильность скорости роста вызывала увеличение коэффициента Q в наружной зоне кристалла, выходящее за пределы технических требований производителей пьезоизделий. Стабилизация скорости роста осуществлялась за счет программируемого увеличения температурного перепада. Динамика изменения перепада на разных этапах роста определялась экспериментально вначале на лабораторных, а в дальнейшем и на промышленных автоклавах, в которых изменение перепада отражалось не только на однородности Q–фактора, но и способствовало уменьшению градиентов скорости роста стержневых кристаллов. В результате выделения для синтеза стержневого кварца большого количества 1500–литровых автоклавов разработка техпроцесса синтеза стержневых кристаллов была проведена за короткий период времени, что обеспечило выполнение контрактов на поставки Y–стержней в США и Японию. Работы по синтезу этих кристаллов хотя и не получили дальнейшего развития, но способствовали освоению и внедрению

штрипсовых распиловочных станков на заводах по синтезу кварца в России, а программируемое изменение температурного перепада стало практиковаться и при синтезе некоторых других разновидностей кристаллов кварца.

После того как в начале 60–х годов были выращены первые образцы Z–кристаллов оптически однородного кварца, появились заказы на заготовки оптических деталей с большими (>50 мм) размерами по оси Z. Для выращивания кристаллов таких размеров на Z–затравках требовалось проводить чрезвычайно длительные ростовые циклы. Система энергоснабжения первого автоклавного цеха ВНИИСИМСа в указанный период времени еще не дублировалась, что создавало опасность аварийного отключения питания электронагревателей. Такие случаи имели место в некоторых циклах выращивания пьезокварца. Даже при краткосрочном (5–10 мин) прекращении подачи электроэнергии в кристаллах возникали свили, которые можно было обнаружить невооруженным глазом в полированных препаратах, а зачастую и в необработанных кристаллах. Свилеватый кварц не мог использоваться в качестве оптической среды. В связи с этим по указанию директора ВНИИСИМСа В. П. Бутузова были приняты меры по созданию затравочного фонда крупноразмерных пластин X–среза из природного кварца. Такие кристаллы приобретались за счет ассигнований на научно–исследовательские работы по созданию методики выращивания оптического кварца. Экспериментальные исследования по определению оптимальных условий и особенностей роста X–кристаллов были проведены Л. А. Самойлович, которая выполняла опыты по синтезу X–кристаллов в лабораторных автоклавах. Одновременно несколько X–кристаллов на крупноразмерных затравках из природного кварца было выращено в 500–литровом автоклаве отдела гидротермального синтеза. Было установлено, что эти кристаллы могут применяться в качестве оптического материала, несмотря на повышенное (по сравнению с Z–кристаллами) содержание структурной примеси алюминия. Выращивание проводилось одновременно с Z–кристаллами под горизонтальными экранами, к которым затравки прилагали плоскостью отрицательной тригональной призмы, а наращивание велось только на нижнюю $+X$–плоскость. В дальнейшем Z– и X–кристаллы стали выращивать раздельно при различных пересыщениях. Более детально этот вопрос будет рассмотрен в следующем параграфе, посвященном синтезу оптического кварца. Что касается дальнейших работ по выращиванию X–кристаллов, то они неожиданно получили интенсивное промышленное развитие в связи с разработкой акустоэлектронных устройств на поверхностных и объемных волнах, которые использова-

лись в радиолокационных системах военного назначения. В таких устройствах применялись кварцевые звукопроводы («линии задержки») с разнопрофильными электродами для кодирования и дешифровки СВЧ–сигналов, причем для увеличения разрешающей способности радиолокационных станций требовались звукопроводы на поверхностных волнах в виде пластин XY–среза с максимально возможным размером по оси Y. Первые партии крупноразмерных кристаллов и затравок XY и XZ–ориентации, полученные сотрудниками отдела гидротермального синтеза в опытах по синтезу оптического кварца в 500–литровом автоклаве, были переданы на опытно–экспериментальный завод ВНИИСИМСа в конце 60–х годов после испытаний материала $<Z>$– и $<+X>$–пирамид роста, проведенных в Горьковском радиотехническом институте, где разрабатывались кварцевые линии задержки. Переданные для разращивания образцы XY–кристаллов кварца имели размер по оси Y до 470 мм, а XZ–кристаллы – размеры по оси Z от 250 до 300 мм. Наряду с X–затравками работники завода получили данные по условиям выращивания X–кристаллов, что обеспечило быстрое освоение процесса синтеза X–кристаллов пьезокварца в автоклавах объемом 4000 л. Поскольку во ВНИИСИМСе была создана уникальная сырьевая база кварца для акустоэлектронной техники, на опытно–экспериментальный завод из ряда научно–исследовательских учреждений, проводивших разработку кварцевых линий задержки, были переданы техдокументация и оборудование для серийного выпуска звукопроводов. Благодаря этому во ВНИИСИМСе по инициативе М. И. Голикова и Л. Н. Романова был организован специализированный участок для производства кварцевых линий задержки. Это подразделение длительное время обеспечивало финансовое благополучие опытно–экспериментального завода, постоянно имея большой объем заказов от различных предприятий оборонной промышленности.

При выращивании кристаллов на прямоугольных затравках XY–среза с размерами по осям Y и Z свыше 400 и 70 мм значительная часть (> 30 %) кристаллического материала формировалась секторами роста базиса, которые лишь в конце ростового цикла выклинивались гранями основных ромбоэдров. В процессе переработки X–кристаллов на заготовки звукопроводов кварц из $<Z>$– и $<-X>$–секторов поступал в отходы, а затравка выпиливалась и после шлифовки снова использовалась для разращивания. Особых требований к величине коэффициента Q, содержанию различных примесей, твердых включений и дислокаций потребители кварцевых звукопроводов не выдвигали, что упрощало процесс синтеза и позволяло проводить выращивание X–кристаллов пьезокварца на

затравках, размещенных в автоклаве вертикально. При выращивании X–кристаллов на грани $+X$ никогда не возникали ростовые двойники, и поэтому не требовалось выполнять оценку однородности затравочных пластин травлением в плавиковой кислоте. Для увеличения производительности автоклавного оборудования, задействованного для синтеза X–кристаллов пьезокварца, технологами цеха гидротермального синтеза были разработаны и внедрены П–образные экраны, с помощью которых блокировался рост граней базиса и отрицательной тригональной призмы, и благодаря этому вырастали кристаллы, образованные только пирамидой роста грани положительной тригональной призмы. Значительный творческий вклад в решение многих технологических задач выращивания X–кристаллов пьезокварца был внесен технологами завода и в первую очередь В. Н. Сальниковой, которой впервые удалось осуществить синтез искусственно сдвойникованных по плоскости отрицательной тригональной призмы X–кристаллов, сформированных лишь двумя $<+X>$–секторами.

Вначале при выращивании пьезокварца на экранированных X–затравках в кристаллах возникали многочисленные трещины, которые вскоре были устранены за счет установки между затравкой и экраном прокладок из стальной фольги, для компенсации термонапряжений на контакте X–затравки с экраном. Использование прокладок ликвидировало срастание кристаллов с экранами, что приводило к образованию сколов на контактных $Z-$ и $-X$–поверхностях $+X$–блока. В условиях массового выпуска X–кристаллов для воспроизводства частично формованных X–затравок выращивали ZY–кристаллы с размером по оси Z 60–70 мм, которые затем распиливались дисковыми пилами на X–затравки. В таких затравках резко сокращалось количество дислокаций, имеющих выход на поверхность роста. Поэтому в X–кристаллах прирост плотности ростовых дислокаций происходил главным образом за счет образования дислокаций на твердых включениях. Но этот показатель качества пьезокварца, как уже отмечалось, не учитывался при выпуске звукопроводов. С переходом к рыночной экономике спрос на X–кристаллы пьезокварца резко сократился, и выпуск их был прекращен.

В заключение можно констатировать, что в области синтеза высококачественного пьезокварца уровень технологических разработок, выполненных во ВНИИСИМСе в дореформенный период, длительное время опережал достижения зарубежных специалистов в этой отрасли техники и обеспечил массовое внедрение пьезоизделий из синтетического кварца практически во всех отраслях радиоэлектронной промышленности, производящей аппаратуру военного

назначения. Однако выращивание пьезокварца с предельно высоким значением коэффициента Q отрицательно сказалось на производительности автоклавного оборудования, что явилось одной из причин неоправданно большого развития производственных мощностей по синтезу кварца в России. Наряду с этим мало внимания уделялось конструированию и выпуску прогрессивного оборудования для обработки кварцевых кристаллов. Не были созданы производственные комплексы по синтезу кварца и производству пьезоизделий. Не проводились в необходимых объемах опытно-промышленные исследования, направленные на реализацию результатов научных разработок по воспроизводству высококачественного затравочного кристаллосырья, что требовало периодического восполнения дефицита затравочного материала за счет импорта кварца. Все эти недоработки, лишившие отечественные заводы синтетического кварца возможности полноценного освоения зарубежного кварцевого рынка, были вызваны ведомственной разобщенностью предприятий, а также недооценкой перспектив широкого использования кварцевых резонаторов и фильтров в современной бытовой технике, что могло обеспечить интенсивное развитие ряда отраслей экономики страны и, прежде всего, современных систем связи.

Синтез оптического кварца

Природные бездефектные бесцветные кристаллы кварца давно использовались для изготовления деталей (призм, клиньев, окон, четверть- и полуволновых пластинок, интерференционно-поляризационных фильтров и некоторых других оптических элементов) различных оптических приборов. Наиболее широкое применение кристаллический кварц нашел в производстве призм для спектрометров, поляриметров, лазерных гироскопов и фильтров низкого пропускания (пластин Савара) в видеокамерах. Технические характеристики кварцевых поляризационных призм, широко используемых в оптической аппаратуре, представлены в обзоре Садао Таки [33].

Таблица 2

Тип призмы	Волластона	Рошона	Сенармона
Длина волны, нм	400–2000	400–1000	400–1000
Макс. размер, мм	20×20×50	20×20×50	20×20×50
Эффективная аппертура	не менее 70% площади аппертуры		
Макс. угол девиации,	3.5	2	2
Норма экстинкции	10^{-4}	10–4	10^{-4}

Применение α–кварца в качестве оптической среды было обусловлено в первую очередь его физическими свойствами (высоким светопропусканием в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, двупреломлением, вращением плоскости поляризации, высокой прочностью и устойчивостью к воздействию паров воды и кислот при атмосферном давлении), а также довольно частыми находками крупных визуально однородных природных кристаллов. Основными критериями при оценке качества природного кристаллосырья для выделения образцов, пригодных для использования в оптических приборах, являлось отсутствие в кристаллах минеральных (твердых или газово–жидких) включений, бразильских ростовых двойников, дымчатой окраски и областей с мозаично неоднородной (свилеватой) текстурой, которые выявлялись визуально по строению макрорельефа сколов при ручном обогащении кварца часто непосредственно на месторождениях. После того как было установлено, что центры дымчатой окраски в кварце разрушаются при нагревании, появилась дополнительная возможность обогащения кристаллов раухтопаза и мориона с помощью термообработки для получения кристаллосырья оптических кондиций.

В результате исследования оптических свойств первых образцов синтетического пьезокварца нами было замечено, что в наросшем кристаллическом слое <*Z*>–секторов имеются большие градиенты показателя преломления, вызванные свилями, ориентированными параллельно и перпендикулярно поверхностям роста (0001). В полированных пластинках толщиной свыше 3 мм, ориентированных параллельно оси *Z*, такие свили часто можно было наблюдать невооруженным глазом. Наряду с этим отмечалась повышенная по сравнению с природным кварцем устойчивость к радиационному воздействию <*Z*>–пирамид роста синтетических кристаллов [7]. Успешное решение проблемы синтеза пьезокварца стимулировало постановку плановых экспериментальных исследований по выращиванию оптического кварца. К этому времени нами уже был осуществлен эксперимент по синтезу кварца на *Z*– и *r*–затравки с использованием в качестве шихты искусственно выращенных *Z*–кристаллов, что позволило понизить концентрацию структурной примеси алюминия в кварце [25] и благодаря этому увеличить его светопропускание.

Изучение оптических свойств синтетических кристаллов кварца было начато в 1956 году старшим научным сотрудником лаборатории № 12 научного отдела № 1 государственного оптического института имени С. И. Вавилова (ГОИ) В. С. Доладугиной. Для оценки оптической однородности кварца применялись те же методы, что и для оптических стекол, а именно: интерференцион-

ный, поляризационный и теневой, основанный на наблюдении или фотографировании теневой картины полированного образца, образуемой на экране на фоне основного светового пучка от мощного источника (водородной или ксеноновой лампы) [68]. В 1957 году точечно-проекционная теневая установка при содействии специалистов ГОИ была собрана и введена в эксплуатацию во ВНИИСИМСе, что позволило увеличить объемы исследований однородности синтетического кварца и сократить сроки их выполнения. Следует отметить, что к середине 50-х годов в ГОИ уже был накоплен большой опыт по определению оптической однородности природного кварца различных отечественных и зарубежных (Китай и Бразилия) месторождений. Было установлено, что однородные обломки кристаллов кварца чаще всего встречаются на месторождениях Бразилии, в то время как все образцы кварца из Китая были неоднородны. Несмотря на то, что в ГОИ было исследовано большое количество образцов природного кварца, один из очень ответственных заказов Московского госуниверситета — пластинки Луммера-Герке размером 120×20×7 мм, используемые в многолучевой интерферометрии, требуемого качества изготовить так и не удалось. Примерно в таком же состоянии были и дела с подбором однородного природного кварца для различных спектральных приборов. Поэтому специалисты ГОИ активно содействовали выполнению работ по синтезу оптического кварца для замены дефицитного и дорогостоящего природного кристаллосырья. Результаты исследований первых образцов синтетического кварца оказались отрицательными. Как отмечалось в отчете ГОИ, оформленном в 1964 году, во многих исследованных синтетических кристаллах кварца, выращенных в лабораторных и промышленных автоклавах, была выявлена неоднородность показателя преломления, связанная в основном с вторичной секториальностью, что не позволяло рекомендовать этот материал для использования в оптико-механической промышленности. По мнению специалистов ГОИ, вторичная секториальность в синтетическом кварце могла оказать отрицательное влияние на технические характеристики оптических изделий в нижеперечисленных практических случаях: 1) появление рассеянного света, поскольку границы каждой отдельной вицинальной ячейки можно рассматривать как замкнутую свиль; 2) отсутствие равномерного поля в поляризованном свете; 3) вследствие «свильного» действия границы вицинален могли давать тени и портить поле зрения прибора; 4) наличие вторичной секториальности и обусловленные этим большие градиенты концентрации примесей в кристалле могли препятствовать в процессе обработки доведению поверхности до плоскости; 5) в интерференционных приборах ин-

терференционные полосы за счет неоднородности показателя преломления получались бы «рваными» и приобретали «пилообразный» вид. Несмотря на все эти замечания, допускалась возможность использования синтетических кристаллов пьезокварца для неответственных элементов оптической аппаратуры (в конденсорах и деталях осветительных систем), хотя во всех исследованных образцах было обнаружено большое количество включений, названных «пузырями», размером менее 50 мкм. Указывалось также на обнаруженные на интерферограммах различия показателей преломления в затравках и наросшем кристаллическом материале, причем величина показателя преломления изменялась в разных слоях, что пытались связать с изменением коэффициента захвата неструктурной примеси в процессе выращивания кристалла. Неоднократно подчеркивалось, что при теневом методе оценки оптической однородности кварца существенную роль играет качество обработки поверхностей исследуемых образцов.

Специалистами ГОИ были сделаны важные с практической точки зрения выводы о том, что слоистая свилеватость, ориентированная параллельно фронту роста, является технологическим дефектом, а V–образные свили имеют дислокационный характер и в основном связаны с некачественным материалом затравки и особенностями ее поверхности. Одним из наиболее значительных достижений сотрудников ВНИИСИМСа в технологии синтеза кварца в начале 60–х годов авторы отчета ГОИ считали получение *r*– и *X*–кристаллов, в которых теневым методом не было выявлено свилей, а в некоторых *Z*–кристаллах и границ затравки. Следует отметить, что при содействии В. С. Доладугиной не только проводились исследования оптических свойств синтетических кристаллов кварца в ГОИ, но также были изготовлены и направлены во ВНИИСИМС контрольные образцы свилей различных категорий, которые до настоящего времени используются для количественной оценки оптической однородности синтетических кристаллов оптического кварца. В работах по исследованию оптических свойств синтетического кварца, совместно с работниками ГОИ принимали участие и сотрудники ВНИИСИМСа Л. А. Гордиенко, В. Е. Хаджи, Л. А. Самойлович и И. Н. Гусева.

В процессе изучения однородности наросшего слоя в препаратах *X*– и *Y*–срезов сотрудниками ВНИИСИМСа было замечено, что свили, ориентированные в направлениях, близких к нормали по отношению к грани базиса, зарождаются обычно на поверхности затравок с заросшими (иногда сквозными) каналами гидротермального травления и оканчиваются в углублениях на границах акцессорий. Эти наблюдения послужили основанием для постановки

серии экспериментов по синтезу кварца на затравках из природного кварца для устранения V-образных свилей. Было также установлено, что с увеличением амплитуды осцилляций температур в автоклаве возрастает контраст зональных свилей, которые приводят к скачкообразным изменениям показателя преломления в кристаллическом материале. Для снижения влияния внешних воздействий (периодических изменений напряжения в электросетях и температуры воздуха в автоклавном цехе) на термобарические параметры техпроцесса было решено применить частичное термостатирование автоклавного оборудования. Кроме этого, при разработке технических условий на проведение экспериментов по синтезу оптического кварца были реализованы данные опытов по выращиванию экранированных горизонтально расположенных затравок и применению шихты из синтетического пьезокварца.

К этому времени по морфологическим признакам нами были выделены 3 основные группы оптических неоднородностей, вызывающие значительные изменения показателя преломления в синтетическом кварце, а именно:

1) зонарно-ориентированные свили с различной интенсивностью и периодичностью, связанные с нарушением физико-химических условий роста кристаллов (нестабильностью температурных параметров техпроцесса) и обусловленные этим изменения пересыщения скорости роста и концентрации различных примесей в гидротермальном растворе и растущих кристаллах;

2) оптические неоднородности, вызванные анизотропией коэффициента захвата примесей габитусными и вицинальными гранями, вызывающие изменения показателя преломления на границах секторов роста различных простых форм, а также нарушения оптической однородности кварца в пределах одной пирамиды роста за счет вторично-секториальных текстур;

3) свили, связанные с декорированными примесями «жгутовидными» скоплениями ростовых дислокаций, распространяющихся обычно в направлениях, близких к нормалям к поверхности растущих граней.

Исключительно важное значение для быстрого решения проблемы синтеза оптического кварца и кальцита имело решение директора ВНИИСИМСа В. П. Бутузова о выделении в распоряжение специалистов отдела гидротермального синтеза двух 500-литровых автоклавов, один их которых был сразу задействован для выращивания кварца, а на втором начались испытания платиновой коррозионно-защитной футеровки, предназначавшейся для синтеза кристаллов оптического кальцита. Кроме того, были начаты закуп-

ки первых природных кристаллов кварца оптических кондиций, из которых вырезались $Z-$, $X-$ и $r-$затравки.

Для стабилизации температурного режима 500-литрового автоклава была спроектирована, изготовлена и введена в работу автономная система термостатирования камеры роста, оснащенная нагревателями, вентиляторами и воздушными заслонками с автоматическим приводом для регулирования теплоотвода из внутренней полости теплоизоляционного колпака.

Кристаллизация проводилась с малой скоростью для исключения захвата растущими кристаллами неструктурной примеси. Наряду с этим была значительно снижена площадь поверхности затравок, отчасти из-за того, что использовались очень крупные природные $Z-$ и $X-$затравки различной формы, что создавало трудности при их размещении вместе с экранами в камере кристаллизации, имеющей глубину 1680 и диаметр 450 мм. Для выращивания кристаллов применялся 3 %-ный раствор NaOH и синтетический шихтовой кварц. Камера растворения обогревалась четырьмя U-образными трубчатыми электронагревателями, размещенными в трубах высокого давления и расположенными по периферии сечения внутренней полости автоклава, что позволяло загружать шихтой большую часть камеры растворения и упрощало очистку торца пробки затвора от «тяжелой фазы». Особых трудностей при очистке дна камеры растворения от силикатного осадка не возникало, так как выращивание кристаллов проводилось при высоком (145 МПа) давлении, и небольшие (0.2–0.3 кг) выделения «тяжелой фазы» удалялись из автоклава сразу же после извлечения шихтового контейнера до ее дегидратации и превращения в ксерогель. Попытка использования раствора карбоната натрия в одном из последних циклов не дала положительного результата из-за того, что даже при очень малом температурном перепаде скорость роста кристаллов оказалась значительно выше уровня, лимитирующего качественное нарастание $Z-$затравок.

Первая партия крупных, визуально однородных $Z-$, $+X-$ и $r-$кристаллов была выращена в 500-литровом автоклаве в шестом цикле длительностью 210 суток. В мае 1964 года сотрудники отдела гидротермального синтеза Л. А Гордиенко и Л. А. Самойлович отвезли в ГОИ на исследования 5 кристаллов этого цикла. Скорость роста кристаллов в направлении оси Z достигала 0.4 мм/сут, что при относительно низкой температуре кристаллизации привело к захвату неструктурной примеси и отрицательно сказалось на светопропускании и оптической однородности. Значительно лучшие результаты были получены при исследовании $+X-$ и $r-$кристаллов. Как было отмечено сотрудниками ГОИ в отчете 1964 года, «...если

сопоставить дефекты, которые зафиксированы на теневых картинах периода 56–59 гг., с теневыми картинами последнего времени, то разница получается существенной. Нам трудно сказать, что привело к такому существенному улучшению качества кристаллов: большой объем автоклава, чистая затравка, применение затравок различных ориентировок, экранирование, автоматизация процесса, а может быть и все вместе, но факт остается налицо: кристаллы стали много качественнее и, по всей вероятности, их уже пора причислять к кристаллам оптического качества, помня при этом, что природа тоже не так щедра и очень редко дарует совершенные кристаллы». Далее следовала рекомендация заинтересованным организациям совместно с Базовым бюро Стандартизации и Взаимозаменяемости ГОИ приступить к разработке технической документации на оптический кристаллический кварц, с тем, чтобы в ближайшие годы по мере совершенствования технологии добиться полной замены природного кварца синтетическим. При этом подчеркивалось, что без Ведомственной Нормали на синтетический кварц оптических кондиций будет трудно внедрить этот новый вид кристаллосырья в оптико-механическую промышленность.

В опыте 13–06 впервые были выращены крупные *X*–кристаллы с толщиной наросшего слоя в секторе <+*X*> до 35 мм, в которых не были выявлены оптические неоднородности, связанные с вторичной секториальностью, так как все акцессории на грани положительной тригональной призмы не имели уступов и карнизов и формировали пологий ростовой фронт. Как было установлено в дальнейшем, такие формы вициналей на грани +*X* возникали в случае роста *X*–кристаллов при повышенных пересыщениях. По мере снижения пересыщения плоский фронт роста грани +*X* постепенно трансформировался в ребристую регенерационную поверхность, на которой двугранные акцессорные субиндивиды располагались параллельно оси *Y* и образовывали в секторе роста <+*X*> постепенно увеличивающиеся в размерах субпараллельные клиновидные «паразитные» пирамиды роста <+*S*> [39]. Сравнительно низкое качество *Z*–кристаллов цикла 13–06 было вызвано не только высокой скоростью роста, но и отсутствием контроля плотности дислокаций в затравках, в результате чего для выращивания использовались *Z*–затравки с высокой плотностью дислокаций (~ 500 шт/см^2). Это было установлено лишь в 1998 году методом гидротермального травления одного из *Z*–кристаллов, выращенных в цикле 13–06 на затравке из синтетического кварца. Кроме отмеченных недостатков на качестве кристаллов цикла 13–06 отрицательно сказалось применение шихты с высоким содержанием примеси алюминия, который можно было выявить после облучения даже в

Z–секторах. Необходимо заметить, что на ранних стадиях разработки технологии синтеза оптического кварца сам факт присутствия дислокаций в каркасной кристаллической решетке низкотемпературной полиморфной модификации кварца подвергали сомнению многие специалисты в области теории дислокаций, а дислокации, образующиеся в кристаллах, растущих из растворов, вообще были мало изучены. Поэтому обнаруженные нами каналы гидротермального травления в затравках и декорированные термообработкой синтетического кварца нитевидные сегрегаты неструктурной примеси на ростовых дислокациях, длительное время идентифицировались как линейные дефекты, даже после того, как Лангом был разработан метод рентгентопографического сканирования кристаллов, с помощью которого удалось не только выявить дислокации в алмазе и кварце, но и определять их векторы Бюргерса. Изучению ростовых дислокаций в синтетическом и природном пьезооптическом кварце во ВНИИСИМСе уделялось мало внимания. Это было вызвано недостаточной для использования в производственных условиях эффективностью «разрушающего» рентгентопографического метода, который позволял определять плотность дислокаций только в локальных участках исследуемого кристалла, если последний не подвергался полностью распиловке на пластинки. Кроме того, отсутствовали данные о влиянии ростовых дислокаций на радиофизические характеристики кварцевых пьезоэлементов, и по этой причине показатель плотности дислокаций до конца 80–х годов не регламентировался в технических условиях на синтетический пьезокварц. Такая же ситуация по существу сохраняется и в настоящее время, хотя стандартом Международной электротехнической комиссии предусматривается градация синтетического кварца по плотности каналов травления, образующихся на некоторых дислокациях после протравливания препаратов в горячем насыщенном растворе бифторида аммония. Однако по количеству таких каналов плотность дислокаций может определяться сугубо приближенно. Например, в электроочищенном пьезокварце дислокации сохраняются, хотя плотность каналов травления резко понижается за счет удаления примесных щелочных ионов, локализованных у дислокаций. Отсутствие четких научно обоснованных представлений о роли дислокаций при образовании свилей в синтетическом кварце сыграло негативную роль при формировании, паспортизации, амортизации, воспроизводстве и хранении уникального затравочного фонда, полученного из природного высококачественного кристаллосырья. Длительное время специалисты по выращиванию кварца как на заводе, так и в институте пользовались термином «оптические затравки», совершенно не учитывая степень

их структурного совершенства. При этом считалось, что в природных кристаллах оптических кондиций плотность дислокаций крайне мала или равна нулю. Также принято было считать, что при выращивании оптического кварца благодаря низкой концентрации примесей в гидротермальной среде и малой скорости роста дислокации слабо декорируются примесными ионами и поэтому не проявляются в виде V-образных свилей, на теневых картинах. Такой же подход, к сожалению, сохранился и до настоящего времени, когда оценка качества и стоимости природного кристаллосырья, находящегося на хранении в мобрезерве, производилась без учета плотности дислокаций в кристаллах (а следовательно, и подлинной ценности этого материала).

Достоверная информация о реальных значениях плотности дислокаций в затравках из лучших образцов природного и синтетического кварца и характере их распределения была получена лишь в последние годы после отработки и внедрения методики гидротермального травления затравок и кристаллов. При этом было подтверждено, что оптически однородные кристаллы выращивали на затравках с плотностью ростовых дислокаций 20—40 шт/см^2 в случае их равномерного распределения. В местах «жгутовидных» скоплений ростовых дислокаций в кристаллах оптического кварца теневым методом выявляются свили, и такие области подлежат выбраковке. В кварце оптических кондиций дислокации декорируются примесями в значительно меньшей мере, чем в пьезокварце. Если в синтетическом пьезокварце среднего уровня качества каналы травления в бифториде аммония возникают на каждой второй дислокации, то в оптическом кварце в среднем на десять дислокаций приходится не более одного канала. Следует заметить, что во ВНИИСИМСе изучение реальной структуры кристаллического кварца с помощью гидротермального травления было начато еще в 1960 году в технологической лаборатории М. И. Самойловичем, который впервые обнаружил морфологически различные (плоскодонные, остродонные, сгруппированные в ряды и т. п.) виды ямок травления, но вскоре экспериментальные исследования были прекращены в связи с организацией в институте отдела физических исследований, куда был переведен М. И. Самойлович. В дальнейшем в отделе гидротермального синтеза опыты по травлению синтетических кристаллов кварца эпизодически проводились различными сотрудниками, в том числе проходившей преддипломную практику Е. В. Смеховой.

Гидротермальному травлению синтетического кварца была посвящена кандидатская диссертация А. Н. Брызгалова, изучавшего с помощью этого метода кристаллы, выращенные на Южноураль-

ском заводе. Однако в этой работе недостаточное внимание уделялось вопросам определения плотности дислокаций по структуре микрорельефа граней кристаллов, подвергнутых травлению в гидротермальных средах. Это было вызвано тем, что на заводе «Кристалл» из-за отсутствия малодислокационного затравочного материала и оригинальных технологических решений по синтезу кварца с пониженной плотностью дислокаций, разработанных и запатентованных во ВНИИСИМСе, кристаллы оптического кварца и пьезокварца с нормируемой плотностью дислокаций в период выполнения А. Н. Брызгаловым и другими работавшими ранее на заводе специалистами (Л. И. Черным, И. В. Кабановичем, П. Н. Буториным, В. Т. Ушаковским) исследований вообще не выращивались, за исключением отдельных кристаллов небольшого размера для рентгентопографического изучения, которое проводил И. В. Кабанович.

Работы на 500-литровом автоклаве после получения положительного заключения ГОИ о качестве некоторых кристаллов цикла 06 были продолжены и ориентированы на синтез кварца оптического качества на затравках Z-среза. Для этого была понижена скорость роста, использованы затравки из тщательно отобранных природных кристаллов оптических кондиций и подготовлена шихта из синтетических Z-кристаллов. Иногда синтетический шихтовой кварц подвергался дополнительному обогащению, при котором все кристаллы после термодробления, ионизирующего облучения и промывки сортировались для удаления обломков с дымчатой окраской. Такие трудоемкие операции осуществлялись в тех случаях, когда необходимо было выращивать кристаллы с повышенным коэффициентом светопропускания в ультрафиолетовой области спектра, а также радиационно-стойкие сорта оптического кварца. Оптически однородные Z-кристаллы были выращены в одном из последних (13-12) циклов в 500-литровом автоклаве. В дальнейшем этот сосуд был демонтирован в связи с реконструкцией цеха № 1 и установлен в другом автоклавном корпусе. Полученные в результате его эксплуатации данные были использованы для составления технологического регламента синтеза оптического кварца, кристаллы которого без особых проблем начали выращивать в 2500-, 4000- и 1500-литровых автоклавах во ВНИИСИМСе, а в дальнейшем и на Южноуральском заводе.

Для многих оптических устройств требуются различные энантиоморфные разновидности кварца. В радиоэлектронной промышленности используется природный и синтетический кварц исключительно правого знака вращения плоскости поляризации света, причем эти требования обусловлены исключительно технологическими

критериями переработки кристаллов на полуфабрикаты пьезоизделий, сложившимися на предприятиях, выпускающих пьезоэлементы. Это, вероятно, было связано с тем, что значительная часть природных кристаллов, поступивших на резонаторные заводы после окончания второй мировой войны, имела правый знак вращения. Практически все природные кристаллы оптического кварца месторождений Бразилии, пригодные по форме и размерам для изготовления затравок, находящиеся на складе специализированного цеха 6-го Главного Управления министерства геологии СССР, также оказались правой энантиоморфной модификацией. За 10-летний период поисков «левого» кварца удалось подобрать только один кристалл, который был распилен на *Z*-затравки, поступившие на производство, в результате чего было выращено несколько малодислокационных крупноразмерных *ZX*- и *ZY*-кристаллов оптических кондиций.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что решение проблемы выращивания оптически однородного кварца во многом зависело от создания и расширенного воспроизводства затравочного фонда из крупноразмерного малодислокационного кварцевого кристаллосырья. Поэтому специалисты отдела гидротермального синтеза приложили немало усилий не только для выбора и переработки уникальных природных кристаллов на затравки различной ориентации, но и внедрения на заводе института системы учета и паспортизации затравок и затравочного кристаллосырья, используемого для синтеза оптического кварца. Для этого была разработана «Временная инструкция по хранению, учету и разращиванию затравочных пластин и кристаллосырья, предназначенных для синтеза оптического кварца», которая была утверждена в марте 1972 года директором ВНИИСИМСа и направлена на опытно-экспериментальный завод института. В дальнейшем срок действия этой инструкции был продлен до 1973 года, что позволило упорядочить воспроизводство малодислокационных *Z*- и *X*-кристаллов и приступить к организации планового выпуска кристаллов оптического кварца в специализированном цехе, построенном на территории ВНИИСИМСа.

Кристаллы оптического кварца поставлялись Загорскому оптико-механическому заводу, Казанскому заводу, производящему спектрометры, Киевским заводам «Аналитприбор» и «Арсенал», Московскому НПО «Полюс» и ряду других производственных, конструкторских и научно-исследовательских организаций. На основе крупноразмерных высококачественных синтетических *Z*- и *X*-кристаллов оптического кварца в Иркутском институте земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн Сибирского

отделения АН СССР при содействии В. И. Скоморовского были изготовлены элементы узкополосного регулируемого интерференционно-поляризационного фильтра для Саянской обсерватории с шириной полос пропускания 0.08 Å, который использовался для наблюдения Солнца. Кроме того, в этом институте в 1974 году были проведены успешные испытания интерференционно-поляризационного фильтра на линии излучения солнечной короны FeX 6374 Å. Перед изготовлением столь ответственных оптических деталей однородность синтетического кварца измерялась на интерферометре Тваймана. Исследования показали, что в пределах точности измерений (0.05 интерференционной полосы) в синтетическом кварце неоднородности обнаружены не были, т. е. изменение показателя преломления по полю зрения не превысило $5 \cdot 10^{-7}$.

Кроме отечественных предприятий синтетические кристаллы оптического кварца периодически покупали некоторые компании США, Японии, Германии, Франции, Швейцарии, и некоторых других стран. Объемы зарубежных поставок обычно не превышали 20—100 кг, причем приобретались в основном Z-кристаллы с размерами по оптической оси 20, 25, 36 и 40 мм, а иногда и полуфабрикаты оптических изделий. Исключение составил случай покупки американской фирмой Пир-Хоффман нескольких крупных X-кристаллов. В последние годы спрос на оптический кварц в России резко сократился, что объясняется разрушением и конверсированием оборонных отраслей промышленности и отсутствием бюджетных ассигнований на научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы практически во всех отраслях современного приборостроения

Выращивание окрашенных кристаллов кварца

В синтетическом кварце встречаются два типа центров окраски, различающиеся по способу их образования. К первому типу относятся центры окраски, связанные с точечными дефектами и «проявляемые» в кристалле воздействием ионизирующего облучения. Этот тип окраски характерен также и для природного кварца. Ко второму типу относятся центры, связанные преимущественно с ионами-хромофорами, которые захватываются растущими кристаллами совместно с неструктурной примесью. Такие кристаллы являются первично окрашенными, то есть приобретают окраску непосредственно в процессе роста. В природных условиях кварц с центрами окраски, образованными ионами-хромофорами, попадающими в кристаллическую решетку кварца в качестве примесей внедрения, встречается чрезвычайно редко.

До настоящего времени опытно-экспериментальный завод ВНИИСИМСа занимает ведущее место на мировом рынке цветных кристаллов синтетического кварца, выпуская не только все известные в природе разновидности окрашенного кварца, но также и «чисто синтетические» голубые, зеленые и опаловидные кристаллы. Это вполне закономерно, поскольку методы выращивания всей палитры цветных кварцевых кристаллов, за исключением розового кварца, были разработаны нами в период 1957–74 гг. В дальнейшем многие из них (в первую очередь техпроцесс синтеза аметиста из щелочных растворов) стали применять в Южной Корее, Китае и Японии, причем в двух последних странах без приобретения лицензий на разработанный во ВНИИСИМСе техпроцесс, сведения о котором частично были опубликованы еще в 1959 году [69]. За 40-летний период выполнения разработок в области синтеза окрашенного кварца во ВНИИСИМСе лишь методики выращивания аметиста и розового кварца в растворах фтористого аммония не были освоены в промышленных масштабах, в основном из-за того, что не удалось полностью решить проблему защиты аппаратуры от коррозии.

Кроме цветного кварца, в России, главным образом на Южноуральском заводе «Кристалл», выращивалось большое количество мелких, преимущественно бесцветных кварцевых кристаллов, которые применялись для изготовления различных декоративных изделий (светильников, брелоков, запонок, значков, различных сувениров и даже блесен). В самое последнее время массовому выпуску сувенирных кристаллов кварца стали уделять внимание и во ВНИИСИМСе, хотя различные, оригинальные по форме и декоративным признакам монокристаллы бесцветного и окрашенного кварца мы выращивали еще в 70-е годы. Кроме того, в лабораторных и промышленных автоклавах стали доращивать природные бесцветные друзовые агрегаты кварца одновременно с выращиванием цветных $Z-$ и $r-$кристаллов.

Наибольшее количество аметистовых «щеток» было получено при доращивании мелкокристаллических короткопризматических кварцевых друзовых агрегатов Карельского месторождения «Кораблик». Такие образцы обычно использовались в качестве сувениров.

Впервые кристаллы кварца зеленого и коричневого (бурого) цвета были выращены в 1958 году А. А. Штернбергом и Л. И. Цинобером из раствора карбоната калия. В исследовании полученных кристаллов принимала участие старший научный сотрудник института кристаллографии АН СССР Л. Г. Ченцова [43]. Авторы методики считали, что центры окраски, сосредоточенные главным обра-

зом в Z–секторе (а также регенерационных пирамидах роста поверхностей затравок, вырезанных с отклонением от плоскости (0001) под R–грань на угол 10–15°) связаны с двух– (зеленый цвет) и трехвалентными (бурый цвет) ионами железа, которые поступали в гидротермальный раствор из–за коррозии стенок внутренней полости автоклава. Было установлено, что интенсивность окраски зависит от скорости роста и концентрации минерализатора, причем с увеличением концентрации поташа в растворе преобладающим цветом в кристалле становился зеленый, а бурая окраска возникала только в паразитных пирамидах роста. Воспроизводимость экспериментов была низкой и зависела от количества кристаллизационных циклов, проведенных в одном и том же автоклаве. По этой причине, а также из–за того, что вырастить монохромные зеленые кристаллы без бурых вторичносекториальных вростков не удалось, результаты этих опытов не нашли практического применения. В конце 50–х годов кристаллы с коричневой окраской не пользовались спросом у производителей ювелирных изделий. Эксперименты по синтезу цветного кварца не включались в планы научно–исследовательских работ в связи с большой актуальностью проблемы выращивания кристаллов пьезокварца. Вскоре опыты по синтезу окрашенного кварца в растворах карбоната калия были прекращены. Тем не менее, первые экспериментальные данные полученные в результате применения нового минерализатора, имели существенное научное и практическое значение. Было установлено, что в гидротермальных растворах, содержащих ионы калия, присутствуют одновременно двух– и трехвалентные ионы железа, которые образуют соответственно центры зеленой и бурой окрасок. В результате селективной адсорбции разновалентных ионов железа вырастали секториально– и зонально–полихромные кристаллы. Концентрация железа в интенсивно окрашенных пирамидах роста составляла 0.01–0.1 %, в то время как неокрашенные кристаллы, выращенные в растворах карбоната патрия, содержали 0.003–0.007 % железа. Примерно такое же количество железа было выявлено в неокрашенных секторах роста граней основных ромбоэдров во всех кристаллах, выращенных из растворов карбоната калия. Но после ионизирующего облучения пластинок X–среза, вырезанных из этих образцов, Л. И. Цинобер обнаружил в пирамидах роста ромбоэдров фиолетовую окраску. Таким образом, из растворов карбоната калия уже в 1959 году во ВНИИСИМСе были синтезированы кристаллы кварца с центрами аметистовой окраски [69]. Однако на разработку лабораторного метода выращивания кристаллов аметиста, пригодных по интенсивности окраски и однородности для использования в производстве ювелирных украшений, потребовалось еще

10—15 лет, а в промышленных масштабах технпроцесс синтеза высококачественного аметиста был надежно освоен во ВНИИСИМСе лишь в конце 80-х годов.

Экспериментальные данные по синтезу зеленых и бурых кристаллов, а также результаты электротермической обработки окрашенного кварца позволили сделать ряд заключений о природе этих центров окраски. Было установлено, что при нагревании кристаллов до 500°С окраска не меняется, но в постоянном электрическом поле в зависимости от направления тока отмечался переход бурой окраски в зеленую в результате восстановления трехвалентных ионов железа, а также обратный переход двухвалентных ионов Fe в трехвалентные при последующем нагревании зеленого кварца до 500°С (если направление тока было перпендикулярно оси *Z*). Если направление тока совпадало с осью *Z*, то при повторном нагревании окисления двухвалентных ионов железа не наблюдалось. Это объяснялось тем, что ионы железа, захваченные во время роста и образовавшиеся при электротермической обработке, занимали в кристаллической решетке кварца неэквивалентные положения. В кристаллах бурого цвета был обнаружен дихроизм, появление которого авторы работы [43] объясняли образованием ионами трехвалентного железа анизотропных центров окраски. Мы вернемся к обсуждению этого вопроса при рассмотрении результатов наших экспериментальных работ по выращиванию кристаллов цитрина. В дальнейшем кристаллы зеленого цвета выращивались в отделе гидротермального синтеза М. В. Лелековой из 10 %-ного раствора карбоната натрия на *Z*-затравках, а также Н. С. Жулевой на природных кварцевых «щетках» из раствора поташа с добавкой сернокислого марганца. В отличие от всех ранее полученных результатов, в последнем случае центры зеленой окраски образовались в секторах роста граней ромбоэдров. Поступала также информация об экспериментах по синтезу зеленого и бурого кварца, проведенных в США Баллманом. Но только через 25 лет после первых опытов по выращиванию зеленого и бурого кварца, сотрудники опытно-экспериментального завода ВНИИСИМСа вырастили монохромные зеленые кристаллы кварца, пригодные для изготовления ограненных вставок и кабошонов для ювелирных изделий. Результат этого эксперимента оказался неожиданным для технологов, которые подготовили техническое задание на зарядку автоклава раствором карбоната калия для выращивания кристаллов цитрина. Но, как выяснилось в дальнейшем, в автоклав вместе с раствором поташа случайно (из непромытого трубопровода, по которому из смесителей растворы обычно поступали в автоклавы при их зарядке) попало небольшое количество раствора карбоната натрия.

Таким образом, нарушение технологической дисциплины работниками участка зарядки автоклавов способствовало определению оптимальной рецептуры растворителя для выращивания зеленого кварца. В смешанных калий–натриевых карбонатных растворах трехвалентные ионы железа возникают только при повышенных температурах, и поэтому для синтеза монохромного зеленого кварца необходимо вести перекристаллизацию при температуре не более 315°С. Это создает дополнительные проблемы, так как при низкой температуре не всегда удается обеспечить оптимальную интенсивность гидротермального травления затравок перед началом кристаллизации, и в зеленых кристаллах значительно чаще, чем в других окрашенных разновидностях синтетического кварца, возникают напряжения, что при охлаждении автоклава вызывает растрескивание. Трещины в <Z>–секторах роста обычно рассекают весь наросший материал, распространяясь параллельно граням положительного ромбоэдра, но чаще всего они образуются в затравке, разрывая кристалл на две половинки. В последнем случае поверхность растрескивания, совпадающая по ориентации с плоскостью базиса, имеет характерное для таких сколов на кристаллах кварца концентрически–ребристое строение. Кристаллы с интенсивной зеленой окраской обычно выращивают со скоростью роста 0.60–0.70 мм/сут по оси *Z*. Более высокие скорости нежелательны, так как чрезмерное увеличение пересыщения вызывает интенсивное спонтанное зародышеобразование в камере роста автоклава и появление Тиндаль–эффекта в кристаллах.

Если следовать хронологической последовательности при описании результативных экспериментов по синтезу новых разновидностей окрашенного кварца во ВНИИСИМСе, то на втором месте окажется серия внеплановых опытов по выращиванию голубых и синих кристаллов, проведенная в 1958 году в 18–литровом автоклаве, переданном в технологическую лабораторию после успешного испытания первой партии крупноразмерного автоклавного оборудования и начала демонтажа групповых печей на опытно–экспериментальном заводе.

Обстоятельства получения первых образцов голубого кварца не были непосредственно связаны с проводившейся в институте разработкой техпроцесса синтеза пьезокварца. В сентябре 1956 года во время полевых работ в Туве, где под руководством Н. П. Ермакова проводилась экспертиза месторождений кристаллов кальцита, В. Е. Хаджи, принимавший участие в этих работах в качестве сотрудника геологической лаборатории ВНИИСИМСа, посетил месторождение Хову–Ахсы, где разрабатывалось кобальтсодержащее оруденение. Там были отобраны и доставлены в институт образцы

смальтина (Co_3As_2). Часть из них была перевезена в Александров после организации в 1957 году технологической лаборатории и перевода на работу в это подразделение некоторых сотрудников геологической лаборатории. В дальнейшем образцы смальтина были помещены в шихтовой контейнер автоклава, где планировалось выращивание затравочных кристаллов. Именно в этом цикле выросли первые голубые кристаллы, которые были переданы В. Г. Лушникову для спектрофотометрических исследований и сопоставления полученных результатов с литературными данными по спектрам поглощения кобальтсодержащих стекол. Результаты работ по синтезу и изучению голубого кварца были опубликованы в сборнике трудов института в 1961 году [70].

Синтезу голубого кварца способствовали три фактора; высокое пересыщение раствора (и соответственно скорость роста кристаллов) в режиме синтеза затравочного кристаллосырья, использование затравок Z–ориентации, а также достаточно высокая растворимость смальтина в гидротермальном растворе карбоната натрия, что обеспечило поступление ионов кобальта в кристаллизационную среду и включение их в <Z>–сектора растущих кристаллов. После ознакомления с результатами опыта по синтезу голубого кварца директор ВНИИСИМСа Н. И. Воробьев разрешил начать плановые экспериментальные работы по синтезу окрашенного кварца в технологической лаборатории, и после отработки воспроизводимых режимов выращивания голубого кварца в лабораторных автоклавах, апробировать методику на крупногабаритном автоклавном оборудовании опытно–экспериментального завода института. В процессе выполнения серии лабораторных экспериментов по синтезу кварца в растворах карбоната натрия и калия с добавками оксидных соединений кобальта были выращены кристаллы темно–синего и зеленовато–желтого цвета, которые после нагревания до температуры 600–650°С теряли прозрачность и приобретали голубовато–белую окраску. Изучение рассеяния света в окрашенном и бесцветном кварце показало, что оно довольно интенсивно в синих и значительно меньше в зеленых и бурых кристаллах [71].

На основании результатов спектрального анализа и характера распределения неструктурной примеси и окраски в синих кристаллах кварца мы пришли к заключению, что ион–хромофор Co^{2+} адсорбируется в гидротермальном растворе коллоидально–дисперсными силикатными комплексами и вместе с ними захватывается во время роста. Аналогичная ситуация могла иметь место и при образовании центров окраски в зеленом и буром кварце, а также в случае внедрения в кварц примесного алюминия, который можно было обнаружить с помощью ионизирующего облучения только

после предварительной высокотемпературной термообработки кристаллов [50]. Связь центров синей окраски искусственного кварца с ионом Co^{2+} была подтверждена спектрами поглощения, измеренными в поляризованном свете. На всех полученных кривых отчетливо выделялся широкий максимум с тремя пиками при 545, 595 и 640 нм. Полное отсутствие дихроизма в этих спектрах также подтверждало коллоидальную природу пигментирующей примеси. Интенсивность синей окраски в <Z>–секторах возрастала с увеличением скорости роста, понижением температуры кристаллизации и практически не зависела от количества добавок соединений кобальта, вводимых в шихтовой контейнер. Распределение синей окраски соответствует зонарным и секториальным текстурам, характерным для включений неструктурной примеси в синтетическом кварце. В дальнейшем Е. В. Дикк было установлено, что существует предел увеличения интенсивности синей окраски, после достижения которого дальнейшее повышение скорости роста и количества окиси кобальта в шихте не влияют на плотность окраски. Это можно объяснить тем, что в растворе достигается равновесная концентрация ионов кобальта и дальнейшее увеличение концентрации полимерных комплексов как в растворе (при снижении температуры и повышении пересыщения раствора), так и в кристаллах (с увеличением скорости роста) не влияет на количество пигментирующей примеси, попадающей в кварц.

Освоение методики выращивания синего кварца на автоклавном оборудовании промышленных (от 600 до 4000 л) объемов проходило без каких–либо затруднений. Технологи завода К. А. Зуева и Ю. А. Белякова иногда использовали для выращивания голубого кварца затравки среза −18°, на которых были выращены наиболее совершенные с эстетической точки зрения образцы таких кристаллов (рис. 17). Следует заметить, что многочисленные попытки выращивания декоративных и сувенирных окрашенных кристаллов кварца не дали ожидаемого положительного эффекта, так как цветной кварц растет при высоких пересыщениях и относительно низких температурах, когда на кристаллах образуются только две простые формы: $\{10\bar{1}0\}$ и $\{10\bar{1}1\}$, причем зеркально гладких R–плоскостей не возникает из–за появления на верхних гранях двойниковых акцессорий. Как в лабораторных, так и в промышленных автоклавах при выращивании голубого кварца на дне выделялся слой «тяжелой фазы» синего цвета. Из–за невозможности полной очистки автоклавов от кобальта для перехода к выращиванию других сортов кварцевых кристаллов, требовалась гидротермальная (иногда неоднократная) промывка оборудования.

Синий кварц до настоящего времени пользуется стабильным спросом на мировом рынке камнесамоцветного сырья. За сорокалетний период, прошедший с момента получения первых образцов голубого кварца, на заводах России были выращены, переработаны для производства различных украшений и реализованы зарубежным компаниям десятки тонн синих кристаллов. Кристаллы голубого кварца в конце 60-х годов были также выращены в лаборатории фирмы «Карл Цейсс» в ГДР, а с 1998 года по имеющимся у нас сведениям синие кобальтсодержащие кристаллы кварца стали поступать на американский рынок из Китая. В США голубой кристаллический кварц получил название «Русский лед». В России также пытались присвоить названия новым цветным (коричневым и зеленым) кристаллам, но предложенный термин «Перунит» так и не получил распространения.

К четвертой и последней первично окрашенной разновидности синтетического кварца следует отнести кристаллы цитрина, цвет которых может варьировать от золотисто-желтых до красновато-коричневых («Мадеровых») тонов в зависимости от концентрации трехвалентных ионов железа, которые вместе с неструктурной примесью концентрируются преимущественно в <Z>-секторах роста. В отличие от природного цитрина с радиационными центрами окраски, синтетический после прокаливания при температуре 500–600°С полностью теряет прозрачность и приобретает молочно-белый цвет.

Впервые такие кристаллы цитрина были синтезированы нами в 24-литровом автоклаве из раствора карбоната калия с добавкой трехводного азотнокислого лития в 1970 году. Как уже отмечалось, в отделе гидротермального синтеза М. В. Лелековой проводилось исследование влияния добавок азотно- и азотистокислого лития в растворы карбоната и гидроокиси натрия на кинетику роста и качество кристаллов пьезокварца. При этом были подтверждены данные американских ученых о том, что эти добавки способствуют увеличению коэффициента Q. Кроме того, было установлено, что при выращивании кварца в щелочных растворах с добавками лития в кристаллах значительно понижается концентрация микроизоморфной примеси алюминия, образующей в кристаллической решетке кварца совместно с ионами натрия или лития потенциальные центры дымчатой окраски. По рекомендации В. Е. Хаджи было решено использовать эти добавки и при выращивании кристаллов аметиста из растворов карбоната калия для понижения концентрации Al, который препятствовал получению синтетического r-аметиста с фиолетовой окраской без дымчатого оттенка. Основанием для использования нового минерализатора явились также от-



Рис. 17. Кристаллы голубого кварца и огранённые из них камни.

рицательные результаты опытов по кристаллизации аметиста, проведенных в отделе гидротермального синтеза Е. М. Цыгановым, который на протяжении нескольких лет безуспешно старался воспроизвести экспериментальные данные Л. И. Цинобера при разращивании r– и R–затравок в растворах поташа как в лабораторном, так и в промышленном 600–литровом автоклавном оборудовании. В этих циклах вырастали дефектные (с двойниками и трещинами) кристаллы с чрезвычайно низкой плотностью фиолетовой окраски, в которой постоянно присутствовала дымчатая составляющая. Трещины возникали в различные периоды роста и при охлаждении автоклавов. Большая часть из них была вызвана напряжениями, возникающими в местах врастания в материал r–секторов друзовидных микроскопических сростков игловидных кристаллов кварца спонтанного зарождения. Аметист столь низкого качества не мог быть использован даже для выпуска галтованных заготовок изделий так называемого «ширпотреба».

К моменту постановки первых опытов по синтезу аметиста из литийсодержащих растворов поташа было известно, что добавки азотнокислого лития в гидротермальную среду могут вызывать и отрицательные эффекты: например, понижать удельную скорость роста кристаллов [73], а также способствовать кристаллизации эмелеусита на обращенных вниз гранях горизонтально ориентированных затравок, что вызывало прирост плотности ростовых дислокаций.

Тем не менее, уже первый эксперимент по синтезу r–аметиста в растворе карбоната калия с добавкой азотнокислого лития, поставленный М. В. Лелековой в 24–литровом автоклаве в 1969 году показал, что этот минерализатор дает два новых, существенных в научном и практическом плане положительных эффекта: 1) увеличивает окислительный потенциал раствора, способствуя резкому повышению концентрации трехвалентных ионов железа в кристаллизационной среде; 2) предотвращает включение в сектора роста граней основных ромбоэдров примеси алюминия в структурные позиции с образованием потенциальных центров дымчатой окраски. В результате впервые удалось вырастить крупные r–кристаллы с интенсивной фиолетовой окраской без дымчатого компонента с ярко выраженным дихроизмом, придающим аметисту красноватый оттенок. Таким образом, был сделан решающий шаг на пути разработки промышленного процесса синтеза этого чрезвычайно дефицитного полудрагоценного кристалла.

Дальнейшие эксперименты, проведенные в автоклаве емкостью 60 л, позволили уже в четвертом цикле вырастить интенсивно ок-

ращенные r–кристаллы без трещин весом до 930 г с толщиной наросшего слоя 28 мм.

Однако для промышленного освоения методики выращивания аметиста потребовалось решить еще целый ряд вопросов и, в первую очередь, определить условия роста кристаллов без двойников с высокой плотностью фиолетовой окраски.

Для доработки технологии синтеза аметиста и внедрения во ВНИИСИМСе разработанного в институте кристаллографии АН СССР Х. С. Багдасаровым метода направленной горизонтальной кристаллизации иттрий–алюминиевого граната дирекцией ВНИИСИМСа был организован отдел цветных камней, в который перевели нескольких специалистов отдела гидротермального синтеза. Для этого отдела на Волгоградском заводе «Баррикады» по разработанному ранее Г. А. Паршиным проекту была изготовлена новая партия 24–литровых автоклавов на максимальную рабочую температуру 400°С и давление до 150 МПа. К сожалению, новое лабораторное оборудование синтеза так и не было введено в эксплуатацию, и в дальнейшем его реализовали московскому заводу «Метхозизделий», за исключением одного автоклава, который был продан в 1996 году Кубинской компании «Ласатель».

В дальнейшем, как уже отмечалось, в отделе гидротермального синтеза были проведены эксперименты по выращиванию окрашенного кварца в растворе карбоната калия с добавкой азотнокислого лития, в которых одновременно разращивались Z– и r–затравки. В первом же опыте, подготовленном инженером Г. И. Решетниковой, на Z–затравках впервые были получены бездефектные кристаллы цитрина золотисто–желтого цвета. Появление центров желтой окраски отмечалось нами и ранее в r–кристаллах при выращивании аметиста. Эта окраска являлась косвенным признаком присутствия в r–секторах потенциальных центров аметистовой окраски в количестве, достаточном для получения после ионизирующего облучения интенсивной фиолетовой окраски. Результаты экспериментов по выращиванию цитрина и аметиста были одновременно оформлены в 1971 году двумя заявками на изобретения, которые в дальнейшем были запатентованы в ряде стран.

Методика гидротермального синтеза цитрина оказалась весьма эффективной и без каких–либо затруднений была внедрена на 1500–литровых автоклавах завода ВНИИСИМСа, хотя существовала принципиальная возможность использования и более крупных сосудов для выращивания этих кристаллов. В процессе отработки методики синтеза цитрина исследовались: 1) зависимость интенсивности и спектральных характеристик желтой окраски от скорости роста Z–кристаллов, температуры кристаллизации и кон-

центрации карбоната калия и азотнокислого лития; 2) влияние добавок окиси кобальта на окраску кристаллов цитрина; 3) условия роста и плотность цитриновой окраски при использовании в качестве окислителя шестиводного азотнокислого марганца и некоторых других соединений; 4) влияние термообработки кристаллов на устойчивость центров первичной цитриновой и появление молочно-белой окраски.

Значительное внимание специалистами отдела гидротермального синтеза и технологами завода ВНИИСИМСа было уделено изучению условий образования зонально-полихромных двухцветных кристаллов, у которых призатравочная зона часто окрашивалась в желтый цвет, который в наружном слое сменялся зеленым. Подобные кристаллы не имели коммерческой ценности и обычно использовались как музейные экспонаты, учебные пособия и сувениры, хотя из них иногда работникам музея ВНИИСИМС, производившим ограночные работы, удавалось изготовить оригинальные по цветовой гамме желто-зеленых оттенков, ограненные камни коллекционного назначения.

Было установлено, что толщина цитринового слоя в полихромных кристаллах уменьшается по мере снижения концентрации азотнокислого лития. Как уже отмечалось, технологом опытно-экспериментального завода Ю. А. Беляковой была получена эмпирическая зависимость толщины цитринового слоя (dZ) от количества добавки (M) азотнокислого лития в исходный раствор карбоната калия:

$$M = 0.022.e^{0.5w \cdot dZ},$$

где w — скорость роста Z-грани в мм/сут. В лабораторных автоклавах иногда росли кристаллы, в которых наблюдалось чередование бурых и зеленых ламелей и в некоторых случаях образование наружного бурого наросшего слоя над внутренним зеленым. Опыты по выращиванию цитрина поставили под сомнение заключение авторов работы [43] о том, что бурая окраска в кварце вызвана исключительно примесью трехвалентных ионов железа. В цитрине, в отличие от бурого кварца, дихроизм отсутствует, но центры окраски несомненно образованы только трехвалентными ионами железа. Природа анизотропных центров бурой окраски остается все еще не полностью расшифрованной, несмотря на значительный объем исследований зеленого и коричневого кварца, в том числе с использованием высокоразрешающей электронной микроскопии.

Для предотвращения коррозии автоклавов, используемых для синтеза цитрина в промышленных условиях, в шихтовые контейне-

ры начали загружать стальную стружку, хотя явных следов коррозии на стенках, пробках, нагревателях и других деталях внутренней арматуры сосудов высокого давления, работающих с растворами карбоната калия на протяжении нескольких лет, выявлено не было. Считалось, что при использовании стальной стружки в растворе уже на стадии ввода автоклава в режим роста достигалась и стабильно поддерживалась в течение всего кристаллизационного цикла равновесная концентрация трехвалентных ионов железа, что позволяло стабилизировать плотность цитриновой окраски по всей толщине наросшего слоя. Были также апробированы различные режимы нагрева автоклавов и установлены оптимальные температурные параметры ввода аппаратуры в режим выращивания. Это положительно сказалось на выходе кристаллов цитрина, благодаря устранению трещин, «проколов» и капиллярообразных вакуолей с включениями раствора, образующимися иногда над поверхностью затравки.

Выращенные нами кристаллы цитрина не имеют природных аналогов. В природном кварце центры цитриновой окраски, сосредоточенные только в секторах роста граней основных ромбоэдров, имеют либо радиационное происхождение, либо возникают после нагрева образцов из <*r*>–секторов бразильских кристаллов аметиста и двухчасовой выдержки их при температуре 400°С [42]. Первично окрашенный синтетический цитрин после термообработки при 450–600°С необратимо мутнеет, причем в случае выращивания кристаллов цитрина или аметиста с высокой скоростью молочно–белая окраска иногда образуется в <*Z*>–секторах и при более низкой температуре непосредственно во время роста кристаллов. Такие же опалесцирующие кристаллы выращивали раньше также и в растворах карбоната и гидроокиси натрия, а в некоторых случаях молочно–белая окраска появлялась только в затравке, когда *Z*–кристаллы для затравок растили с высокой скоростью при низкой температуре. На рис. 18 представлены образцы цитрина, выращенные в промышленном автоклавном оборудовании.

Если подвергнуть высокотемпературной термообработке цитрин, синтезированный в растворе карбоната калия с добавкой окиси кобальта, то образуется молочно–белая окраска с голубым оттенком, интенсивность которого возрастает с увеличением содержания примесных ионов кобальта в кристалле. За счет вариаций температуры и длительности термообработки можно производить голубой опаловидный кварц с различной степенью прозрачности и тональности окраски. Заготовки из таких кристаллов используются во ВНИИСИМСе для выпуска бижутерии. Ранее белый опаловидный синтетический кварц для этих же целей при-



а)



б)

Рис. 18. Кристаллы цитрина (а), зелёного кварца (б) и ограненные из них камни.

менялся и на заводе «Кристалл», а также на организованном в Челябинске бывшим главным инженером Южноуральского завода А. В. Симоновым небольшом производстве изделий ширпотреба из синтетического кварца.

Впервые опаловидные слои в пластинках из синтетического кварца были обнаружены К. П. Сазоновым во ВНИИСИМСе еще в 1958 году при выполнении экспериментов по гомогенизации газово-жидких включений в кристаллах, выращенных в лаборатории А. А. Штернберга. С этого периода времени мы начали систематически применять термообработку кварца для изучения внутренней морфологии кристаллов и разработал метод оценки качества синтетического пьезокварца, с помощью которого на заводе института были отработаны оптимальные термобарические параметры синтеза кварца без включений неструктурной примеси, с которой была связана молочно-белая окраска.

Для производства украшений опаловидные кристаллы во ВНИИСИМСе тогда не использовались. Много лет спустя опаловидный кварц, с помощью разработанных нами технологических приемов, стали производить и применять для выпуска украшений на заводе «Кристалл», где иногда с этой целью растили кристаллы на затравках, параллельных грани $(11\bar{2}0)$, активно адсорбирующей неструктурную примесь [11]. Но в процессе термообработки кристаллы обычно растрескивались, и из них удавалось получать небольшие (порядка 10×10×20 мм) бездефектные заготовки. Только в начале 90-х годов после появления спроса на опаловидный кварц за рубежом нами совместно с Е. В. Дикк был разработан лабораторный метод синтеза крупных бездефектных опаловидных Z-кристаллов, предусматривающий одновременную термообработку всей партии выращенных образцов непосредственно в автоклаве до его полной разгерметизации после завершения ростового цикла.

Радиационно окрашенный синтетический цитрин был получен при облучении Z-кристаллов, выращенных при относительно низких температурах и давлениях в растворах карбоната натрия. Окраска характеризовалась небольшой интенсивностью, которая слабо зависела от дозы облучения и была сосредоточена только в $<Z>$-пирамидах, причем максимальную интенсивность она имела в прилегающем к поверхности Z-грани слое толщиной 2—4 мм независимо от общей толщины кристалла [39]. По данным Г. Г. Леммлейна [74], цитриновая окраска в секторах роста граней основных ромбоэдров природного кварца характеризуется максимумом поглощения в области 410 нм. Синтетический радиационно окрашенный цитрин имеет аналогичный спектр поглощения. Изучение спектров электронного парамагнитного резонанса кварца с радиа-

ционной цитриновой окраской показало, что в таких кристаллах присутствуют лишь парамагнитные центры, связанные с примесью алюминия [75]. Поэтому М. И. Самойловичем было высказано предположение о том, что радиационная цитриновая окраска связана с изоморфной примесью алюминия, образующей в кристаллах обычные «алюминиевые» центры окраски, для которых энергетические уровни неспаренного спина возмущены присутствием ионов компенсирующей примеси, которые отходят недалеко от «алюминиевых» тетраэдров при облучении кварца с локальными искажениями кристаллической решетки. Такие искажения характерны для природных цитринов [74] и синтетического кварца с большим содержанием неструктурной примеси. Таким образом, сдвиг полосы оптического поглощения, вызывающий появление цитриновой окраски, вызван образованием в кристалле центров дымчатой окраски с возмущенными энергетическими уровнями. Однако это объяснение не является исчерпывающим, поскольку многие вопросы, связанные с генезисом природных цитринов, остаются еще не выясненными. До настоящего времени не удалось осуществить синтез кварца с радиационными центрами цитриновой окраски в секторах роста граней основных ромбоэдров, то есть воспроизвести условия образования природного цитрина. Не найдено пока объяснений и причине концентрации радиационных центров цитриновой окраски в наружном слое <Z>–пирамид роста синтетических кварцевых кристаллов. Известно, что некоторые образцы мориона Волынских месторождений после нагревания приобретают цитриновую окраску различной интенсивности и тональности, в то время как синтетические r– и R–кристаллы с радиационной дымчатой окраской различной плотности после термообработки лишь обесцвечиваются. Нами был проведен достаточно большой объем работ по так называемому облагораживанию кристаллов природного кварца и берилла для изменения их окраски нагреванием. Такие эксперименты обычно производились в автоклавах, заполненных водой для предотвращения растрескивания и растворения образцов. Иногда гидротермальная термообработка интенсивно окрашенного природного кварца выполнялась для обесцвечивания кристаллов и последующей оценки их однородности. Выход цитрина из термообработанного мориона всегда был достаточно высоким, и только в одном случае после нагрева в автоклаве кварца в кристалле появилась розовая окраска очень малой интенсивности.

Иногда в природном кварце цитриновые слои чередуются с дымчатыми. Кристаллы с подобным распределением окрашенных зон были обнаружены нами на некоторых месторождениях Алдана и Южного Урала, причем существенных структурно–морфологи-

ческих различий между цитриновыми и дымчатыми зонами в подобных кристаллах выявлено не было. Кинетические факторы в процессе кристаллизации вряд ли могли меняться столь значительно, чтобы вызывать образование структурно разупорядоченных цитриновых и однородных дымчатых зон роста, на границах которых должны были бы возникать напряжения и связанные с ними дефекты. Поскольку в зонально-полихромных образцах никаких дефектов на границах цитриновых и дымчатых зон роста не обнаружено, но можно полагать, что в подобных случаях кристаллы фиксируют периодические изменения химизма минералообразующей среды. Для однозначного ответа на все эти вопросы необходимо вырастить кристаллы с радиационными центрами цитриновой окраски в пирамидах роста граней основных ромбоэдров, причем синтез *r*-цитрина с радиационной окраской актуален и с коммерческой точки зрения, поскольку на рынок цветного кварца в последние годы в большом количестве поступает синтетический *Z*-цитрин, окраска которого значительно отличается от природного.

Как уже отмечалось, основные научные и технологические решения по созданию методики выращивания кристаллов аметиста из щелочных растворов были получены специалистами института параллельно с разработкой техпроцессов синтеза пьезооптического кварца. Поэтому, даже после организации отдела цветных камней, исследования по оптимизации разработанного в отделе гидротермального синтеза метода выращивания *r*-кристаллов аметиста, были продолжены коллективными усилиями сотрудников ряда научных подразделений института и технологами завода на лабораторном автоклавном оборудовании отдела гидротермального синтеза и промышленных 1000- и 1500-литровых сосудах. В процессе выполнения этих работ основное внимание было сосредоточено на определении:

1) оптимальных температурных параметров синтеза (температуры кристаллизации и температурного перепада в различные периоды роста);

2) рецептуры минерализаторов, увеличивающих окислительный потенциал раствора и препятствующих захвату растущими кристаллами Al в качестве изоморфной примеси;

3) возможности выращивания *R*-кристаллов аметиста (поскольку из литературных источников было известно, что в природных кристаллах интенсивная аметистовая окраска образуется только в пирамидах <*R*>, в то время как в <*r*>-секторах возникает либо смешанная аметистово-дымчатая окраска, либо аметистовая окраска значительно меньшей интенсивности;

4) условий образования ростовых дофинейских и бразильских двойников в $r-$ и $R-$кристаллах аметиста;

5) термоустойчивости аметистовой окраски и возможности устранения дымчатого оттенка при термообработке;

6) возможностей и условий синтеза полисекториальных кристаллов аметиста, идентичных по структурно-морфологическим особенностям природным кристаллическим аналогам этого минерала;

7) характера микроизоморфного внедрения примесных ионов железа в кристаллическую решетку кварца;

8) технических требований к исходным материалам (реактивам и шихтовому кремнезему).

Без решения перечисленных задач невозможно было обеспечить надежно воспроизводимые результаты по синтезу высококачественного аметиста в промышленных условиях. Причины этого заключались в следующем. В природной обстановке кристаллы аметиста, по данным геотермометрических и минералогических исследований, росли при сравнительно низкой температуре. Низкотемпературные ($< 320°C$) режимы выращивания кристаллов на затравках, параллельных $r-$ и $R-$граням, в растворах карбоната калия давали отрицательные результаты по целому ряду причин, среди которых решающую роль играли низкая растворимость и малая величина температурного коэффициента растворимости кварца при низких температурах и давлениях, полимеризация кремнезема в гидротермальном растворе и слабое протравливание $r-$затравок при вводе автоклава в ростовой режим, приводящее к растрескиванию кристаллов. Для получения скорости, обеспечивающей захват примесных ионов железа в количестве, достаточном для образования интенсивной фиолетовой окраски, требовалось вести кристаллизацию при очень высоких температурных перепадах, что обычно сопровождалось интенсивным спонтанным зародышеобразованием и захватом неструктурной примеси с появлением Тиндаль-эффекта в кристаллах. Для определения возможностей и перспектив высокопроизводительного синтеза аметиста при повышенных ($T_к \geqslant 360°C$, $P \geqslant 120$ МПа) термобарических параметрах нами была проведена серия экспериментов по синтезу аметиста при температурах 360–430°C. Было установлено, что потенциальные центры аметистовой окраски образуются и в кристаллах, выращенных при температуре 430°C. Но с ростом температур кристаллизации в $r-$кристаллах увеличивалось количество дофинейских ростовых двойников, хотя в некоторых случаях двойники появлялись и в кристаллах, выращенных при низкой температуре. Отрицательные результа-

ты (очень низкая скорость, интенсивное растрескивание и образование бразильских, дофинейских и лейдольтовских ростовых двойников) были получены почти во всех опытах по синтезу R–кристаллов аметиста. Только в одном цикле, проведенном в 60–литровом автоклаве при давлении 160 МПа, Е. М. Цыганову удалось вырастить бездефектный большой (около 2 дм^2) по площади R–грани кристалл аметиста с толщиной нароста до 6 мм на сторону, окрашенный в ярко–фиолетовый с красным оттенком цвет. Этот образец был передан в музей ВНИИСИМСа. В дальнейшем эксперименты по выращиванию r–кристаллов при высоких температурах не проводились, так же как и опыты с использованием R–затравок, а для промышленного синтеза аметиста технологами были подобраны оптимальные значения температур кристаллизации и температурных перепадов на основе базы данных по синтезу аметиста в лабораторных и промышленных автоклавах. Для подавления спонтанной кристаллизации при синтезе r–аметиста со скоростью не менее 0.45 мм/сут, обеспечивающей получение кристаллов с интенсивной окраской, температурный перепад иногда постепенно увеличивали во время кристаллизации. Темп изменения перепада на разных этапах кристаллизации определялся экспериментально. Было установлено, что при повышенных (> 0.40 мм/сут) скоростях и температурах растут кристаллы с фиолетово–красноватой окраской, в то время как некоторое (до 0.35—0.38 мм/сут) понижение скорости и температуры дает возможность получать кристаллы фиолетового цвета с синим оттенком и ярко выраженным дихроизмом аметистовой окраски. Красная тональность фиолетовой окраски аметиста вызвана изоморфной примесью ионов Al, концентрация которых в растворе увеличивается с ростом температуры. В случае снижения температуры Al попадает в кристаллы в качестве примеси внедрения и не образует потенциальные центры дымчатой окраски, которая и придает аметисту красноватый оттенок.

При введении добавок азотнокислого лития в растворы карбоната калия происходило снижение удельной скорости роста r–кристаллов. В результате кристаллизацию приходилось вести при высоких перепадах температур, что сопровождалось спонтанным зародышеобразованием и снижением выхода бездефектных кристаллов. В начале 70–х годов Е. М. Цыганов и Ж. В. Новожилова взамен трехводного азотнокислого лития стали применять шестиводный азотнокислый Mn, что не только увеличило удельную скорость роста, но и повысило окислительный потенциал раствора. В результате вначале в лабораторных, а спустя некоторое время и в промышленных автоклавах были синтезированы интенсивно окрашенные кристаллы аметиста, в которых не было трещин, связан-

ных с вростками мелкокристаллического кварца. Новый минерализатор был вскоре включен в регламент промышленного техпроцесса синтеза аметиста, и до настоящего времени состав раствора не изменялся. На рис. 19 представлены *r*– и *Z*–кристаллы аметиста, выращенные на лабораторном и промышленном автоклавном оборудовании ВНИИСИМСа.

Изучение природы центров аметистовой окраски проводилось сотрудниками отдела физических исследований М. И. Самойловичем, А. И. Новожиловым и Л. И. Цинобером. Было установлено, что во многих отношениях кристаллы синтетического и природного аметиста проявляют сходство. В оптических спектрах поглощения синтетических и природных кристаллов с фиолетовой окраской наблюдаются почти изотропные полосы при 290 и 530 нм и существенно дихроичный максимум при 350 нм ($Д_e > Д_o$). Аналогично дымчатой окраске аметистовая может быть обесцвечена нагреванием и вновь восстановлена облучением. Однако имеются и два существенных различия между центрами дымчатой и аметистовой окраски, которые проявляются при термообработке кварца и заключаются в следующем:

1) центры аметистовой окраски необратимо разрушаются при нагреве выше 500°С, тогда как высокотемпературный отжиг не разрушает центры дымчатой окраски и даже увеличивает их плотность за счет перехода примеси алюминия из междоузлий в тетраэдры;

2) при низкотемпературной (250–300°С) термообработке синтетического аметиста в первую очередь разрушаются присутствующие в кристалле дымчатые центры, что устраняет красный оттенок окраски и придает термообработанному аметисту фиолетово-синий цвет. Относительно низкую термостабильность центров дымчатой окраски в синтетическом аметисте можно использовать для изменения цвета кристаллов, причем при низких темпах нагрева и охлаждения образцов аметиста трещин в кристаллах не возникает даже в том случае, если из них предварительно не выпиливается затравка.

Условия образования синтетического аметиста, а также прямые данные по спектрам электронного парамагнитного резонанса [76, 77] указывают на связь центров аметистовой окраски с примесью железа. Потенциальный центр аметистовой окраски, очевидно, образуется путем замещения иона Si^{4+} в тетраэдре ионом Fe^{3+}.

Аналогично некоторым кристаллам дымчатого кварца, большинство синтетических и природных аметистов обладает аномальным плеохроизмом. Как показали исследования спектров ЭПР, эта аномалия связана с различием заселенностей тетраэдров, занимающих

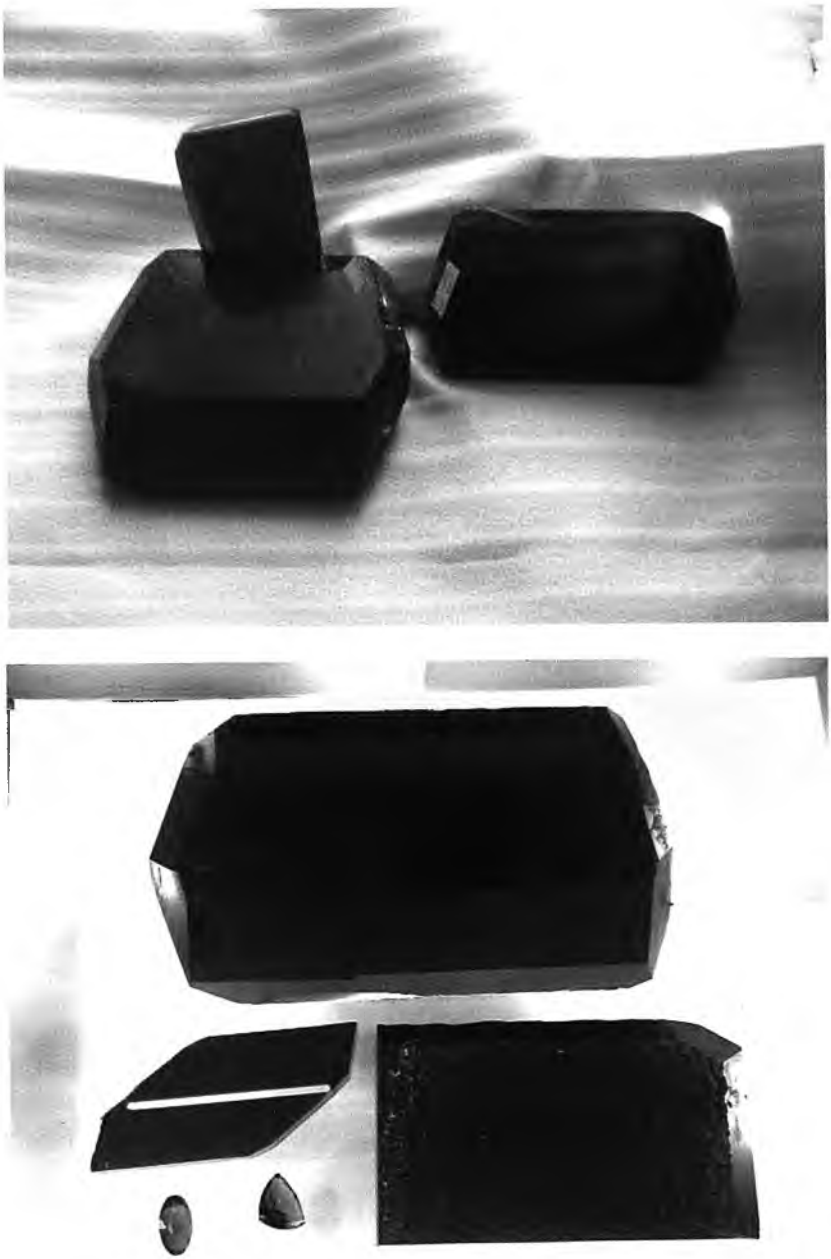


Рис. 19. Кристаллы синтетического r- и Z- аметиста, а также препараты и огранённые камни из r - кристаллов.

структурно неэквивалентные позиции по отношению к поверхностям граней основных ромбоэдров растущих кристаллов, ионами Fe^{3+} (подобно тому, как это наблюдается для Al^{3+} в случае аномально плеохроичных дымчатых кристаллов). Именно с этих позиций можно объяснить наличие двухосности у большинства природных кристаллов аметиста [77].

С кристаллохимической точки зрения, различие коэффициентов захвата примеси железа по разным «тетраэдрическим позициям» в аметисте должно быть выражено гораздо сильнее, чем для примеси алюминия в дымчатом кварце. Известно, что тетраэдрическая координация алюминия в силикатах является весьма обычной, в то время как железо в тетраэдре — кристаллохимическая редкость. Именно поэтому подавляющее большинство аметистов является аномально плеохроичными, тогда как природные дымчатые кристаллы кварца в основной массе можно отнести к нормально дихроичным.

Несмотря на значительные с научной и практической точек зрения результаты работ по синтезу окрашенного кварца, выполненных сотрудниками ВНИИСИМСа, им, как и зарубежным специалистам, не удалось вырастить кристаллы красного цвета. В природе иногда встречается розовый кварц в виде полупрозрачных поликристаллических агрегатов, которые используются для изготовления бус, кабошонов и различных художественных изделий. В таких образцах прозрачные области, пригодные по размерам для огранки, являются большой редкостью и пользуются спросом у производителей ювелирных украшений.

Первые образцы полупрозрачного розового кварца были синтезированы в 1986 году в Японии. Для этого потребовалось отжигать при температуре 1200°С в порошке карбоната кальция с примесью железа кристаллы, выращенные в щелочном гидротермальном растворе, содержащем титан. В качестве шихты использовался природный розовый кварц. Появление розовой окраски объясняли переносом заряда между ионами Ti^{4+}, захваченными из раствора в процессе кристаллизации, и Fe^{3+}, попавшими в решетку кварца при нагревании. С примесью титана некоторые исследователи связывают образование центров розовой окраски в пегматитовом кварце. В литературе имеются также сведения о влиянии примеси фосфора на образование розового кварца гидротермального происхождения.

В 1992 году во ВНИИСИМСе И. Б. Махиной в лабораторных автоклавах с коррозионно-защитными футеровками из фторопласта на Z-затравках в растворе фтористого аммония были выращены кристаллы кварца с потенциальными центрами розовой окраски, которая проявлялась ионизирующим облучением [49, 78]. Розовая

окраска возникала при введении в раствор добавки ортофосфорной кислоты, причем, как было установлено, наиболее существенным фактором, влияющим на плотность окраски и скорость роста кристаллов розового кварца во фторидном растворе, являлась концентрация примеси фосфора в гидротермальной кристаллизационной среде [79]. По уровню интенсивности и спектральным характеристикам розовая окраска синтетического кварца соответствовала радиационной розовой окраске, обнаруженной ранее нами в кристаллах берлинита, которые были выращены П. П. Шванским.

Результаты опытов по синтезу розового кварца во ВНИИСИМСе не были использованы в производственных условиях из-за отсутствия промышленного автоклавного оборудования гидротермального синтеза для работы в кислых фторидных средах. Работы по созданию эффективных конструкций коррозионно-защитных устройств не дали положительных результатов, что не позволило ранее реализовать в промышленных масштабах разработанную В. С. Балицким технологию синтеза *Z*-кристаллов аметиста из растворов фтористого аммония. Существовал также и ряд других причин, препятствующих организации выпуска опытных партий розового кварца в лабораторных условиях. К их числу можно отнести: 1) очень малые скорости роста граней, образующих пирамиды роста с интенсивной розовой окраской; 2) включение в <*Z*>-сектора роста неструктурной примеси при выращивании кристаллов на затравках базисной ориентации со скоростью 0.4—0.5 мм/сут; 3) сравнительно низкая свето- и термостойкость центров розовой окраски в синтетическом кварце.

При нагревании до 250°С синтетический розовый кварц обесцвечивался через час, но при повторном облучении окраска полностью восстанавливалась даже после недельной выдержки кристалла при указанной температуре. Необратимое разрушение потенциальных центров розовой окраски начиналось с 450°С. И. Б. Махина установила, что после выдержки розового кварца в течение часа окраска повторным облучением восстановилась не полностью, а выдержка при указанной температуре на протяжении 5 суток вызвала необратимое разрушение центров окраски. Даже кратковременный нагрев розовых кристаллов до 500°С приводил к полному разрушению центров окраски.

Радиационный характер розовой окраски и спектры ЭПР синтетического розового кварца, полученные при температуре 45 К, свидетельствуют о микроизоморфном вхождении фосфора в кристаллическую решетку кварца. Спектр ЭПР синтетического розового кварца имеет ярко выраженную угловую зависимость. Наличие

такой зависимости, по мнению Т. Г. Андреевой [78], может быть вызвано присутствием в кварце двух центров:

I: $g_1 = 2.000$; $g_2 = 2.0083$; $g_3 = 2.072$;

II: $g_1 = 2.008$; $g_2 = 2.016$; $g_3 = 2.662$.

По всей вероятности, эти два центра связаны с образованием комплекса $[PO_4]^{4+}$, как это было установлено ранее для природного кристалла розового кварца [80].

Спектр оптического поглощения синтетического розового кварца в области от 30 000 до 11 000 $см^{-1}$, приведенный впервые в работе [78], характеризуется интенсивным поглощением в ультрафиолетовой части спектра и полосой поглощения 19 280 $см^{-1}$ в видимой области, с которой связана розовая окраска кристаллов.

Как уже было отмечено, интенсивность розовой окраски возрастает с увеличением концентрации фосфора в растворе. Розовый оттенок в кристаллах появляется при добавке 1.1 г фосфора на литр раствора, а для выращивания кварца с интенсивной окраской концентрацию примеси следует повышать на порядок [79]. Было также установлено, что плотность розовой окраски возрастает с понижением скорости роста, которая уменьшается при увеличении концентрации примеси фосфора в растворе. При увеличении содержания фосфора в гидротермальной среде происходит изменение механизма роста граней базиса, проявляющееся в трансформации многоглавого регенерационного фронта роста *Z*–грани в поверхность с рельефом типа «булыжной мостовой» [7], характерным для базисной грани при росте кристаллов кварца из щелочных растворов. Изменение вициналъной структуры макрорельефа *Z*–граней может быть полным или частичным в зависимости от концентрации примеси фосфора и температурных параметров кристаллизации. Образцы розового и опаловидного кварца, а также изделия бижутерии из этих кристаллов представлены на рис. 20.

Исследования в области синтеза пьезокварца с минимальной и нормируемой плотностью дислокаций и каналов травления

Методы и результаты выявления дислокаций в кристаллическом кварце

Многие ростовые дефекты в кварце можно обнаружить визуально при изучении кристаллов, полированных пластин и блоков с помощью оптической микроскопии в обычном или поляризованном свете. Результаты таких исследований приводились нами ранее в

периодических изданиях и сборниках трудов ВНИИСИМСа. Было установлено, что образование различных примесных и структурных дефектов определяется химическим и фазовым составом гидротермального раствора, а также температурными и кинетическими параметрами кристаллизации. С этой точки зрения, дислокации в кварце представляют собой исключение, поскольку для их выявления требуются специальные методы, а термобарические параметры процесса синтеза не оказывают заметного влияния на прирост плотности линейных дефектов в растущих кристаллах. Было также отмечено, что при нормальном и регенерационном механизме роста кристаллов в растворах дислокации практически не влияют на скорость нарастания затравочных пластин различных ориентаций, в том числе и в тех случаях, когда на основных растущих поверхностях существуют высокие градиенты плотности дислокаций с различными векторами Бюргерса.

В природном и синтетическом кристаллическом кварце встречаются две разновидности дислокаций: ростовые и деформационные, причем наиболее распространены ростовые дислокации краевого типа, а также дислокации с вектором Бюргерса, имеющим как краевой, так и винтовой компоненты. Как уже отмечалось, длительное время возможность образования дислокаций в кристаллической решетке кварца ставилась под сомнение специалистами в области теории дислокаций, даже после того как Р. А. Лангом был разработан рентгентопографический метод исследования кристаллов [18] и получены изображения дислокаций в природных образцах кварца и алмаза [19, 81].

В природном кварце дислокации фактически впервые были обнаружены академиком А. В. Шубниковым, который установил, что при травлении кристаллов во фтористоводородной кислоте некоторые (как теперь очевидно малодислокационные) образцы растворялись послойно, сохраняя при этом прозрачность, в то время как другие мутнели в результате быстрого проникновения растворителя в кристаллический материал по микроскопическим каналам и трещинам [82].

К моменту разработки в ряде стран методики гидротермального синтеза пьезокварца большой популярностью пользовалась предложенная Ф. С. Франком модель спирального роста кристаллов за счет винтовых дислокаций, образующих на поверхности граней постоянно действующие источники тангенциальных слоев [83]. После того как Г. Г. Леммлейном при изучении кинетики поверхностных процессов кристаллизации некоторых органических соединений в растворе этилового спирта был открыт и зафиксирован с помощью микрокиносъемки слоисто-спиральный рост на поверхностях гра-



Рис. 20. Кристаллы розового и опаловидного кварца, выращенные в лабораторных условиях, а также некоторые декоративные образцы и бижутерия из окрашенного синтетического кварца.

ней [84, 85], ни у кого уже не оставалось сомнений в том, что образование всех кристаллов в растворах происходит исключительно благодаря винтовым дислокациям. Спиралеобразные акцессории левого и правого знаков вращения были даже обнаружены Л. И. Цинобером и на грани (0001) одного из синтетических кристаллов пьезокварца [86], хотя в подавляющем большинстве вицинали на гранях базиса и основных ромбоэдров имели концентрически-слоистое, а не спиральное строение. Тем не менее и во ВНИИСИМСе многие сотрудники, занимавшиеся синтезом и изучением кварца, длительное время пытались объяснять структурно-морфологические особенности синтетических и природных кристаллов кварца исключительно с позиций дислокационного механизма их роста.

Еще на ранних стадиях разработки лабораторного метода синтеза пьезокварца во ВНИИСИМСе при изучении первых, выращенных А. А. Штернбергом кристаллов, нам пришлось столкнуться с дефектами, связанными непосредственно с ростовыми дислокациями. Речь идет о веретенообразных вакуолях с двухфазовыми газово-жидкими включениями раствора, которые обычно возникали в затравке при зарастании каналов гидротермального травления [10]. Эти каналы, как было установлено в дальнейшем, возникали на дислокациях при нагреве автоклава, особенно в тех случаях, когда температура в камере кристаллизации в течение непродолжительного периода времени поддерживалась на несколько градусов выше температуры камеры растворения. Такой способ ввода автоклава в ростовой режим применил впервые, как уже отмечалось, А. А. Штернберг для растворения поверхностного слоя затравок, что устраняло напряжения в кристаллах и предотвращало появление трещин. Но при этом в затравках в местах локализации дислокаций обычно возникали сквозные каналы травления, которые в случае выращивания кварца в растворах карбоната или гидроокиси натрия зарастали после того, как в автоклаве создавался прямой температурный перепад.

Изучение микрорельефа поверхностей кристаллов кварца, подвергнутых травлению в щелочных гидротермальных растворах, проведенное в технологической лаборатории ВНИИСИМСа М. И. Самойловичем и Е. В. Смеховой, показало, что на гранях и сколах природных и синтетических кристаллов образуются морфологически различные дискретные и сгруппированные в ряды фигуры травления, свидетельствующие о присутствии дефектов в кристаллической решетке кварца. Примерно в этот же период времени появилась публикация Дж. Нильсена и Ф. Фостера по травлению кварца, в которой обсуждалась возможность дислокационного про-

исхождения ямок травления [87]. В дальнейшем работы по травлению кварца начали проводиться также и в институте кристаллографии АН СССР Е. В. Цинзерлинг и З. А. Мироновой [88]. Они получили примерно такие же результаты, что и их предшественники.

Прямое изображение ростовых дислокаций в различных пирамидах роста синтетических кристаллов кварца впервые было получено В. Е. Хаджи с помощью метода термодекорирования [11]. Для этого требовалось подбирать для каждой грани скорость роста и температуру кристаллизации, при которых адсорбция мицелл неструктурной примеси происходила исключительно в местах выхода дислокаций на поверхность грани. Для визуализации дислокаций, декорированных неструктурной примесью, проводилась термообработка полированных пластин, вырезанных из кристаллов таким образом, чтобы дислокации располагались параллельно плоскости среза препарата. В результате коалесценции коллоидально-дисперсных включений и образования многочисленных спайных микротрещин в местах локализации примесных сегрегатов, сосредоточенных вдоль дислокационных линий, в кварце, подвергнутом высокотемпературному отжигу при интенсивной боковой подсветке, под микроскопом, даже при небольших увеличениях, можно было наблюдать ростовые дислокации, которые имели вид прямолинейных или извилистых голубовато-белых волокон, ориентированных обычно перпендикулярно к фронту роста.

После изучения термодекорированных кристаллов, выращенных на r-затравках, стало очевидным дислокационное происхождение дефектов природного кварца, получивших у геологов название «голубых лучей». Однако до настоящего времени остается невыясненной природа примеси, декорирующей дислокации и зоны роста в природных кристаллах. Зональная опалесценция встречается в кристаллах из пегматитовых (Украина) и гидротермальных месторождений (Хайнань, Памир). Процессы полимеризации кремнезема и адсорбции продуктов полимеризации растущими гранями могли проходить и в природных системах, но они не пользовались широким распространением, потому что природные гидротермальные растворы вряд ли имели такие высокие пересыщения и концентрации минерализаторов, которые используются при гидротермальном синтезе кварца, как в щелочных, так и в кислых средах.

С помощью методов термодекорирования и автоклавного моделирования ростовых процессов нами было начато систематическое изучение закономерностей распределения и условий образования ростовых дислокаций в синтетическом кварце, на основании которого была предложена модель образования бездислокационных областей в природном кварце [17]. В дальнейшем она была под-



Рис. 21. Рентгентопограмма природного кристалла в сечении *ZY*, иллюстрирующая периодическое образование бездислокационных областей, благодаря «выклиниванию» ростовых дислокаций из объема пирамид роста граней основных ромбоэдров по мере разрастания субиндивида вдоль оси *Z*. × 2.

тверждена данными рентгентопографического исследования природного кварца, проведенного совместно с Л. Т. Литвин в лаборатории структурных исследований ВНИИСИМСа (рис. 21). Многие результаты этих работ нашли непосредственное практическое использование при разработке техпроцессов синтеза кварца оптических кондиций, а также воспроизводстве затравочных и товарных кристаллов с минимальной плотностью ростовых дислокаций. Еще до появления первых публикаций Р. А. Ланга и В. Ф. Миускова, посвященных изучению дислокаций в природном и синтетическом кварце, нами с помощью методов термодекорирования и гидротермального травления было установлено, что:

1. Ростовые дислокации распространяются в кристаллах кварца преимущественно прямолинейно и при этом постоянно стремятся занять положение, перпендикулярное к поверхности растущей грани, а в случае появления вицинален, искривляющих фронт роста, изменяют направление распространения в объеме кристалла. Поэтому в секторах роста граней базиса большая часть дислокаций по мере увеличения толщины кристалла отклоняется к границам конусовидных акцессорий, предопределяя макроячеистое распределение каналов травления на *Z*–плоскости, причем размер ячеек увеличивается по мере перемещения плоскости среза от затравки к поверхности кристалла. Совершенно иные картины распределения дислокаций были выявлены в других секторах роста кристаллов синтетического кварца. В секторе <+*X*> дислокационные линии были извилистыми, что было обусловлено своеобразным строением макрорельфа поверхности $(\bar{1}\,\bar{1}\,2\,0)$ и перемещением вицинальных ступеней в направлении $|10\bar{1}0|$ во время роста кристалла. В секторах <+*S*> дислокации распространялись только от ребер затравки между гранями *Z* и +*X*, благодаря чему большая часть объема пирамид роста <+*S*> росла без дислокаций. В секторе <–*X*> дислока-

ции распространялись прямолинейно веерообразным (в сечении *ZX*) пучком от торца *Z*–затравки к поверхности –*X*, на которой над областью выхода дислокационного пучка возникала выпуклая гряда, распространяющаяся вдоль оси *Y*. В <*r*>–секторах дислокации распространялись от затравки V–образными пучками, причем угол между двумя системами дислокационных линий во всех кристаллах был постоянным и составлял примерно 22°.

2. Количество дислокаций в *Z*–секторах изменялось в пределах трех порядков (от нескольких единиц до тысячи шт/см^2). Большая часть кристаллов синтетического пьезокварца имела плотность дислокаций порядка 300–600 шт/см^2. Только в одном случае в <*r*>–секторах нами при подсчете ямок травления, располагающихся над дислокациями, была зафиксирована самая высокая плотность ростовых дислокаций, достигающая $4–5 \cdot 10^5$ шт/см^2 [17]. Наряду с этим, в синтетическом кварце были выявлены и свободные от дислокаций области. Следует заметить, что с помощью деформации кристаллов кварца при давлении, превышающем 15 кбар, и температуре 500°С зарубежными исследователями были получены образцы с рекордно высокой плотностью дислокаций, достигающей 10^9 шт/см^2 [89, 90].

3. Основными источниками дислокаций являлись: а) дислокации затравки, имеющие выходы на ее растущие поверхности; б) твердые разноразмерные включения, оседающие из гидротермального раствора преимущественно на обращенные вверх поверхности затравок и граней; в) поверхностный слой затравок, частично аморфизированный в результате обработки кварца алмазными отрезными и шлифовальными дисками и абразивными порошками; г) синтенетичные трещины, выходящие на поверхность граней и зарастающие в процессе кристаллизации; д) границы некогерентно состыкованных фрагментов затравок или кристаллов; е) области затравок *r*–ориентации с высокой концентрацией неструктурной примеси.

4. При выращивании кварца на затравках, вертикально размещенных в автоклаве на боковых и особенно обращенных вверх гранях, из раствора оседало и врастало в кристаллы большое количество твердых включений, способствующих образованию ростовых дислокаций и двойников. За счет этого в синтетическом кварце постепенно, но постоянно происходил прирост плотности дислокаций, что отрицательно влияло на радиофизические характеристики пьезоизделий.

5. Для получения малодислокационных кристаллов требовалось вести наращивание на обращенные вниз плоскости горизонтально ориентированных затравок, не имеющих выходов дислокаций на

основную растущую поверхность, при низких температурных перепадах, способствующих уменьшению скорости конвекции раствора в автоклаве и понижению за счет этого количества твердых минеральных и прочих нерастворимых частиц, переносимых раствором, если не обеспечивалась высокая чистота шихтового материала, раствора и кристаллизационной аппаратуры.

В последующий период времени вплоть до начала 80-х годов эпизодические исследования ростовых дислокаций в синтетическом кварце и кальците проводились главным образом в связи с разработкой и промышленным освоением техпроцессов синтеза оптически однородных кристаллов этих минералов. Значительную помощь в организации во ВНИИСИМСе рентгентопографических исследований кристаллов оказало руководство института кристаллографии АН СССР и его специалисты, в числе которых необходимо в первую очередь отметить В. Ф. Миускова, проходившего стажировку в лаборатории доктора Р. Ланга, а в дальнейшем проводившего совместно с нами изучение реальной структуры синтетических кристаллов оптического кварца [20], а также деформационных дислокаций в природном кварце [91]. Характерно, что даже в 1973 году авторы работы [91] считали, что «механизм образования ростовых дислокаций, обнаруженных помимо кварца во многих других кристаллах, равно как и функция, которую они выполняют в реальной структуре кристалла, остаются пока невыясненными». Рентгентопографические исследования кварца во ВНИИСИМСе были продолжены Л. Т. Литвин и Г. П. Капрановой, определявшими вектор Бюргерса ростовых дислокаций в Z-секторах роста кварца и выполнявшими рентгентопографическую съемку образцов с индуцированными структурными дефектами, а также игловидных спонтанных кристаллов, в которых удалось обнаружить полисинтетические ростовые двойники, способствовавшие ускоренному росту субиндивидов в направлении оси Z.

В 1977 году Ф. Ивасаки опубликовал работу, в которой была приведена схема структурной модели ядра дислокации в проекции на грань базиса кристаллической решетки кварца [92], но и после этого длительное время ростовые дислокации многие сотрудники заводов синтетического кварца в России продолжали называть линейными дефектами.

Изучение дислокаций в кристаллическом кварце приобрело особую актуальность в связи с разработкой и промышленным освоением фотолитографического метода изготовления пьезоэлементов, а также внедрением в стандарт Международной электротехнической комиссии процесса травления кварцевых пластин в водном растворе бифторида аммония при атмосферном давлении и темпе-

ратуре +70°С для оценки качества кристаллов по количеству образовавшихся каналов травления. Этот метод позволял получать лишь общее представление о структурном совершенстве продукции, поскольку протравливалась только часть присутствующих в кристалле дислокаций (в пьезокварце примерно 50 %), и данные о количестве каналов, полученные по нескольким образцам, не могли быть с высокой степенью достоверности отнесены ко всей партии кристаллов. Для устранения этих недостатков параллельно с определением оптимальных параметров синтеза малодислокационных кристаллов пьезокварца мы разработали сплошной неразрушающий метод контроля плотности дислокаций в кварце, который был апробирован в промышленных условиях и оказался достаточно эффективным при выращивании товарных и затравочных кристаллов.

Разработка промышленного техпроцесса синтеза пьезокварца с заданной плотностью каналов травления

Работы по выращиванию пьезокварца с нормируемой плотностью каналов травления начали проводиться во ВНИИСИМСе в связи с поступлением заказов компаний «Токио Денна» и «Ситизен» на формованные кристаллы для часовых резонаторов ориентации +1°30′, в которых плотность каналов лимитировалась соответственно значениями 150 и 70 шт/см^2. Размеры кристаллов по осям Z, X и Y требовалось выдерживать в пределах: (42—45)×(88—90)×185 мм. Коэффициент Q лежал в диапазоне $2—3{\cdot}10^6$ на 5-й гармонике. Кроме обеспечения заданных показателей качества и размеров кристаллов необходимо было также существенно повысить производительность выделенного для отработки основных параметров техпроцесса 1500-литрового автоклава, которую ограничивала малая емкость шихтовых секционных контейнеров из-за присутствия в камере растворения внутренних нагревателей. Требовалось также определить максимально допустимые скорость и температуру кристаллизации при увеличенной удельной площади завески затравок и сократить до приемлемого минимума осевые и радиальные градиенты скорости роста.

В первую очередь были разработаны, многократно апробированы и усовершенствованы конструкции затравочного контейнера и кристаллофиксаторов для формованных неэкранированных вертикально размещенных затравок. При этом пришлось полностью исключить традиционное крепление затравочных пластин проволокой через два отверстия. Загрузку автоклава шихтой удалось довести до 650—660 кг. Для сокращения градиентов пересыщения в

камере кристаллизации фиксировалось и менялось относительно вертикальной плоскости положение основных растущих поверхностей затравок в каждой секции затравочного контейнера.

В результате принятых мер валовой выход продукции был увеличен на 35—40 %, но все же не менее 20 % кристаллов из-за разброса значений скорости роста не соответствовали техническим требованиям заказчиков, в основном по размеру вдоль оси *Z*. В качестве примера можно привести результат разбраковки кристаллов одного из опытных циклов (табл. 3).

Таблица 3

Скорость роста плоскости +1°30′	Выход продукции, %
0.32	7.8
0.34	21.7
0.36	43.4
0.38	23.8
0.40	3.3

Всего за несколько лет было проведено 30 результативных циклов выращивания малодислокационных кристаллов пьезокварца, причем первые 18 осуществлялись научными сотрудниками отдела гидротермального синтеза, а последующие — технологами опытного производства ВНИИСИМСа. Рекламаций по качеству кристаллосырья для часовых резонаторов от заказчиков не поступало. Иногда кристаллы среза +1° 30′ поставлялись Угличскому часовому заводу, но в этом случае требований к плотности каналов травления обычно не выдвигалось, за исключением опытных образцов, которые использовались на этом заводе для освоения фотолитографического метода для изготовления часовых резонаторов, в то время как основная масса (свыше $2 \cdot 10^7$ шт/год) часовых пьезоэлементов камертонного типа производилось на японской полуавтоматической линии, где для переработки кварца использовался абразивный инструмент.

Кроме проблемы сокращения выхода «разноразмерных» кристаллов приходилось также устранять «проколы» и твердые включения. Но главная задача специалистов, осуществлявших разработку техпроцесса, заключалась в рациональном подборе затравочного кристаллосырья с плотностью дислокаций, позволяющей получать кристаллы, в которых количество каналов травления не выходило бы за пределы технических требований заказчиков. В то же время нежелательно было в целях подстраховки применять для затравок кристаллы с очень низкой плотностью ростовых дислокаций, которые использовались ранее в качестве затравочного сырья для выращивания оптического кварца.

Отбор затравочного кристаллосырья, а также идентификация затравок и товарных кристаллов по плотности дислокаций, осу-



Рис. 22.
а — трещины на границе областей с различной плотностью дислокаций в *ZY*–кристалле, подвергшемся гидротермальному травлению. ×0.2.
б — ямки гидротермального травления на *Z*–поверхности этого кристалла над участками с различной (1000 и 70 шт/см^2) плотностью ростовых дислокаций. ×0.8.

ществлялись преимущественно с помощью метода гидротермального травления в лабораторном и промышленном автоклавном оборудовании, причем чаще использовался лабораторный автоклав с внутренним диаметром 260 мм глубиной около метра. Проблема заключалась в том, что выявление дислокаций в уникальных по качеству и размерам кристаллах и затравках было сопряжено с риском потери продукции, поскольку имели место случаи образования трещин в образцах, подвергнутых гидротермальному травлению. При наличии больших градиентов плотности дислокаций в кварце трещины иногда возникали при охлаждении *Z*−кристаллов на границе участков с различной плотностью дислокаций, тогда как затравки, включающие области <*Z*>−, <*S*>− и <*X*>− пирамид роста с резко различной плотностью дислокаций, после гидротермального травления обычно не растрескивались (рис. 22). Источники напряжений в кристаллах, вызывающие образование трещин, нередко локализовались на поверхности контакта затравки с паросним слоем, а также возле твердых включений. Поэтому потребовалось в первую очередь установить температурные режимы процесса травления, гарантирующие сохранность образцов и обеспечивающие выявление всех дислокаций.

Для осуществления сплошного контроля плотности дислокаций в товарных кристаллах для промышленного автоклавного оборудования были отработаны температурные режимы травления всех выращенных в одном цикле кристаллов за счет создания обратного температурного перепада в автоклаве после завершения кристаллизации. Равномерное селективное травление кристаллов во всем объеме камеры роста достигалось за счет программируемого снижения температуры до заданной величины, частичного стравлива-

ния раствора до давления 10—12 МПа, последующего нагрева автоклава для создания обратного температурного перепада, который поддерживался при фиксированной температуре камеры кристаллизации до начала инерционного охлаждения установки. Конкретные значения термобарических и временных параметров подбирались с учетом состава растворителя, удельной площади затравок и средней величины плотности дислокаций, дифференцированно для лабораторного и промышленного оборудования. Кристаллы и затравки в лабораторном автоклаве протравливались в 2 %–ном растворе NaOH или 4 %–ном растворе карбоната натрия. После того как синтез малодислокационного пьезокварца был освоен технологами завода, сотрудники научных подразделений отдела гидротермального синтеза занимались только сертификацией затравочного материала, а также проводили определения плотности дислокаций (ρ) и каналов травления (α) в продукции, предназначенной для экспортных поставок. В ходе этих работ уточнялась величина отношения ρ/α для различных условий кристаллизации, причем значение «α» для исключения ошибок определялось в соответствии со стандартом МЭК в двух подразделениях института и ОТК опытно–экспериментального завода. Подсчет плотности дислокаций по ямкам гидротермального травления проводился Н. Г. Николаевой и О. В. Соловьевой. Морфологически обособленные элементы микрорельефа гидротермального травления (в первую очередь остродонные ямки) сопоставлялись с рентгенограммами протравленных кристаллов. При этом было зафиксировано, что в пределах погрешности подсчета числа ямок и дислокаций, возрастающей по мере увеличения параметра «ρ», количество дислокаций на топограммах соответствует числу ямок травления (рис. 23). Ограничимся приведением этих иллюстраций, поскольку фотографии различных рентгенограмм, а также термодекорированных и протравленных препаратов из кристаллов синтетического кварца с ростовыми дислокациями приводятся в других разделах настоящего сборника.

Некоторые результаты лабораторных экспериментов по автоклавному моделированию условий роста малодислокационных кристаллов кварца

Поскольку синтез малодислокационного пьезокварца для часовых резонаторов в 1500–литровых автоклавах планировалось осуществлять только на вертикально ориентированных затравках, нами были продолжены экспериментальные работы по моделированию

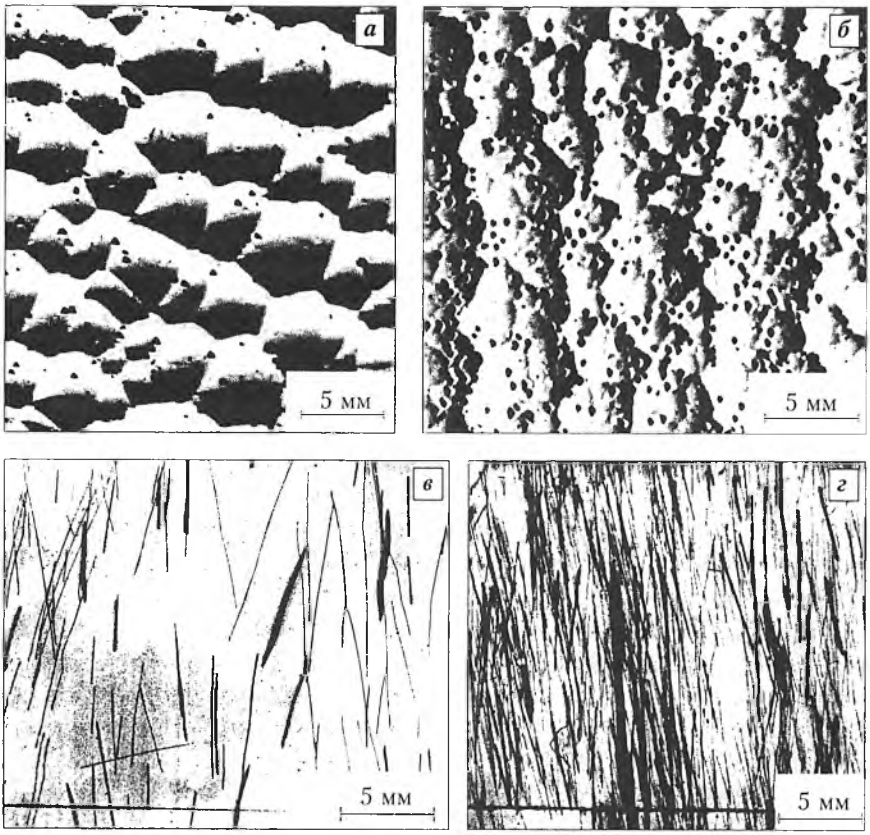


Рис. 23. Дислокационные ямки гидротермального травления на поверхности (0001) и рентгентопограммы *ZX*–срезов соответствующих участков <*Z*>–секторов роста кристаллов с различной плотностью ростовых дислокаций.

процессов образования ростовых дислокаций во время кристаллизации кварца в 24–литровых автоклавах. Основными задачами этих исследований являлось:

1. Определение величины прироста плотности дислокаций при увеличении скорости роста *Z*–граней.

2. Определение средней величины прироста плотности дислокаций в каждом ростовом цикле в случае наращивания кварца на вертикально ориентированные *Z*–затравки с фиксированной плотностью дислокаций.

Результаты экспериментов, проведенных совместно с Л. И. Поткиным и О. В. Соловьевой, представлены в табл. 4. Следует указать, что ранее в процессе разработки и совершенствования техпро-

Таблица 4
Результаты опытов по выращиванию кристаллов кварца с различными скоростями роста на малодислокационных затравках (4 % NaOH, $T_{кр}$ = 340°С)

№ оп.	Условия проведения опыта	№	П	V, мм/сут	$\rho_з$, шт/см^2	$\rho_к$, шт/см^2	$\rho_к/\rho_з$	$\rho_к$-$\rho_з$	$Q_в$, $\cdot 10^6$	$Q_з$, $\cdot 10^6$
1	Коэффициент заполнения 0.82	1-1	Г	0.25	1	37	37	36	1.94	1.25
		1-2	В	0.25	19	68/38	3.6/5.1	49/79		
	ΔT 15 20	1-3	В	0.27	61	104/104	1.5/1.5	43/43		
	t 39 42	1-4	В	0.22	48	82/83	1.7/1.7	34/35		
2	Коэффициент заполнения 0.81	2-5	Г	0.41	82	1070/217	13/2.7	988/135	1.4	0.44
		2-6	В	0.41	73	124/124		51/51		
		2-7	В	0.40	43	110/108		67/65		
	ΔT 20 25 30	2-8	В	0.40	66	121/123		55/57		
	t 19 12 12	2-9	В	0.40	128	204/175		76/47		
3	Коэффициент заполнения 0.80	3-10	Г	0.70	67	127	1.9	60	0.21	0.16
		3-11	В	0.70	1	48/57	48/57	47/56		
		3-12	В	0.65	74	152/137	2.1/1.9	78/63		
	ΔT 30 35	3-13	В	0.65	1	52/53	52/53	51/52		
	t 23 15	3-14	В	0.65	49	80/97	1.6/2.0	31/48		

ΔT — температурный перепад; П — положение затравки: Г — горизонтальное, В — вертикальное; V — скорость роста грани [0001]; $\rho_з$ — плотность дислокаций в затравке, $\rho_к$ — плотность дислокаций в кристалле; Q — коэффициент на 5 МГц: $Q_в$ — для внутренней зоны, $Q_н$ — для наружной зоны.

цесса синтеза оптического кварца мы установили, что плотность дислокаций в $Z-$ и $+X-$секторах роста, образованных нарастающими вниз гранями, не зависит от термобарических параметров и скорости кристаллизации. Эти данные, зафиксированные в фондовой отчетной документации, требовали уточнения и дополнительного изучения, несмотря на то что в 1978 году к такому же заключению пришли и американские специалисты, проводившие синтез малодислокационного кварца в лабораторных автоклавах, футерованных платиной [63]. Отсутствие прироста плотности дислокаций

с увеличением скорости роста создавало благоприятные перспективы для воспроизводства малодислокационного затравочного кристаллосырья. Требовалось определить предельно допустимые значения скорости роста Z–грани, позволяющие вести разращивание затравочных кристаллов без увеличения плотности дислокаций, в том числе и в условиях интенсивного захвата неструктурной примеси. Принималось во внимание также то обстоятельство, что чрезмерное увеличение скорости могло сопровождаться ростом концентрации твердых включений в растворе (благодаря увеличению скорости конвекции при высоком температурном перепаде), что могло не только повысить прирост плотности дислокаций в вертикально растущих кристаллах, но и способствовать появлению твердых включений и, соответственно, связанных с ними дислокаций в «нижних» пирамидах роста. Ранее нами было установлено и подтверждено практикой промышленного синтеза кварца оптических кондиций в разнотипном (1500, 2500 и 4000 л) автоклавном оборудовании, что кристаллы с весьма низкой плотностью дислокаций могут быть выращены в автоклавах, не имеющих коррозионно–защитных футеровок. Наряду с этим в некоторых случаях наблюдалось зарождение дислокаций в кристаллах, выращенных на бездислокационных горизонтально размещенных экранированных сверху затравках, которые разращивались в надежно герметизированных платиновых футеровках «плавающего» типа, снабженных разработанными нами затворами с сильфонными камерами. Решающее влияние на величину прироста плотности дислокаций в разноориентированных (относительно вектора гравитации) секторах роста оказывали химический состав минерализаторов и шихтового кремнезема, а также интенсивность конвекции в кристаллизационной среде. Следует заметить, что остаются невыясненными причины резкого увеличения плотности дислокаций в r–кристаллах над участками затравки с повышенной концентрацией неструктурной примеси [17].

В проведенной нами последней серии опытов была достигнута высокая (до 1.4 мм/сут на обе стороны Z–затравки) скорость роста и применена методика выращивания в условиях последовательного ступенчатого изменения температурного перепада для получения полислойных кристаллов. Прирост плотности дислокаций не был отмечен на границах слоев, выращенных с различной скоростью. Средняя величина прироста плотности дислокаций в кристаллах, полученных на затравках, установленных как вертикально, так и горизонтально (в «нижних» $<Z>$–секторах роста) составила 50 ± 20 шт/см^2. Как следует из таблицы, подсчет производился для вертикально выращенных кристаллов по обе стороны затравки, а для об-

разцов, полученных на горизонтальных затравках — только в «нижних» секторах (за исключением образца 2–5), так как в «верхних» секторах плотность дислокаций увеличивалась как минимум на порядок. Образование дислокаций в «нижних» секторах, как уже отмечалось, связано, по-видимому, с высокой скоростью конвекции в лабораторном автоклаве из-за больших удельных энергозатрат такого оборудования. На основе полученных результатов осуществлялся подбор затравочного кристаллосырья, предназначенного для выращивания пьезокварца с заданной плотностью каналов травления при вертикальной завеске затравок.

Поскольку ростовые дислокации всегда стремятся занять положение, перпендикулярное поверхности грани (что обеспечивает принцип минимума свободной энергии системы для краевых дислокаций) на затравках Z-ориентации, вырезанных из $<+X>$-секторов роста и, соответственно, в X-затравках, изготовленных из Z-кристаллов, должно сокращаться число дислокаций, имеющих выход на поверхность грани. За счет этого, как во ВНИИСИМСе, так и на заводе «Кристалл», пытались вырастить малодислокационные кристаллы пьезокварца. Однако значительно понизить количество дислокаций в $<Z>$-секторах так и не удалось, хотя в X-кристаллах, выращивавшихся ранее во ВНИИСИМСе для ультразвуковых линий задержки, плотность дислокаций была низкой. К сожалению, полезный эффект от снижения плотности дислокаций в X-кристаллах оценить не представилось возможным, так как технические параметры звукопроводов из кварца различного уровня структурного совершенства были идентичными. Что касается Z-кристаллов, выращенных на затравках из материала $<+X>$-секторов, то дислокации в них сохранялись главным образом благодаря тому, что в X-секторах они распространялись криволинейно. Поэтому в таких Z-кристаллах дислокации обычно группировались в субпараллельно расположенные цепочки, ориентированные вдоль оси Y, в которых плотность дислокаций была высокой.

О деформационных дислокациях в природном и синтетическом кварце

В отличие от монокристаллов металлов и щелочно-галоидных соединений в кварце, подвергнутом механическим воздействиям, при низкой температуре не возникают пластически деформированные области с образованием плоскостей скольжения. Поэтому с большим интересом была воспринята информация А. А. Штернберга с сотрудниками о выявлении в природном кварце с помощью декорирования деформационных дислокаций [27]. Опыты по гидротер-



Рис. 24. Поверхность роста r–грани кристалла, выращенного на экранированной с верхней стороны природной затравке, после гидротермального травления.

Ямки травления образовались на разноориентированных деформационных дислокациях, в том числе расположенных вдоль траекторий перемещения режущей кромки алмазной пилы. × 1.8.

мальной обработке пластинок из случайно подобранного природного кристалла в 5 %–ном растворе HCl при температурах 400 и 700°C и давлении от 100 до 300 МПа проводились в футерованном медью автоклаве для повышения радиационной устойчивости кварца. Как было установлено, в раствор за счет коррозии футеровки попадала медь, которая диффундировала преимущественно в дефектные области кристалла, декорируя при этом как ростовые (прямолинейные), так и деформационные (петли и фрагменты пространственных источников Франка–Рида) дислокации. В дальнейшем эти образцы кристалла были подвергнуты рентгентопографическому исследованию, подтвердившему присутствие деформационных дислокаций в областях пластической деформации кристалла по основным плоскостям скольжения $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ и (0001). Для большинства дислокаций вектор Бюргерса был ориентирован по направлению $|11\bar{2}0|$, хотя наблюдались также дислокации с векторами Бюргерса $|11\bar{2}3|$ и |0001|. Было зафиксировано скопление деформационных дислокаций в отдельных участках исследуемых образцов, что могло свидетельствовать о локальном воздействии деформационных напряжений. На основании этого авторы публикации пришли к заключению, что очаговое неравномерное распределение деформаций свидетельствовало о высокотемпературном характере деформации и ее небольшой скорости, что, с нашей точки зрения, маловероятно, так как кварц имеет достаточно высокую теплопроводность.

Совсем недавно деформационные дислокации были обнаружены нами в затравках r–ориентации, выпиленных из природного визуально однородного кристалла, который был специально подобран для изготовления партии крупноразмерных малодислокационных r–затравок. Однако после гидротермального травления r–пластин, полученных после распиловки этого кристалла алмазным отрезным

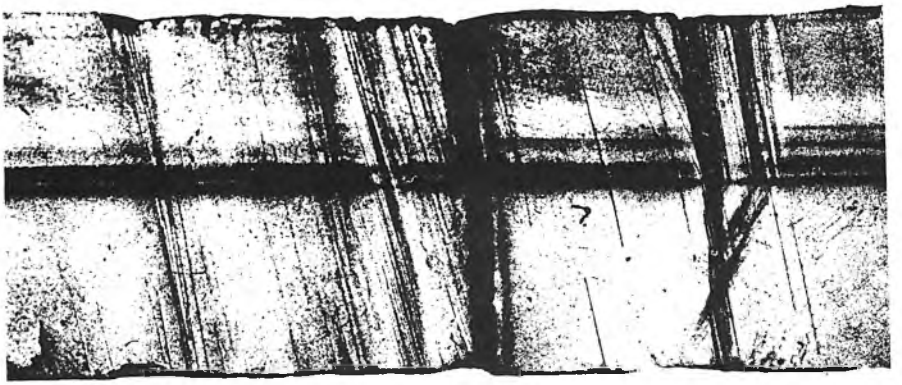


Рис. 25. Рентгентопограммы пластин *X*– и *Y*–срезов одного из *r*–кристаллов, выращенного на природной горизонтально расположенной экранированной сверху затравке в которой видны «колонии» деформационных дислокаций, переходящие в наросший слой.

Часть деформационных дислокаций имеет криволинейные (линии с изломами) очертания. × 2.

диском, в них были обнаружены многочисленные остродонные (явно дислокационного происхождения) ямки, сгруппированые в дугообразные полосы, распространяющиеся вдоль траекторий перемещения в профиле режущей кромки пилы (рис. 24). Ямки располагались симметрично по обе стороны затравочных пластин. Было решено нарастить на эти затравки под экранами тонкий монокристальный слой и только после этого осуществить рентгентопографическую съемку. Рентгентопограммы *X*– и *Y*–срезов одного из кристаллов были сняты Л. Д. Белименко. В результате во всех препаратах, как в затравке, так и в наросшем слое, были обнаружены дислокации и дефекты, напоминающие полосы скольжения (рис. 25). На рентгентопограммах, полученных в рефлексе $\{10\bar{1}1\}$, в зоне контакта затравки с наросшим слоем наблюдалась полоса с интенсивным дифракционным контрастом шириной порядка 1 мм, которая на пластинках *X*–среза раздваивалась. Причины ее появления пока не установлены. В затравке видны области с различно ориентированными деформационными дислокациями, образующими местами «очаговые» скопления, в которых иногда обособляются дислокационные стенки, переходящие, как и дислокации, в наросший слой. В некоторых местах затравки дислокации имели вид извилистых линий с многочисленными разноразмерными «пилообразными» изломами, причем чаще встречались дислокации с очень мелкими изломами. Дифракционный контраст деформационных дислокаций



Рис. 26. Спиралевидные каналы травления в синтетическом кварце, образовавшиеся на дефектах, напоминающих геликоидальные дислокации. × 18.

различен. Более высокий контраст имеют дислокации с чрезвычайно мелкими изломами.

При сопоставлении рельефа гидротермального травления r–поверхностей (затравки и наросшего на ней под экраном кристалла) с рентгентопограммами наблюдается корреляция между плотностями и расположением ямок и борозд травления и дислокаций, как в затравке, так и в наросшем слое, поскольку практически все деформационные дислокации переходят в наросший кристаллический материал, как и ориентированные почти нормально к r–поверхности полосы скольжения. В местах пересечения полосами скольжения поверхности $\{01\bar{1}1\}$ образовались борозды гидротермального травления, превосходящие по своей глубине ямки на отдельных дислокациях. Все дислокации в наросшем слое имеют вид прямых линий, расположенных в X–плоскости. На топограмме Y–среза дислокации в затравке и наросшем слое имеют вид взаимно параллельных коротких штрихов одинаковой длины, но более длинных в наросшем материале, что вызвано различиями углов наклона ростовых и деформационных дислокаций по отношению к плоскости $\{10\bar{1}0\}$. Отметим, что результаты изучения деформационных дислокаций носят предварительный характер и требуют экспериментального моделирования условий их образования для оптимизации режимов обработки кристаллов кварца алмазным инструментом. Фотография с дугообразно расположенными ямками травления на поверхности синтетического кристалла кварца, распиленного пилой с алмазной режущей кромкой, приводилась ранее в приложении к докладу, представленному на соискание ученой степени доктора технических наук И. В. Кабановичем.

При травлении кварца с ростовыми дислокациями в насыщенных водных растворах бифторида аммония при температуре +70–75°С в кристаллах, как уже отмечалось, возникают прямолинейные каналы, распространяющиеся по дислокационным линиям. Наряду с прямолинейными мы изредка встречали и спиралевидные каналы, напоминающие по форме протравленные геликоидальные дислокации (рис. 26). Причины образования подобных структурных дефектов еще не установлены. Они могли возник-

нуть как во время роста кристалла, так и за счет пластической его деформации при высокой температуре. Такого рода дислокации ранее были встречены в природном кварце [91]. Недавно специалисты японской компании Fine Cristal Co Ltd опубликовали результаты изучения геликоидальных каналов травления в синтетическом кварце, образовавшихся при воздействии на кристаллы 46 %-ных растворов фтористоводородной кислоты и бифторида аммония. Каналы имели диаметр от 2 до 5 мкм и длину 5 200 мкм [93]. Для определения условий образования деформационных и геликоидальных дислокаций в кварце необходимы исследования, предусматривающие: 1) выращивание кристаллов на малодислокационных затравках, подвергнутых механическим напряжениям (например, в специально сконструированных кассетах или обоймах, способствующих созданию механических напряжений в растущем образце, либо за счет различий температурных коэффициентов расширения кварца и материала кассеты, либо посредством винтового механизма); 2) проведение обработки кристаллов при форсированных режимах (высокие обороты пил и шлифовальных дисков, а также большая нагрузка инструмента на кристалл) распиловки и шлифовки алмазным инструментом; 3) рентгентопографическое изучение синтезированных образцов, а также отдельных природных кристаллов, которые по структурно-морфологическим и геологическим признакам могли подвергаться стрессу во время их роста.

На основании исследований особенностей роста и реальной структуры малодислокационных кристаллов кварца можно сделать следующие заключения:

1. Ростовые и деформационные дислокации с различными векторами Бюргерса не оказывают существенного влияния на скорости роста габитусных граней и иррациональных кристаллографических поверхностей, а также внешнюю морфологию природных и синтетических кристаллов кварца. Исключение составляет медленно растущая грань отрицательной тригональной призмы, но только в тех случаях, когда она возникает и развивается над торцом пластинчатой (или Y-стержневой) Z-затравки. Поэтому линия проекции сечения грани $\{11\bar{2}0\}$ плоскостью ZX почти всегда имеет вид дугообразной линии, обращенной выпуклой частью в направлении отрицательного конца оси X. Незначительное, но заметное увеличение толщины наросшего слоя над затравкой в секторе $<-X>$ может быть связано с ростовыми дислокациями, распространяющимися от торцевой $-X$-поверхности затравки ZY-среза. Однако увеличение скорости роста грани $-X$ над торцом затравки

иногда может быть вызвано и ростовыми бразильскими двойниками.

2. Прирост плотности ростовых дислокаций в каждом кристаллизационном цикле в пирамидах роста граней, ориентированных параллельно вектору гравитации составляет в среднем 50 ± 20 шт/см^2 и уменьшается по мере снижения интенсивности конвекции, а также концентрации минеральных и других твердых примесных фаз в гидротермальном растворе. В секторах роста обращенных вниз граней содержание твердых включений может быть сведено к минимуму, исключающему возможность прироста плотности ростовых дислокаций, в случае ведения перекристаллизации при очень малых температурных перепадах с использованием шихтового синтетического кварца и минерализаторов, предотвращающих эпитаксиальное нарастание микрокристаллических минеральных фаз на нижние Z–грани.

3. Прирост плотности ростовых дислокаций не зависит от величины скорости кристаллизации в диапазоне 0.1–1.4 мм/сут на обе стороны затравки Z–ориентации.

4. Ростовые и деформационные дислокации, образовавшиеся в кристалле, декорируются примесями во время роста кристалла, причем интенсивность декорирования, выявляемая на рентгентопограммах по дифракционному контрасту дислокационных линий, различна в синхронно выросших областях кристалла, что может быть вызвано различиями вектора Бюргерса дислокаций. Интенсивность декорирования уменьшается при снижении скорости роста и концентрации примесных элементов в гидротермальной среде.

5. Деформационные дислокации и полосы скольжения могут возникнуть в кварце при форсированных режимах распиловки кристаллов алмазными дисковыми пилами. Деформационные дислокации затравки наследуются в выросшем материале, где они приобретают прямолинейную конфигурацию. В некоторых кристаллах синтетического кварца, подвергнутых травлению в растворе бифторида аммония, возникают спиралевидные каналы, которые могут быть связаны с геликоидальными дислокациями, обнаруженными в природном кварце рентгентопографическим методом.

6. Для организации сплошного контроля плотности дислокаций в условиях промышленного выпуска пьезокварца с нормируемой плотностью каналов травления, а также малодислокационного затравочного кристаллосырья рекомендовано применять разработанный авторами метод гидротермального травления продукции в конце ростового цикла.

7. В природных условиях образование крупных бездислокационных кварцевых кристаллов происходит чрезвычайно редко, причем на хрусталеносных месторождениях России вероятность добычи таких кристаллов крайне мала. Для разведочно-добычных работ на Южноуральских месторождениях пьезокварца, где раньше изредка встречались крупные однородные кристаллы, в условиях рыночной экономики вряд ли будут осуществляться инвестиции, равно как и на импортные закупки уникальных кристаллов в Бразилии. Затравочный фонд малодислокационного кварца во ВНИИСИМСе значительно сократился, а работы по его воспроизводству проводятся пока в недостаточных объемах и осложняются трудностями переработки крупноразмерных кристаллов на затравки без нарушения их структурного совершенства. Как было нами установлено, в природной обстановке бездислокационные области в кристаллах кварца формируются исключительно за счет «выхода» дислокаций из секторов роста граней основных ромбоэдров в чрезвычайно длительных кристаллизационных циклах. Поэтому для реализации этого способа синтеза малодислокационного кварца необходимо, прежде всего, исследовать, как в лабораторных, так и в опытно-промышленных масштабах, возможности высокоскоростного разращивания несдвойникованных кристаллов гранями основных ромбоэдров. Научные заделы в этой сфере технологии синтетического кварца и автоклавный парк России дают основания полагать, что эта задача может быть решена и в практическом плане, в первую очередь, для выращивания кристаллов небольших размеров. Что касается крупных малодислокационных кристаллов *ZX*-, *ZY*- и *X*-ориентаций, то их выпуск будет постоянно сокращаться до тех пор, пока весь комплекс работ, связанных с воспроизводством малодислокационного затравочного кристаллосырья, и в первую очередь, аппаратура для синтеза, обработки таких кристаллов не будут переданы под непосредственный контроль специалистов научных подразделений ВНИИСИМСа, занимающихся проблемами синтеза кварца. Литературные источники свидетельствуют о том, что работы по изучению структурного совершенства синтетического кварца и влиянию различных структурных дефектов на радиофизические параметры кварцевых пьезоэлементов и в настоящее время активно проводятся специалистами зарубежных компаний. Наиболее существенные в практическом плане результаты по синтезу малодислокационного кварца получены в Японии, где стали использовать прием экранированного, одностороннего разращивания затравок *ZY*-ориентации. Для удержания завоеванных ранее передовых позиций в области синтеза высококачественных кристаллов кварца необходима целевая программа дальнейших

работ в этой отрасли современной технологии, без реализации которой невозможно осуществлять разработки новой бытовой и оборонной техники.

УДК 548.5:549.057

Глава 3
ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ДВУЦВЕТНОГО АМЕТИСТ–ЦИТРИНОВОГО КВАРЦА

В. С. Балицкий, В. Е. Хаджи, Б. А. Дороговин, И. Б. Махина, А. А. Марьин, О. В. Балицкая

Синтетический двуцветный аметист–цитриновый кварц — аметрин — новый вид ювелирно–ограночного материала. Опубликованные ранее сведения о нем весьма ограничены. Поэтому данные об особенностях условий его образования, структурно–морфологических характеристиках и свойствах выделены в отдельную главу.

Первые упоминания о синтетическом двуцветном аметист–цитриновом кварце появились еще в конце 50–х—начале 60–х годов. Было замечено [69], что у кристаллов кварца бурого цвета, выращенных на базисных затравках, первично бесцветные секторы роста положительного и отрицательного ромбоэдров под воздействием рентгеновских лучей приобретают аметистовую окраску. Позднее явление аметист–цитриновой двуцветности в выращенных кристаллах отмечалось неоднократно при разработке технологий синтеза аметиста и цитрина [24, 94, 95]. Однако работы по созданию специальной технологии получения аналога природного аметист–цитринового кварца — аметрина начались только в 80–е годы. Они были инициированы появлением и высокой конъюнктурой на рынке драгоценных камней природного аметрина, добываемого на единственном в мире промышленном месторождении Анаи (Боливия) [96–100]. Вначале исследования были сосредоточены на решении фундаментальных задач — выяснении влияния различных физико–химических и ростовых факторов на захват и распределение примеси железа при росте кристаллов аметрина [101], а позднее непосредственно на отработке технологических приемов их получения. Работы проводились в тесном сотрудничестве ВНИИСИМСа и Института экспериментальной минералогии РАН. К 1994 г. первая промышленная технология получения синтетического аметрина была создана.

Как уже отмечалось выше, разнообразие окрасок железосодержащего кварца связано с различной формой нахождения в нем примесного железа. Аметистовая окраска обусловлена формированием в структуре кварца дефектных тетраэдров, в которых ионы Si^{4+} замещены ионами Fe^{3+} с привлечением в качестве зарядового компенсатора ионов щелочных металлов (Na^+, Li^+) или протона

(H^+) [76, 102, 103]. Возникший таким образом центр–предвестник проявляется в виде аметистовой окраски после ионизирующего облучения. Окраска цитрина также обязана примеси трехвалентного железа, но, в отличие от аметиста, оно не входит в структуру кварца, а находится в нем в виде механической так называемой «неструктурной» примеси. С примесью железа связаны зеленая и бурая (коричневая) окраски кварца. Причем первая из них вызвана присутствием в кварце неструктурной примеси двухвалентного железа, а вторая — одновременным вхождением двух– и трехвалентного железа. Часть ионов последнего входит в структуру кварца как примесь внедрения, занимая междуузельные положения.

Природа и механизмы образования структурной и неструктурной примеси в кварце, в том числе железа, разобраны и описаны в главах 2, 7, 8. В данной главе более детально рассмотрены физико–химические и ростовые факторы, которые предопределяют возможность образования двуцветного аметист–цитринового кварца. К этим факторам относятся, прежде всего, окислительно–восстановительный потенциал, состав и температура растворов, которые создают общий физико–химический фон, необходимый для нахождения растворенных частиц железа в трехвалентной форме и определяют стабильность центров аметистовой и цитриновой окрасок. Основные ростовые факторы — кристаллографическое направление роста, скорости роста, пространственная ориентировка затравочных пластин, их форма и размеры — влияют на захват и распределение в кристаллах структурной (аметистобразующей) и неструктурной (цитринобразующей) примесей и определяют структурно–морфологические типы двуцветного аметист–цитринового кварца.

Влияние окислительно–восстановительного потенциала

В настоящее время уже стало очевидным, что образование различно окрашенных разновидностей железосодержащего кварца определяется, прежде всего, окислительно–восстановительным потенциалом, регулирующим нахождение в растворах двух– и трехвалентного железа. Однако на первых этапах разработок технологий синтеза окрашенного кварца, в том числе, аметиста и цитрина, этому не придавалось особого значения. Как известно, еще в середине 50–х годов Л. И. Циноберу и Л. Г. Ченцовой [69] удалось впервые получить методом температурного перепада достаточно крупные кристаллы аметиста из сильнощелочных карбонатно–калиевых растворов. Они подтвердили данные С. С. Брауна и Л. А. Томаса [104], ранее синтезировавших кристаллы кварца в изотермических условиях, что аметистовая окраска возникает в синтетическом

кварце в секторах роста положительного и отрицательного ромбоэдров и проявляется под воздействием ионизирующего облучения (рентгеновские, γ–лучи). Однако в отличие от Брауна и Томаса, которые считали, что аметистовая окраска обусловлена вхождением в кварц примеси марганца, поступающего в раствор за счет коррозии стенок автоклава, Цинобер и Ченцова однозначно доказали, что возникновение аметистовой окраски связано с вхождением в структуру кварца примеси железа. Поэтому для получения синтетического аметиста они предложили дополнительно вводить в шихту чистое железо (марка «Армко»). Эта рекомендация была положена в основу разработки первой технологии синтеза аметиста. Однако эта технология не состоялась, поскольку результаты опытов по непонятным тогда причинам не воспроизводились: кристаллы с интенсивной аметистовой окраской получались крайне редко и, как правило, имели дымчатый оттенок и многочисленные трещины.

А. А. Шапошников и Е. М. Цыганов, руководившие разработкой технологии, связывали эти неудачи со слишком высокими (340—350°С) температурами роста кристаллов, основываясь на хорошо известном факте, что в природных условиях аметист образуется из самых поздних и низкотемпературных (120—250°С) растворов. И действительно, при понижении температуры роста до 300°С они получили аметист, хотя и сильно трещиноватый, но с удовлетворительной окраской. Однако продолжительность циклов выращивания при этом возрастала до 6 и более месяцев, поскольку скорости роста ромбоэдрических граней при такой относительно низкой температуре были ничтожно малыми (сотые и тысячные доли миллиметра в сутки). Это привело к тому, что к концу 60–х годов работы по созданию промышленной технологии синтеза аметиста сами разработчики признали бесперспективными.

Проводимые в эти же годы в отделе экспериментальной минералогии ВНИИСИМСа работы по выяснению геохимических условий образования аметиста с широким привлечением экспериментальных методов, позволили впервые показать, что, хотя в природе аметист и кристаллизуется из низкотемпературных гидротерм, определяющим фактором для его образования является не температура, а окислительно–восстановительный потенциал [94]. При значениях Eh, обеспечивающих нахождение железа в растворах в трехвалентном состоянии, аметист может образовываться вплоть до температур необратимого разрушения центров его окраски (т. е. 450—500°С), выше которых он трансформируется в цитрин.

В природе по сугубо геологическим причинам зоны высокого окислительно–восстановительного потенциала и низкотемпературных

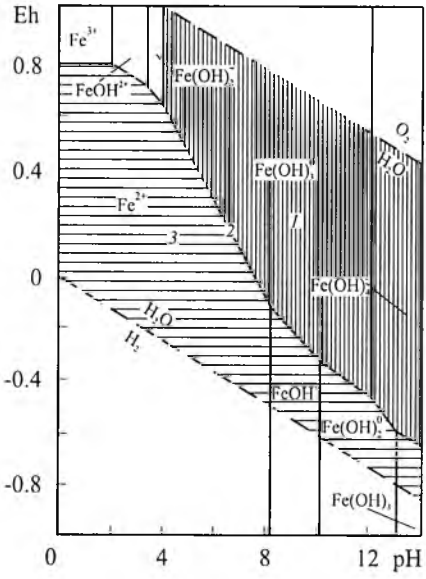


Рис. 27. Возможные области образования разновидностей железосодержащего кварца в зависимости от Eh и pH минералообразующих растворов.

1 — область образования аметиста, цитрина и аметрина; *2* — область образования бурого и коричневого кварца; *3* — область образования зеленого кварца.

гидротерм пространственно совмещены. Именно поэтому образование природного аметрина связано с низкотемпературными гидротермальными процессами [105]. Результаты этих исследований нашли отражение в конкретных рекомендациях по созданию технологий синтеза аметиста, сформулированных в записке на имя бывшего директора ВНИИСИМСа В. П. Бутузова от 25 февраля 1968 г. В записке, написанной В. С. Балицким совместно с М. И. Голиковым, возглавлявшим в то время цех по производству кристаллов кварца, предлагалось ввести дополнительно в исходный раствор карбоната калия окислители и заменить добавку к шихте металлического железа его окислами. Эти рекомендации были незамедлительно использованы разработчиками технологии и сыграли решающую роль в создании высокоэффективного производства синтетического аметиста не только в нашей стране, но и позднее в других странах (Япония, Китай, США).

В наиболее обобщенной форме влияние окислительно-восстановительного потенциала растворов на существование в растворах ионов и комплексов двух- и трехвалентного железа отражена на Eh—pH-диаграмме системы $Fe—H_2O$ (рис. 27). Как видно, необходимым условием для образования аметиста, цитрина и аметрина являются такие значения Eh растворов, которые обеспечивают нахождение железа в трехвалентном состоянии. Зеленый кварц образуется в области преимущественного развития частиц двухвалентного железа. Вблизи кривой, отделяющей области развития частиц трех- и двухвалентного железа, формируется бурый и коричневый кварц. В принципе вдоль этой кривой на ромбоэдрических затравках может формироваться аметист, но в ассоциации не с цитрином, а бурым и даже зеленым кварцем. Положение этой кривой весьма

чувствительно к колебаниям температуры. Это находит отражение в изменении активности частиц Fe^{2+} и Fe^{3+} (о чем свидетельствует также часто наблюдаемое тонкое чередование коричневых и зеленых зон в буром кварце) и объясняет невоспроизводимость опытов при попытке создания первой технологии синтеза аметиста без специального введения в систему окислителя.

Влияние состава раствора

Из всех существующих в настоящее время растворителей наиболее технологичными для выращивания двуцветного аметист–цитринового кварца являются сильнощелочные калиевые растворы (K_2CO_3 и KOH) с добавкой окислителей. В этих растворах кварц имеет такую же высокую растворимость, как и в растворах карбоната натрия и гидроксила натрия, но в отличие от них не связывает трехвалентное железо в трудно растворимую фазу типа акмита. В то же время концентрация растворенного трехвалентного железа в растворах K_2CO_3 и KOH в присутствии окислителя такова, что позволяет формировать в растущих кристаллах интенсивно окрашенные аметистовые и цитриновые сектора роста.

В близнейтральных растворах фторида аммония в присутствии трехвалентного железа, как будет показано в главе 4, все железосодержащие сектора роста кристаллов кварца либо окрашиваются после ионизирующего облучения в аметистовый цвет, либо (при определенных условиях роста) остаются бесцветными. Это не позволяет выращивать в них ни цитрин, ни двуцветный аметист–цитриновый кварц.

Влияние температурной устойчивости центров аметистовой окраски

Влияние температурной устойчивости центров аметистовой и цитриновой окрасок имеет важное значение при синтезе двуцветного аметист–цитринового кварца. Опыты по преобразованию аметистовых центров окраски в цитриновые под воздействием повышенных температур [24, 94, 95] свидетельствуют о том, что у аметистов, выращенных в сильнощелочных калиевых растворах, потенциальные аметистовые центры сохраняют устойчивость (т. е. могут быть повторно полностью проявлены ионизирующим облучением) до температур 400–450°C. Выше этих температур потенциальные центры аметистовой окраски начинают разрушаться необратимо, вначале частично (450–550°C), а затем (>573°C) — полностью, преобразуясь в цитриновые центры. Последние сохраняют устойчивость вплоть до температуры $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации кварца

(~ 573°С), но при более высоких температурах (> 600°С) цитриновая окраска осветляется и приобретает опалесценцию.

Непосредственные опыты по выращиванию кристаллов кварца в железосодержащих карбонатно-калиевых растворах при температурах 450—520°С на ромбоэдрических затравках приводят сразу к образованию цитрина. Но при этом в ромбоэдрических секторах роста еще сохраняется достаточное количество неразрушенных потенциальных центров аметистовой окраски. После γ-облучения они могут полностью или частично изменить первичную цитриновую окраску на аметистовую. Данная неопределенность связана с тем, что на захват и распределение аметист- и цитринобразующей примеси, существенное значение, как будет показано ниже, оказывают скорости роста ромбоэдрических граней.

Влияние кристаллографического направления роста

Влияние кристаллографического направления на захват и распределение аметист- и цитринобразующей примеси наиболее наглядно проявляется на пластинках, параллельных граням гексагональной (рис. 28) и тригональной призм, вырезанных из кристаллов, выращенных на базисных затравках [101]. Помимо основных секторов роста базиса <*c*>, в таких кристаллах, вследствие естественного ограничения, формируются сектора положительной <+*x*> и отрицательной <−*x*> тригональной призм, положительной <+*s*> и отрицательной <−*s*> тригональной дипирамид, а также положительного <*R*> и отрицательного <*r*> ромбоэдров. Соответствующие этим секторам грани {*c*}, {+*x*}, {−*x*}, {+*s*}, {−*s*}, {*R*}, {*r*}, обладают различной адсорбционной способностью относительно аметист- и цитринобразующей примесей. Это приводит к возникновению рассматриваемого типа аметист-цитриновой двуцветности кристаллов. Наличие синхронных зон в различных секторах роста позволяет оценить визуально или по спектрам поглощения в видимой и инфракрасной областях коэффициенты захвата аметист- и цитринобразующей примеси для различных граней.

До γ-облучения кристаллов сектора <*c*>, <+*x*>, <−*x*>, <+*s*> и <−*s*> окрашены в цитриновый цвет, а сектора <*R*> и <*r*> бесцветные или имеют проявленный в той или иной степени желтоватый оттенок. Наибольшим коэффициентом захвата цитринобразующей примеси обладают грани {−*x*} и {+*x*}; далее в порядке уменьшения коэффициента захвата следуют грани {−*s*}, {+*s*} и {*c*}. После γ-облучения сектора <*c*>, <−*x*>, <+*x*> и <−*s*> сохраняют цитриновую ок-



Рис. 28. Распределение аметистовой и цитриновой окрасок в различных секторах роста синтетического аметрина.

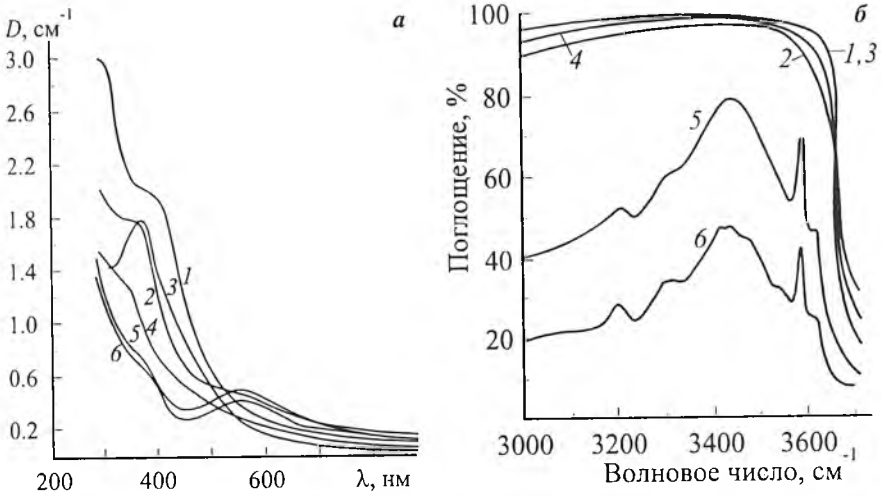


Рис. 29. Спектры поглощения гамма–облученного кристалла синтетического двуцветного аметист–цитринового кварца в видимой (*а*) и инфракрасной (*б*) областях.

Кривые 1—6 относятся соответственно к секторам <–*x*>, <+*s*>, <+*x*>, <*c*>, <*R*>, <*r*>, показанным на рис. 28.

раску, а сектора <*R*>, <*r*> и частично <+*s*> окрашиваются в аметистовый цвет.

Указанные характер и соотношения интенсивностей окрасок в различных секторах роста наглядно отражаются в спектрах поглощения в видимой и ИК–областях (3000—3700 $см^{-1}$, рис. 29, *а*, *б*). В оптических спектрах более интенсивно окрашенным в аметистовый цвет секторам <*R*> соответствует большее, по сравнению с сектором <*r*>, поглощение полос с максимумом 350 и 540 нм. В секторах, имеющих цитриновую окраску, по мере увеличения ее интенсивности, наблюдается возрастание поглощения длинноволнового края полосы в ультрафиолетовой области со смещением в голубую и частично желтую область спектра. В ИК–спектрах секторов <*R*> и <*r*> в области проявления ОН–дефектов, так же как в природном аметисте, более интенсивно окрашенному сектору <*R*> соответствует и более глубокое поглощение диффузионной полосы с максимумом 3400 $см^{-1}$ с хорошо разрешенной полосой 3585 $см^{-1}$. В ИК–спектрах цитриновых секторов <*c*>, <–*x*>, <+*x*>, <–*s*> и <+*s*> отмечается только широкая диффузная полоса с максимумом 3400 $см^{-1}$, глубина поглощения которой находится в прямой зависимости от интенсивности цитриновой окраски.

Влияние скорости роста

Скорости роста различных граней кристаллов кварца оказывают существенное влияние на формирование и интенсивность двуцветной аметист–цитриновой окраски или, другими словами, на характер захвата и распределения структурной (аметистобразующей) и неструктурной (цитринобразующей) примеси [101]. Так, повышение скорости роста граней {*c*}, {+*x*}, {−*x*}, {+*s*} и {−*s*} всегда вызывает увеличение коэффициента захвата неструктурной примеси трехвалентного железа и приводит к усилению цитриновой окраски в соответствующих секторах роста. Однако для граней {*R*} и {*r*} влияние изменения скорости роста на захват примеси железа имеет не столь однозначный характер. Причем самым важным здесь является то, что увеличение скорости роста приводит не только к изменению коэффициентов захвата примеси, но и к смене ее типа. А это, в свою очередь, определяет возможности образования кристаллов двуцветного кварца с самым разнообразным распределением аметистовой и цитриновой окрасок, в том числе (при выборе соответствующих затравок) с аналогичным природному аметрину. В связи с этим было детально проанализировано распределение окраски в кристаллах синтетического аметиста, выращенного на затравках, параллельных граням отрицательного ромбоэдра, в условиях периодического варьирования скоростями роста в фиксированный период времени. Изучение распределения окраски в таких кристаллах проводили на полированных пластинах, вырезанных параллельно грани тригональной призмы. Помимо секторов роста отрицательного ромбоэдра, слагающих основной объем кристаллов, в таких пластинках отчетливо проявлены сектора роста положительного ромбоэдра, а в секторах отрицательного ромбоэдра иногда обнаруживаются веретенообразные вростки дофинейских двойников (рис. 30). Изменение интенсивности и типа окрасок в синхронно образующихся зонах обоих секторов роста позволило выяснить, каким образом скорости роста влияют на захват и смену аметист– и цитринобразующей примеси [101]. В целом были выявлены случаи, когда:

1. Сектора <*R*> и <*r*> содержат только аметистобразующую примесь. До γ–облучения они бесцветные, а после облучения окрашиваются в аметистовый цвет. Интенсивность окраски в секторах <*R*> всегда выше, чем в секторах <*r*>. При понижении скорости роста интенсивность аметистовой окраски в обоих секторах заметно уменьшается вплоть до полного исчезновения (см. рис. 30).

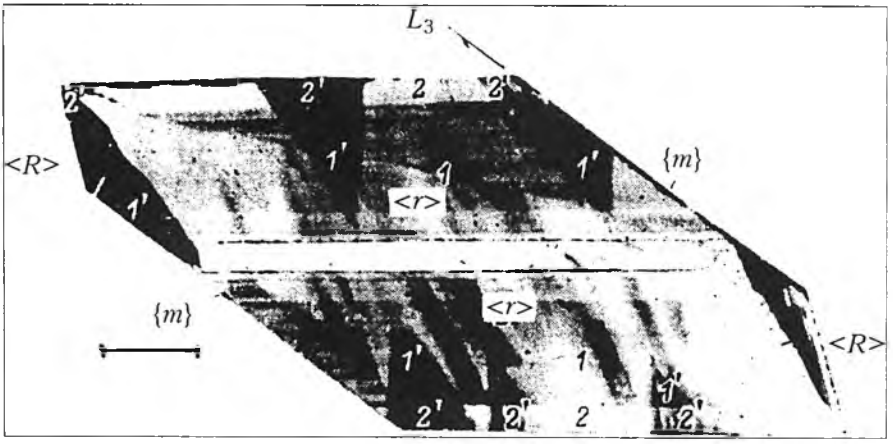


Рис. 30. Пластинка γ–облученного кристалла синтетического аметиста, выращенного на *z*–затравке (узкая полоска в центре пластинки).

Срез, параллельный грани тригональной призмы {*x*}. В секторах <*z*>–зоны 1 и 2 — красновато–фиолетового цвета (до облучения — бесцветные). В секторах <*r*>: зона 1′ и соответствующие ей по времени образования участки в двойниковых вростках <*r*> в секторах <*z*> — буровато–фиолетовые (до облучения — бледно–желтые); зона 2′ и соответствующие ей по времени образования участки в двойниковых вростках <*r*> — пурпурно–фиолетовые (до облучения бесцветные).

2. Сектора <*r*> содержат только аметистобразующую примесь, а сектора <*R*> – аметист– и цитринобразующую примеси. До γ–облучения сектора <*r*> бесцветны, а сектора <*R*> (включая вростки дофинейских двойников <*R*> в секторе <*r*>) полностью или частично окрашены в цитриновый цвет. Под воздействием γ–облучения сектора <*r*> становятся пурпурно–фиолетовыми, а сектора <*R*> приобретают буро–фиолетовую окраску. Понижение скорости роста приводит к падению интенсивности аметистовой окраски в секторах <*r*>. В секторах <*R*> цитриновая окраска при этом исчезает; под воздействием γ–облучения они окрашиваются в пурпурно–фиолетовый цвет, более интенсивный, чем в синхронных с ним секторах <*r*>.

3. Сектора <*r*> содержат только аметистобразующую примесь, а сектора <*R*> – только цитринобразующую. До γ–облучения сектора <*r*> бесцветны, а сектора <*R*> имеют цитриновую окраску. После γ–облучения сектора <*r*> приобретают пурпурно–фиолетовый цвет, а сектора <*R*> остаются цитриновыми. Понижение скорости роста граней <*r*> и <*R*> сопровождается соответственно уменьшением интенсивности аметистовой окраски в секторах <*r*> и ослаблением интенсивности цитриновой окраски в секторах

<*R*>. Последние после γ–облучения окрашиваются в буро–фиолетовый цвет, что свидетельствует о захвате гранями положительного ромбоэдра снова обоих типов окрашивающих примесей.

4. Сектора <*r*> содержат аметист– и цитринобразующую примеси, а сектора <*R*> — только цитринобразующую примесь. До γ–облучения сектора обоих ромбоэдров окрашены в цитриновый цвет, причем сектора <*R*> характеризуются более интенсивной окраской. Под воздействием γ–облучения сектора <*r*> становятся буро–фиолетовыми, а сектора <*R*> сохраняют цитриновую окраску. С понижением скорости роста цитриновая составляющая окраски в секторах <*r*> исчезает. После γ–облучения они окрашиваются в пурпурно–фиолетовый цвет. В секторах <*R*> при уменьшении скорости роста происходит понижение интенсивности цитриновой окраски с частичным захватом аметистобразующей примеси: под воздействием γ–облучения они приобретают буро–фиолетовую окраску.

Понижение температуры кристаллизации приводит к уменьшению значений скоростей роста граней {*R*} и {*r*}, при которых наступает смена захвата аметистобразующей примеси на цитринобразующую, причем для более медленно растущей грани {*R*} эти скорости достигаются быстрее и при меньших абсолютных значениях, чем для грани {*r*}.

Отжиг γ–облученных кристаллов всех рассмотренных типов при температуре 400°С в течение 2—3 ч возвращает их в первоначальное (относительно окраски) состояние. Сектора и зоны роста, содержащие только аметистобразующую примесь, становятся бесцветными; при наличии аметист– и цитринобразующих примесей они превращаются в цитрин при полном обесцвечивании аметистовой окраски или в двуцветный аметист–цитрин при частичном (за счет сокращения времени отжига) обесцвечивании аметистовой окраски в наиболее интенсивно окрашенных секторах и зонах; в присутствии только цитринобразующей примеси кристаллы сохраняют первичную цитриновую окраску.

Как следует из приводимых выше фактов, наблюдаемые в исследованных кристаллах соотношения аметистовой и цитриновой окрасок и их интенсивностей имеют закономерную связь со скоростями роста отрицательного и положительного ромбоэдров (рис. 31) . При относительно невысоких скоростях роста грани {*R*} и {*r*} захватывают только аметистобразующую примесь. В этом случае интенсивность окраски в секторах <*R*> всегда выше, чем в секторах <*r*>. Уменьшение скоростей роста ромбоэдрических граней таких кристаллов приводит к падению интенсивности аметисто-

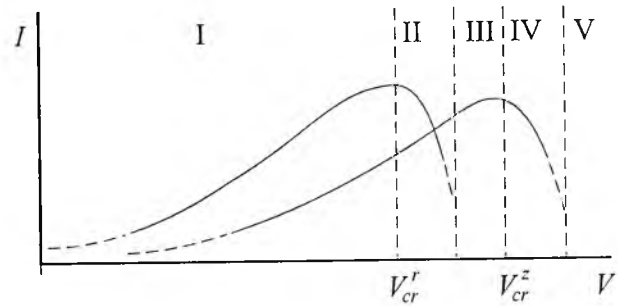


Рис. 31. Влияние скорости роста (V) на захват и распределение аметист–цитринобразующей примеси различными гранями кристаллов кварца.

В областях (I–V) грани {c}, {$+x$}, {$-x$}, {$+s$} и {$-s$} захватывают только цитринобразующую примесь; в области I гранями {R} и {r} синхронно захватывается только аметистобразующая примесь; в области II — гранью {r} — только аметистобразующая примесь и гранью {$\bar{R}$} — аметист– и цитринобразующая примеси; в области III — гранью {r} — аметистобразующая примесь и гранью {R} — только цитринобразующая примесь; в области IV — гранью {r} аметист– и цитринобразующая примеси; в области V — всеми гранями захватывается только цитринобразующая примесь. I — интенсивность окраски.

вой окраски в секторах <R> и <r> вплоть до ее полного исчезновения. С повышением скорости роста интенсивность аметистовой окраски в секторах <R> и <r> вначале синхронно возрастает, а затем — в секторе <r> продолжает увеличиваться, а в секторе <R> начинает уменьшаться с вытеснением ее цитриновой окраской. Дальнейшее увеличение скорости роста ромбоэдрических граней приводит к полному (в секторе <R>) и частичному (в секторе <r>) замещению аметистовой окраски на цитриновую. Возможно, что и грани малого ромбоэдра при более высоких скоростях роста также начнут захватывать только цитринобразующую примесь. Однако такие скорости роста для граней {r} в изученных кристаллах достигнуты не были.

Все это свидетельствует о том, что возникновение двуцветной аметист–цитриновой окраски в кристаллах синтетического кварца, выращенных на ромбоэдрических затравках, связано с существованием некоторых пороговых (критических) скоростей роста для граней положительного и отрицательного ромбоэдров, определяющих захват ими аметист– или цитринобразующей примеси. Ниже таких критических скоростей происходит захват аметистобразующей примеси, а выше — цитринобразующей. При скоростях роста, близких к критическим, захватываются одновременно оба типа указанных примесей. Критические скорости для грани {R} в изученных кристаллах достигаются быстрее и при меньших (в несколько раз) абсолютных значениях, чем для грани {r}, причем с понижением тем-

пературы кристаллизации абсолютные значения критических скоростей также уменьшаются.

Установленные закономерности захвата и распределения аметист- и цитринобразующей примеси были положены в основу промышленного выращивания синтетического аметрина.

Морфологические типы синтетического аметрина

Описанные выше особенности образования двуцветной аметист–цитриновой окраски свидетельствуют о возможности получения в искусственных условиях по крайней мере двух принципиально разных типов синтетического аметрина. Первый из них — это кристаллы, аметистовая и цитриновая окраска которых формируется синхронно, но в различных секторах роста. Это реализуется, когда, во–первых, аметистовая окраска приурочена только к ромбоэдрическим секторам роста, а цитриновая — к секторам базисного пинакоида, а также положительной и отрицательной тригональных призм, положительной и отрицательной тригональных дипирамид и различных иррациональных срезов (рис. 28). И, во–вторых, когда аметистовая окраска приурочена только к секторам отрицательного ромбоэдра, а цитриновая — к секторам положительного ромбоэдра. При выборе затравочных пластин соответствующих кристаллографических срезов, форм и размеров можно получить также кристаллы с элементами распределения окрасок обоих типов.

Нетрудно заметить, что при формировании подобных кристаллов решающая роль принадлежит либо только кристаллографическому направлению роста, либо одновременно кристаллографическому направлению и скоростям роста.

Второй тип синтетического аметрина — это кристаллы, выращенные на ромбоэдрических затравках при скоростях роста, близких к критическим, при которых захватываются одновременно аметист- и цитринобразующая примеси. Такие кристаллы имеют первичную цитриновую окраску. Под воздействием селективного ионизирующего облучения заранее выбранных участков, последние окрашиваются в аметистовый цвет, а незатронутые облучением участки сохраняют первичную цитриновую окраску.

При промышленном производстве синтетического аметрина выращивают, как правило, кристаллы первого типа. Причем в качестве затравок используют тонкие (1.5–2 мм) кварцевые пластинки различных форм и размеров, параллельные базисному пинакоиду или наклонные к нему под углом 15–30°. Наиболее часто затравочным пластинкам задают прямоугольную форму,

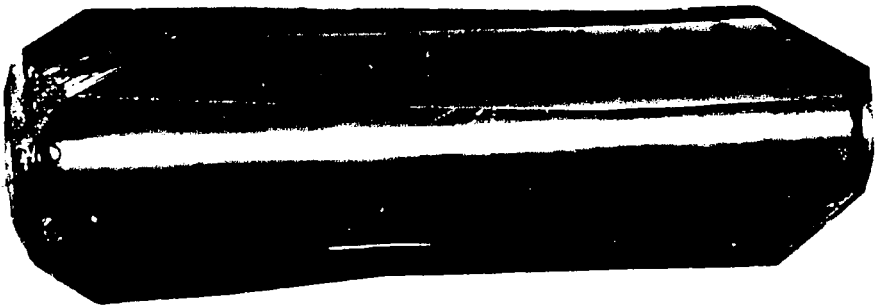


Рис. 32. Типичный промышленный кристалл синтетического аметрина, выращенного на узкой (25 мм) прямоугольной затравке, вытянутой вдоль оси *X*.

вытянутую вдоль оси *X*. Длина их составляет 200—300 мм, ширина — 20—50 мм. Вес кристаллов, выращенных на таких затравках, достигает 0.5—1 кг. Реже, для получения более разнообразного распределения окрасок используют узкие затравочные пластины, вытянутые вдоль оси *Y*.

Кристаллы, выращенные на затравках, вытянутых вдоль оси *X*, сложены в основном гранями гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ и положительного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$. Подчиненное значение имеют грани отрицательного ромбоэдра $\{01\bar{1}1\}$ и редко присутствуют грани положительной $\{11\bar{2}0\}$ и отрицательной $\{\bar{1}\,\bar{1}\,2\,0\}$ тригональных призм (рис. 32).

Кристаллы характеризуются отчетливым секториальным и зональным строением. Большим развитием пользуются сектора роста базисного пинакоида <*c*>, окрашенные в цитриновый цвет (от бледно-желтого до интенсивного желто-оранжевого). Менее развиты сектора роста отрицательного ромбоэдра <*r*> и заметно меньшее распространение имеют сектора роста положительного ромбоэдра <*R*>, окрашенные в аметистовый цвет. В секторах <*c*> нередко проявлена зональность за счет изменения интенсивности цитриновой окраски. Зоны всегда ориентированы параллельно базисному пинакоиду (т. е. затравке). Очень редко в кристаллах обнаруживаются газово-жидкие включения. Они имеют овальную или игольчатую форму, вытянутую вдоль оптической оси. В секторах роста <*R*> и <*r*> зональность можно различить практически всегда (см. рис. 28). Кроме того, в секторе <*r*> иногда встречаются веретенообразные дофинейские двойниковые вростки положительного ромбоэдра, а сектор <*R*> практически полностью поражен бразильскими двойниками. Все эти элементы внутреннего строения кристалла хорошо различимы в ограненных камнях.

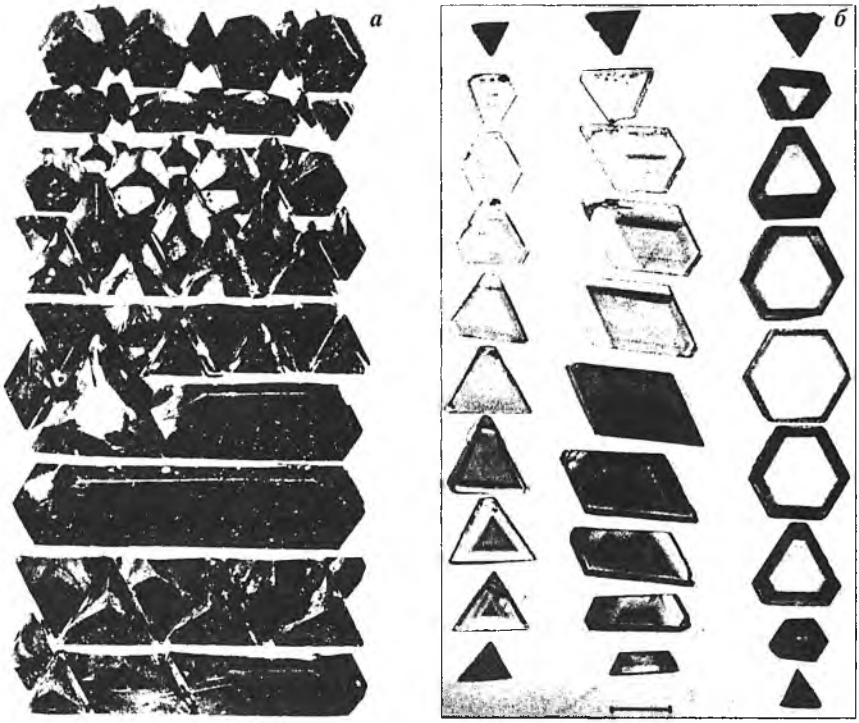


Рис. 33. Морфология (*а*) и внутреннее строение (*б*) кристаллов аметрина, выращенных на единой базисной затравке, покрытой металлической маской с отверстиями различных форм и размеров.

При использовании в качестве затравок узких прямоугольных кварцевых пластинок базисного среза, вытянутых вдоль оси *Y*, внешняя морфология и внутреннее строение кристаллов существенно усложняются (см. рис. 28). Это связано с более существенным развитием у них граней положительной и отрицательной призм, положительной и отрицательной дипирамид и появлением соответствующих дополнительных секторов роста и зон.

Изменение формы и размеров затравок, а также ориентировки их во время роста, дает возможность получить кристаллы самого разнообразного габитуса — от уплощенных до призматических (симметричных и асимметричных) с более сложным распределением окрасок (рис. 33). Из таких отдельных кристаллов могут граниться крупные камни, в которых нередко отмечается картина трилистника, характерная для природного аметрина. Однако причина появления такой картины в синтетических камнях иная. В природном материале она связана с селективным распределением аметис-

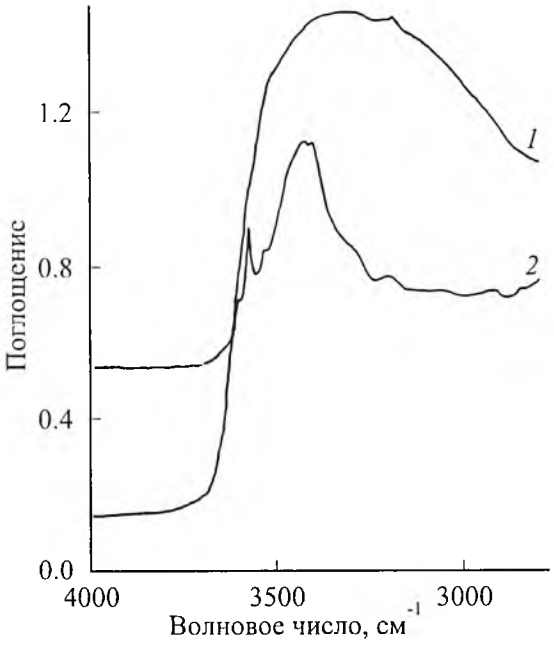


Рис. 34. ИК–спектры поглощения синтетического аметрина.
1 — цитриновая область;
2 — аметистовая область.
Толщина пластинок 2 мм.
Неполяризованный свет.

товой и цитриновой окрасок в чередующихся ромбоэдрических секторах, а в синтетическом является результатом обнажения цитринового сектора базиса под аметистовыми секторами ромбоэдров вследствие механического огранения. Зоны роста в аметистовых участках такого аметрина всегда параллельны граням ромбоэдров, а в цитриновых — граням базисного пинакоида. Вместе с этим, когда сектора <*R*> окрашены в цитриновый цвет, а сектора <*r*> — в аметистовый (а это достижимо в определенных условиях роста), зональность и двойникование таких кристаллов становятся практически неотличимыми от природного аметрина.

Некоторые физические свойства и геммологические характеристики синтетического аметрина

Оптические константы, твердость и удельный вес синтетического и природного аметрина одинаковые. Не отличаются они и по спектрам оптического поглощения в видимой области. Однако в ИК–спектрах синтетического и природного аметрина наблюдаются небольшие различия. В то время как в цитриновых участках синтетического аметрина в области 3000—3700 $см^{-1}$ отмечается глубокая нерасщепленная диффузная полоса (рис. 34), в цитриновых участ-

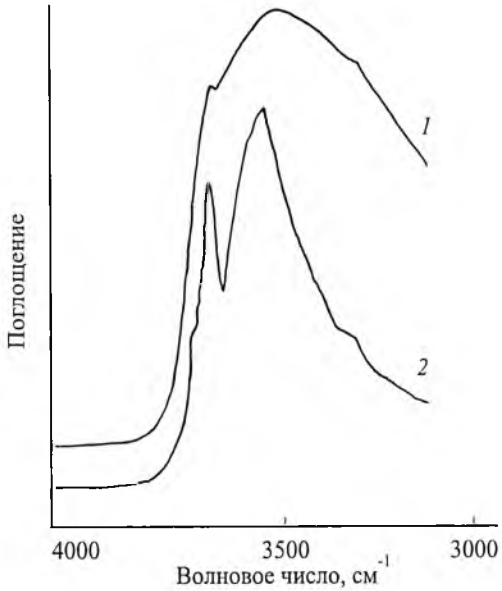


Рис. 35. ИК-спектры поглощения природного аметрина.
1 — цитриновая область;
2 — аметистовая область.
Толщина пластинок 2 мм.
Неполяризованный свет.

ках природного аметрина всегда проявляется полоса при 3585 см$^{-1}$ (рис. 35), обычная для природного и синтетического аметиста. Кроме того, в аметистовых участках синтетического аметрина, как правило, наблюдается полоса вблизи 3540 см$^{-1}$, отсутствующая довольно часто в аметистовых участках природного аметрина и в природном аметисте.

Указанные спектроскопические характеристики могут быть использованы для различения природного и синтетического аметрина. Однако самым надежным отличительным тестом для них является различие в кристаллографической ориентировке аметистовых и цитриновых зон. В природном аметрине они всегда ориентированы параллельно ромбоэдрическим граням, а в серийном синтетическом аметистовые зоны всегда ориентированы параллельно ромбоэдрическим граням, а цитриновые — параллельно базисному пинакоиду.

Вместе с этим, следует иметь ввиду, что данное соотношение ориентировок аметистовых и цитриновых зон в синтетическом аметрине может измениться при использовании в качестве затравок срезов других кристаллографических ориентаций. Но и в этом случае цитриновые зоны никогда не будут параллельны граням основных ромбоэдров. Исключение составляют только синтетические аметрины, выращенные на ромбоэдрических затравках, но они в настоящее время в промышленных масштабах не производятся.

Другим важным отличительным тестом синтетического аметрина является отсутствие в его цитриновых зонах как дофинейских, так и бразильских полисинтетических двойников, которыми, как правило, поражены цитриновые и аметистовые участки природного аметрина. Кроме того, синтетический аметрин обычно не содержит двойников и в аметистовых зонах отрицательного ромбоэдра, хотя иногда в них и обнаруживаются характерные веретенообразные вростки дофинейских двойников положительного ромбоэдра, как это имеет место в синтетическом аметисте.

Помимо этого, синтетический аметрин практически никогда не содержит газово-жидких включений. Изредка в нем могут быть обнаружены твердые включения гидрогетита и гидроокислы марганца, образование которых связано со спецификой состава аметринобразующего раствора.

Некоторые сопоставления условий возникновения двуцветной аметист-цитриновой окраски в природном и синтетическом аметрине

Число работ, посвященных происхождению природного двуцветного аметист-цитринового кварца, крайне ограниченно. Г. Г. Леммлейн [74], вероятно, одним из первых обратил внимание на связь двуцветной аметист-цитриновой окраски кварца с особенностями его роста. В частности, он описал кристаллы кварца из Бразилии, сложенные только секторами большого ромбоэдра с чередующимися аметистовыми и цитриновыми зонами. Самым замечательным в этих кристаллах было то, что цитриновым зонам в одном секторе большого ромбоэдра соответствовали синхронные, но всегда меньшие по мощности в 2—4 раза, аметистовые зоны в другом секторе большого ромбоэдра. Это, по мнению Г. Г. Леммлейна, доказывает, что при одних и тех же условиях кристаллизации повышение скорости роста одноименных граней приводит к смене аметистовой окраски на цитриновую.

Другое, не менее интересное, свидетельство влияния скорости роста кристаллов на характер изменения окраски было приведено Г. Г. Леммлейном в той же работе на основании изучения кварца из Уругвая, в котором он наблюдал чередование аметистовых, бесцветных и дымчатых зон, пронизанных вростками гематита. В аметистовых зонах гематитовые вростки имели вид тонких иголочек с типичными индукционными гранями. При переходе к зонам дымчатого и бесцветного кварца «иголочки» гематита разрастались в пластинки с четкими гексагональными очертаниями. Это указывало на замедление роста кристаллов кварца в период формирования дымчатых и бесцветных зон по сравнению с зонами аметиста. В

целом, на основании изучения характера распределения окраски в кристаллах кварца из Бразилии и Уругвая, Г. Г. Леммлейн пришел к выводу, что смена аметистовой окраски на цитриновую обусловлена увеличением скорости роста ромбоэдрических граней; уменьшение скорости роста этих граней приводит к исчезновению аметистовой окраски и появлению бесцветных или дымчатых зон.

В более поздних работах других последователей [95—99], посвященных аметист—цитриновому кварцу из Бразилии и Уругвая, описаны кристаллы, в которых участки с аметистовой окраской приурочены к секторам большого ромбоэдра, а цитриновой — к секторам малого ромбоэдра. Вследствие этого у таких кристаллов в срезах, перпендикулярных оптической оси, отчетливо наблюдается трехразовое чередование участков, окрашенных в аметистовый и цитриновый цвета. Это отличает их от кристаллов, описанных Г. Г. Леммлейном, у которых, как указывалось выше, аметистовые и цитриновые зоны чередовались в пределах одних и тех же секторов большого ромбоэдра.

Недавно возможные механизмы возникновения аметист—цитриновой окраски в природном кварце из указанных регионов рассмотрел К. Нассау [95], основываясь на опытах по преобразованию окрасок под воздействием повышенных температур и ионизирующего облучения. Первый из этих механизмов допускает существование таких условий роста кристаллов, при которых аметист— и цитринобразующие примеси захватываются соответственно только гранями положительного или отрицательного ромбоэдров. Последующее ионизирующее облучение приводит к окрашиванию секторов положительного ромбоэдра в аметистовый цвет, в то время как сектора отрицательного ромбоэдра сохраняют первичную цитриновую окраску. Согласно второму механизму, оба типа примеси — аметист— и цитринобразующая — могут захватываться одновременно гранями положительного и отрицательного ромбоэдров. Природное ионизирующее облучение проявляет в секторах роста обоих ромбоэдров аметистовую окраску, затушевывающую первичную цитриновую. Последующая термообработка таких кристаллов (естественная или искусственная) может привести к частичному обесцвечиванию аметистовой окраски в секторах положительного ромбоэдра и полному обесцвечиванию ее в секторах отрицательного ромбоэдра. В последних при этом обнажается первичная цитриновая окраска. Повторное ионизирующее облучение таких кристаллов полностью восстанавливает их первичную аметистовую окраску. И наконец, в третьем случае термообработка кристаллов кварца, содержащих в секторах обоих ромбоэдров аметист— и цитринобразующую примеси, приводит к полному и необратимому разру-

шению центров аметистовой окраски в секторах отрицательного ромбоэдра, в то время как в секторах положительного ромбоэдра центры аметистовой окраски разрушаются не полностью. Такие кристаллы после термообработки имеют вид обычных цитринов; последующее γ–облучение превращает их в типичный двуцветный аметист–цитриновый кварц.

Приводимые выше экспериментальные данные по выращиванию кристаллов аметрина во многом подтверждают представление Г. Г. Леммлейна [74] и К. Нассау [95] о причинах появления двуцветной аметист–цитриновой окраски в природных кристаллах. В частности, это относится к установленной Г. Г. Леммлейном зависимости между скоростями роста ромбоэдрических граней, типом и интенсивностью окрасок в кристаллах кварца. Несмотря на совершенно очевидные различия в абсолютных значениях скоростей роста кристаллов синтетического и природного кварца (для синтетических кристаллов они, несомненно, намного выше), интенсивность аметистовой окраски как для тех, так и для других, с увеличением скоростей роста вначале возрастает, но затем, по достижении некоторых (критических) значений, резко падает, с заменой аметистовой окраски на цитриновую. Это достаточно убедительно свидетельствует о том, что причиной возникновения двуцветной аметист–цитриновой окраски в кристаллах природного кварца могло быть превышение ромбоэдрическими гранями критических скоростей роста.

Полностью подтверждают экспериментальные данные как одну из возможных причин возникновения аметист–цитриновой окраски в кварце и допущение К. Нассау [95] об одновременном захвате ромбоэдрическими гранями аметист– и цитринобразующей примеси. Реализация данного явления, как свидетельствуют эксперименты, возможна только при скоростях роста указанных граней, близких к критическим. Подобные кристаллы являются потенциально двуцветными: аметист–цитриновая окраска может быть вызвана у них путем комбинированного воздействия γ–облучения и термообработки в природных или искусственных условиях.

Не вполне ясно, в какой мере могут быть приложены для выяснения причин возникновения двуцветной аметист–цитриновой окраски в кварце полученные ранее данные о различной термоустойчивости центров аметистовой окраски в зависимости от входящих в их состав ионов–компенсаторов [106]. Этот вопрос может быть решен окончательно только после прямого установления состава ионов–компенсаторов при центрах аметистовой окраски, влияющих на их термостойкость. Вместе с этим экспериментально установленный ранее факт существенного уменьшения температуры

необратимого разрушения центров аметистовой окраски еще в процессе роста кристаллов кварца из слабокислых гидротермальных растворов позволяет предположить, что именно в таких растворах могли формироваться природные железистые цитрины.

Если проведенные экспериментальные исследования правильно вскрывают причины возникновения двуцветной аметист–цитриновой окраски в кварце, то становится понятной и чрезвычайно редкая встречаемость подобного кварца в природе. Наиболее простой механизм образования аметист–цитринового кварца, связанный с избирательным захватом ромбоэдрическими гранями аметистобразующей примеси, а всеми остальными гранями — цитринобразующей примеси, проявляющийся при выращивании кристаллов кварца на пинакоидальных (базисных) затравках, в природных условиях никогда не реализуется, поскольку базисный пинакоид в огранении кристаллов природного кварца участия не принимает, а рост их осуществляется главным образом ромбоэдрическими гранями. Захват же гранями положительного или отрицательного ромбоэдров одновременно аметист– и цитринобразующей примеси или тем более одной цитринобразующей примеси может начаться только в тех случаях, когда скорости роста указанных граней соответственно достигнут или превысят величины критических скоростей. В природных условиях подобные скорости роста кристаллов кварца достигаются, вероятно, весьма редко. И в этом отношении кристаллы двуцветного аметист–цитринового кварца из Бразилии и Уругвая действительно представляются уникальными как по характеру проявления и распределения окрасок, так и условиям образования.

УДК 549.057:514.51

Глава 4
СИНТЕЗ КВАРЦА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ОКРАШЕННЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

В. С. Балицкий, И. Б. Махина, Е. А. Марьина, С. В. Колодиева

Общие принципы выращивания кристаллов кварца во фторидных растворах

Помимо традиционного синтеза кварца и его окрашенных разновидностей в сильнощелочных водных растворах, разработаны методы и технологии выращивания кристаллов бесцветного, не темнеющего под воздействием ионизирующего облучения кварца, а также ряда его разновидностей, допированных примесью железа, германия, галлия и фосфора [49, 106—108]. Кроме того, найден способ получения оригинального медьсодержащего авантюрина [49].

Попытки использования фторидных растворов для синтеза кварца предпринимались неоднократно, но в основном до разработки гидротермального метода температурного перепада. Благоприятное влияние фторида аммония на перекристаллизацию аморфного кремнезема в тонкокристаллический кварц обнаружил еще в 1889 г. В. Брунс [109]. Г. Ван Прааг [109] впервые использовал подобный раствор при изотермической перекристаллизации кварцевого стекла. Водные растворы фторидов щелочных металлов применяли с той же целью Р. Наккен и Н. Вустер и У. Вустер [109].

Экспериментальные работы по изучению возможности выращивания кристаллов кварца в водных растворах фторидов щелочных металлов и особенно фторида аммония с использованием метода температурного перепада были впервые начаты во ВНИИСИМСе в середине 60-х гг. [110]. В небольших объемах подобные работы проводились в тот же период времени в Институте общей неорганической химии и Московском горном институте. С 1982 г. исследования по выращиванию кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей во фторидных растворах в широком интервале температур (200—800°С) и давлений (4—500 МПа) осуществляются в Институте экспериментальной минералогии РАН.

За рубежом (Германия) фторидные растворы для выращивания кристаллов кварца в термоградиентных условиях начали применяться с середины 80-х гг. [111].

Вместе с этим следует подчеркнуть, что в силу высокой агрессивности фторидных растворов по отношению к стальным автоклавам, применяемым при традиционном синтезе кварца в щелочных растворах, выращивание кристаллов кварца во фторидных растворах получило весьма ограниченное распространение. Разработанные конструкции «плавающих» и контактных защитных футеровок все еще не обеспечивают необходимую надежность и экономическую целесообразность использования их при промышленном производстве кристаллов. Тем не менее, очевидно, что при успешном решении проблемы создания коррозионно-стойкого автоклавного оборудования методы и технологии синтеза кварца во фторидных средах найдут широкое применение. Это предопределено тем, что кристаллы кварца, выращенные в таких средах, обладают (как будет показано ниже) специфическими и в ряде случаев уникальными физическими свойствами, расширяющими возможности использования кварца в технике и ювелирном деле.

В основу разработок методов и технологий синтеза кварца и его окрашенных разновидностей во фторидных средах положены результаты изучения растворимости кварца в водных растворах фторидов щелочных металлов и фторида аммония [107, 110]. Эти исследования показали, что наиболее благоприятными для синтеза кварца являются растворы фторида аммония, в которых кварц имеет достаточно высокую растворимость, сопоставимую с эквимолярными растворами карбоната натрия. Температурный коэффициент растворимости (ТКР) кварца в растворах NH_4F характеризуется положительными значениями и с увеличением температуры и концентрации растворов возрастает.

Фторид аммония хорошо растворим в воде и заметно разлагается по схеме:

$$2NH_4F = NH_4^+ + HF_2^- + NH_3,$$

Ион HF_2^-, кроме того, распадается с образованием фтористоводородной кислоты и иона фтора:

$$HF_2^- = HF + F^-.$$

Константа этой реакции в интервале температур 25–300°С изменяется от 0.3 до 0.1, что допускает возможность образования HF и F^- при повышенных температурах в заметных количествах. С ростом температуры разложение NH_4F происходит интенсивнее, при этом доля отщепленного NH_3 постоянно превышает долю HF.

Тем не менее концентрация фторидных ионов вполне достаточна, чтобы обеспечить высокую растворимость кварца. Можно полагать, что растворение кварца происходит с образованием (в зависимости от исходной концентрации NH_4F) пента- или гексакремнефторидных комплексов по реакциям:

$$5NH_4^+ + 5HF_2^- + 2SiO_2 = 2NH_4SiF_5 + 3NH_3 + 4H_2O,$$

$$3NH_4^+ + 3HF_2^- + SiO_2 = (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + 2H_2O.$$

Косвенным доказательством этому служит то, что в процессе перекристаллизации кварца при температурах 250–300°С и концентрациях NH_4F более 30 мас. %, а также при охлаждении менее концентрированных растворов при выводе автоклавов из режимов опытов в системе $NH_4F–SiO_2–H_2O$ наблюдается непосредственно образование фазы криптогаллита – $(NH_4)_2SiF_6$.

Необратимый характер указанных выше реакций, а также наличие прямого ТКР обусловливают возможность использования растворов фторида аммония для выращивания кристаллов кварца гидротермальным методом температурного перепада.

Положительным качеством фторида аммония как растворителя является его «стерильность» в отношении щелочных элементов, которые, как известно, являются одним из наиболее «вредных» элементов-примесей в кварце. Применение фторида аммония уже само по себе исключает возможность введения в кристаллы этих примесей за счет растворителя. С другой стороны, способность фтора образовывать со многими металлами хорошо растворимые комплексы позволяет вводить в структуру кварца примесные элементы, которые невозможно ввести (вследствие выпадения в осадок или других причин) при выращивании кристаллов в щелочных растворах. Это способствует расширению возможностей получения в искусственных условиях большего числа разновидностей кварца.

Недостатком фторида аммония как растворителя является его высокая агрессивность по отношению к различным металлам. При использовании растворов фторида аммония это требует применения антикоррозионных футеровочных материаллов, среди которых в настоящее время наиболее широко используются термостойкий фторопласт марки Ф-4Б и красная медь. Эти материалы, особенно фторопласт марки Ф-4Б, хорошо зарекомендовали себя при изготовлении футеровок контактного и «плавающего» типов в лабораторных автоклавах. Однако для использования в промышленных автоклавах фторопласт оказался плохим конструкционным материалом, а медь — недолговечным, поскольку довольно активно взаимодействует с фторидом аммония, образуя хорошо растворимый

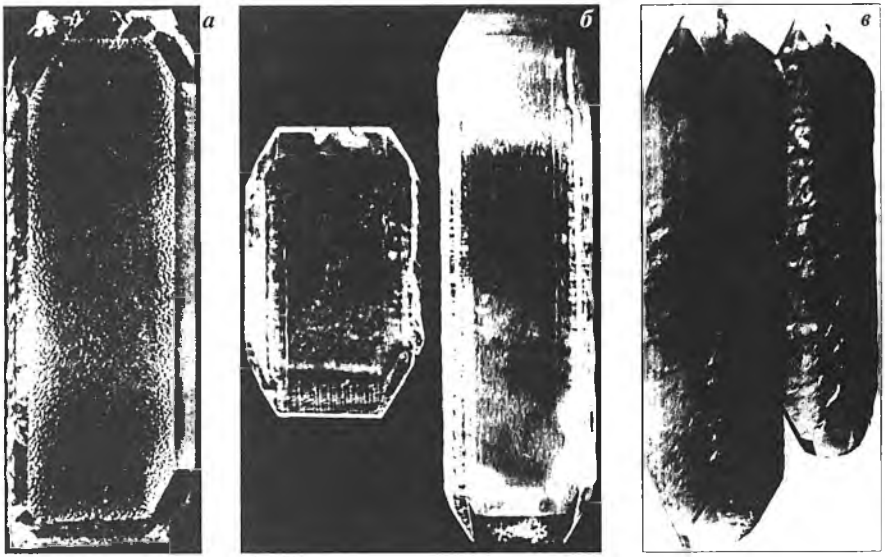


Рис. 36. Типичный облик кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах на затравках *c*–, *x*– и *s*–срезов.

медно–аммиачный («синий») комплекс. Даже при толщине стенок медных футеровок 4—5 мм их необходимо менять через 2—3 цикла (продолжительность каждого 2—3 месяца).

Выращивание кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей во фторидных растворах проводят подобно тому, как это имеет место при синтезе кварца в сильнощелочных средах. Принципиальные отличия состоят в составе используемого растворителя, добавок различных минерализаторов и окрашивающих компонентов, а также термобарических параметрах процесса. Поэтому, не повторяя описаний методики выращивания кристаллов кварца вообще, ниже остановимся только на рассмотрении тех их особенностей, которые отражают специфику методик и процессов роста кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей во фторидных растворах.

Бесцветный кварц

Наиболее подходящими из фторидных растворов для выращивания кристаллов кварца являются растворы фторида аммония концентраций 10—15 мас. %. Выращивание кристаллов проводится в широком диапазоне температур (от 210 до 500°С) и давлений (от 2.5 до



Рис. 37. Характер рельефа поверхности базиса (*а*), положительного (*б*) и отрицательного (*в*) ромбоэдров кристаллов кварца, выращенных, во фторидных растворах.

50 МПа) на затравочных пластинах *c*–, *x*–, *s*–ориентации, как наиболее быстрорастущих. Типичные кристаллы, выращенные на затравках указанных ориентаций, показаны на рис. 36, *а—в*. *R*– и *r*–затравки при синтезе кварца во фторидных растворах не применяют, поскольку скорости роста их весьма незначительны — сотые и тысячные доли мм/сут (особенно при температуре ниже 300°С) .

Основной отличительной особенностью синтеза кварца в растворах фторида аммония является то, что самая быстрорастущая базисная поверхность кристаллов растет по типу регенерации, покрываясь мелкими (от долей мм и более) тесно примыкающими друг к другу пирамидками, соответствующими по ориентировке положительной тригональной дипирамиде $\{11\bar{2}1\}$ и реже — дипирамидам $\{11\bar{2}2\}$ и $\{11\bar{2}3\}$ (рис. 37, *а—в*). При выборе соответствующе-

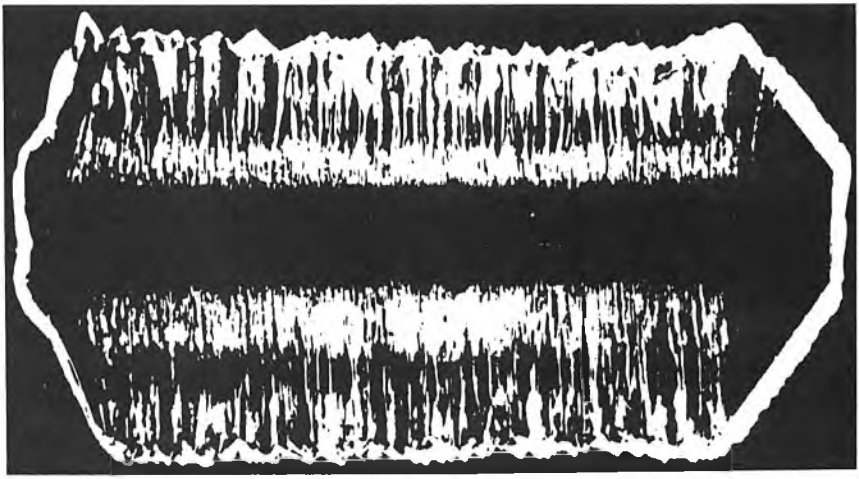


Рис. 38. Пластинка *ZX*–среза кристалла кварца, выращенного во фторидных растворах, с вырожденной базисной поверхностью (сектора <*c*>) и морфологически устойчивыми гранями тригональной призмы (сектора <+*x*>, <–*x*>) и тригональной дипирамиды (сектора <+*s*>, <–*s*>).

го пересыщения подобное строение рельефа базисной поверхности сохраняется на всем протяжении опытов длительностью 90 сут и более. Визуальная сплошность кристаллов при этом не нарушается. Абсолютные значения скоростей роста базисной поверхности при температурах 240—250°С составляют 0.3—0.5 мм/сут, возрастая до 1—1.5 мм/сут при температурах 380—400°С. Вместе с этим базисная поверхность весьма чувствительно реагирует на изменение термобарических условий роста и особенно пересыщения. Эта неустойчивость проявляется в трансформации ее рельефа. Регенерационные тригональные пирамидки указанных выше индексов замещаются медленно растущими ромбоэдрическими гранями, на границах которых появляются практически нерастущие грани гексагональной призмы. В результате это приводит к полному вырождению первичного рельефа базисной поверхности и возникновению незаращенных игольчатых и щелевидных каналов, ориентированных вдоль оси *c* (рис. 38).

Тем не менее ниже, в разделе о фосфорсодержащем розовом кварце будет показано, что в некоторых случаях возможна трансформация регенерационного рельефа базисной поверхности в вицинальный рельеф (холмики роста) и даже рельеф типа «булыжная мостовая», обычный для кварца, синтезированного на *c*–затравках в сильнощелочных растворах.

При изучении многочисленных кристаллов кварца, выращенных в растворах фторида аммония на *c*–затравках в широком диапазоне температур, давлений и пересыщений, было установлено, что даже в условиях крайне неблагоприятных для сохранения устойчивости рельефа базисной поверхности и сплошности кристалла, в секторах роста <11$\bar{2}$0> и <11$\bar{2}$1> наросшие слои сохраняют однородность (см. рис. 38). Это связано со значительно большей устойчивостью рельефа поверхностей, параллельных граням тригональной призмы и тригональной дипирамиды, хотя и они растут не как гладкие грани. Их шероховатость обусловлена появлением регенерационных пирамидок, сложенных совокупностью граней, близких по ориентировке к {11$\bar{2}$3} и {11$\bar{2}$0}. Скорости роста кристаллов в направлении [11$\bar{2}$0] и [11$\bar{2}$1] ниже, чем в направлении [0001], но тем не менее составляют при температурах 240—250°С порядка 0.15—0.2 мм/сут (на одну сторону от затравки) и возрастают до 0.3—0.4 мм/сут при температурах роста 350—400°С.

Грани отрицательного и положительного ромбоэдров, как уже отмечалось выше, растут в растворах фторида аммония чрезвычайно медленно, покрываясь акцессориями роста треугольной формы, близкими по форме таковым природного кварца (см. рис. 37). Грани гексагональной призмы в интервале температур 210—350°С в растворах фторида аммония, так же как в сильнощелочных средах, практически не растут. Но, в отличие от последних, они покрываются комбинационной штриховкой из чередующихся узких полос, параллельных ребру между гранью гексагональной призмы и гранью основных ромбоэдров.

В целом, хотя абсолютные скорости роста различных граней кристаллов кварца, синтезированных в сильнощелочных и фторидных растворах и отличаются, тем не менее, общий характер неравенства для них сохраняется:

$$V_c > V_{+x} > V_{-s} > V_{-s} > V_{-x} > V_r > V_R \gg V_m;$$

где V — скорость роста с подстрочным буквенным обозначением соответствующей грани. Собственно этим соотношением скоростей роста различных граней, а также формой и размерами затравочных пластин, определяются внешняя морфология и внутреннее строение кристаллов. При выращивании на прямоугольных вытянутых затравках *ZX*–срезов базисная поверхность выклинивается, и кристалл ограняется поверхностями основных ромбоэдров и гексагональной призмы. В случае использования *ZY*–срезов кристаллы ограняются практически всем набором основных граней ({*m*}, {*R*}, {*r*}) и псевдограней ({*c*}, {+*x*}, {−*x*}, {+*s*}, {−*s*}). На удлиненных *XY*–затравках образуются плоские кристаллы, в основном ограненные

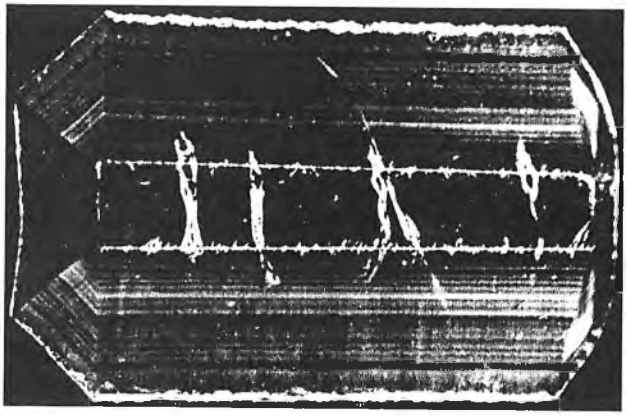


Рис. 39. Пластинка *ZX*–среза кристалла кварца, выращенного во фторидных растворах, с отчетливым секториально–зональным строением, выявленным в результате отжига при температуре 700°С.

псевдогранями $\{+x\}$, $\{-x\}$ и гранями $\{r\}$ и $\{R\}$, а на SY–затравках, удлиненных вдоль оси Y, псевдогранями $\{+s\}$, $\{-s\}$ и гранями $\{r\}$ и $\{R\}$. Изометричные дипирамидальные кристаллы, ограненные в основном гранями $\{R\}$ и $\{r\}$, с частично или полностью заросшей псевдогранью $\{c\}$, образуются на c–затравках круглой или квадратной формы.

Кристаллы кварца, выращенные в растворах фторида аммония, особенно на c–затравках, характеризуются весьма неоднородным внутренним строением. Оно выявляется при отжиге кварцевых пластинок при температуре 580—700°С. В этом случае благодаря появившейся белой опалесцирующей окраске отчетливо проявляется секториально–зональное строение кристаллов (рис. 39). По ее интенсивности можно судить о коэффициенте захвата «неструктурной» примеси, которая представлена в основном, как свидетельствуют спектрохимические анализы и данные ИК–спектроскопии, адсорбированным маточным раствором. Наибольшее количество такой примеси захватывается гранями $\{-s\}$ и $\{-x\}$, несколько меньшее — гранями $\{c\}$ и $\{+s\}$ и менее всего — гранями $\{+x\}$, $\{R\}$ и $\{r\}$.

В отожженных кристаллах кварца в наросшем на базисной затравке слое наблюдается проявленная в той или иной степени «струйчатость», ориентированная в направлении оптической оси. Более отчетливо эта картина прослеживается на рентгеновских топограммах (рис. 40). Как видно, наросший слой кристалла состоит из большого числа отдельных («паразитных») пирамидок с хорошо выраженными границами. Зарождение и развитие этих субпирамидок начинается непосредственно у поверхности затравки. По мере роста субпирамидки выстраиваются в субпараллельные колонки. Макроскопически они–то и проявляются в виде указанной выше

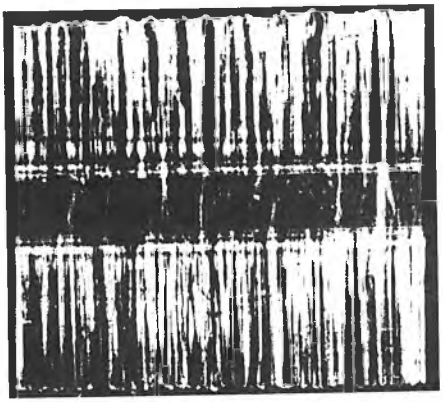


Рис. 40. Рентгеновская топограмма кристалла кварца, выращенного во фторидных растворах на *c*–затравке.
Рефлекс $10\bar{1}1$.

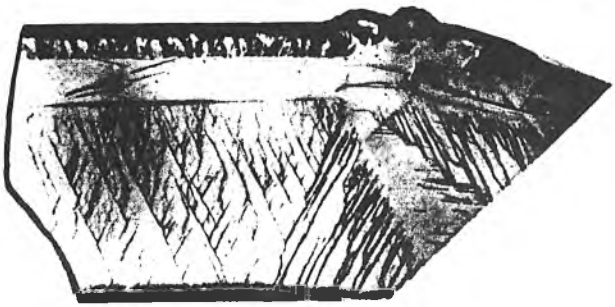


Рис. 41. Рентгеновская топограмма кристалла кварца, выращенного во фторидных растворах на *x*–затравке.
Рефлекс $10\bar{1}1$.

струйчатости. На топограммах, полученных при отражении от системы базисных плоскостей, наблюдаются также слои роста. Их присутствие свидетельствует о том, что в кристаллической структуре имеются участки локального напряжения, способствующего искажению решетки в направлении, нормальном к поверхности роста.

Существенно более однородным строением характеризуются кристаллы кварца, выращенные на *S*– и особенно *X*–затравках, особенно в тех случаях, когда рост их не сопровождается захватом неструктурной примеси. Рентгеновская топограмма одного из таких кристаллов, выращенного на *X*–затравке, показана на рис. 41. Видно, что этот кварц, в отличие от приводимого на рис. 40, характеризуется низкой плотностью дислокации, близкой к серийному кварцу, синтезируемому в сильнощелочных растворах. Однако по ряду физических свойств, как будет показано ниже, кристаллы, выращенные на *X*–затравках в растворах фторида аммония, выгодно от него отличаются.

Некоторые физические свойства бесцветного кварца

Кристаллы кварца, синтезированные во фторидных растворах, как было показано выше, существенно отличаются морфологией, особенностями роста и типами макро– и микродефектов от кристаллов природного и синтетического кварца, выращенного в сильнощелочных средах. Представлялось интересным проследить, в какой степени сказываются эти отличия на основных физических свойствах кварца, особенно тех, которые обусловливают применение его в технике.

Пьезоэлектрический эффект

Поскольку наросший слой кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах, представляет собой совокупность многочисленных строго ориентированных регенерационных пирамидок роста, необходимо было установить, влияет ли эта особенность его внутренней морфологии на пьезоэлектрический эффект.

Измерения проводились Е. К. Микульской на кварцевых пластинках кругового сечения диаметром 6 мм и толщиной 2 мм, ориентированных перпендикулярно оси *X*. В этом направлении пьезоэлектрический модуль кварца характеризуется наибольшим значением ($d_{11} = \pm 2.3 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н) [112]. Пластинки изготавливали из монокристалла кварца, выращенного при температуре 260°С и давлении 4 МПа. Кристаллы содержали небольшую (1.25 %) примесь германия. В качестве эталона использовали природный бразильский кварц. Для сравнения был измерен также пьезоэлектрический модуль d_{11} кристалла синтетического кварца высокого качества, выращенного в сильнощелочных растворах.

Измерения осуществляли с помощью ультразвукового сейсмоскопа по упрощенной методике. Электрические импульсы, вырабатываемые блоком генератора, подавались на пьезоэлектрический излучатель (кристалл сегнетовой соли) и преобразовывались в нем в упругие колебания с частотой 60 кГц. Упругие колебания передавались на исследуемый образец и вызывали в нем пьезоэлектрический эффект, который в виде электрических колебаний усиливался и поступал на экран осциллографа. С каждого образца снималось не менее 10 замеров, причем измерения на исследуемом образце чередовались с эталонным.

В результате определили, что пьезоэлектрический модуль d_{11} кристаллов кварца из фторидных и щелочных растворов составляет соответственно 99.41 и 99.38 % величины модуля природного бразильского кварца, т. е. по своему пьезоэлектрическому эффекту

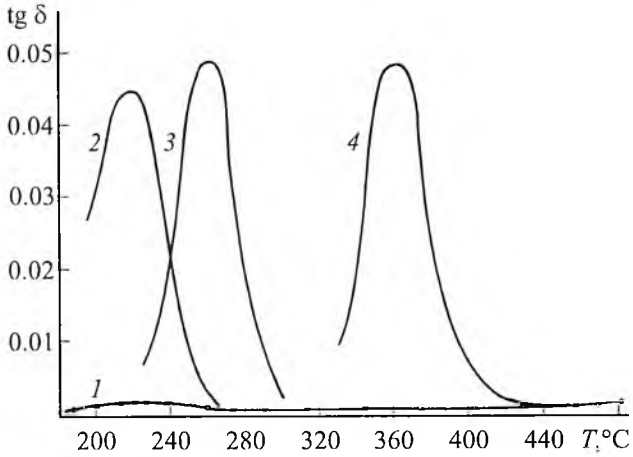


Рис. 42. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь кристаллов кварца на частоте 1кГц:
1 — кварц, выращенный во фторидных растворах; *2* — природный бразильский кварц; *3*, *4* — кварц, выращенный в щелочном (содовом) растворе (скорости роста 0.15 и 0.5 мм/сут соответственно; T = const).

кристаллы кварца, выращенные во фторидных растворах, весьма незначительно уступают природному бразильскому кварцу и практически не отличаются от лучшего синтетического кварца, выращенного в щелочных средах.

Электрические свойства и добротность

Величина и температурный коэффициент удельного сопротивления, диэлектрические потери и потери энергии на внутреннее трение в кристаллах кварца во многом определяются вхождением в них ионов щелочных металлов. Поэтому выяснение указанных свойств в кристаллах, выращенных в бесщелочных фторидных средах, представляло особый интерес.

Измерение удельного сопротивления (ρ) проводились при напряжении постоянного электрического поля E = 1.5 кВ/см, а тангенса угла диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}\,\delta$) на фиксированной частоте 1 кГц — в интервале температур 20–600°С [113]. Измерения ρ осуществляли методом Бронсона с использованием электрометра СГ–1М; $\mathrm{tg}\,\delta$ измеряли по стандартной мостовой схеме (мост МЛЕ–1). Точность определения ρ составляет ± 5 %, $\mathrm{tg}\,\delta$ — ± 3 %. Результаты измерений представлены на рис. 42, из которого видно, что диэлектрические потери кристаллов кварца из фторидных растворов на 2 порядка величины ниже, чем кристаллов, выращенных в щелочных растворах. Релаксационный максимум $\mathrm{tg}\,\delta$, смещающийся обычно в сторону более высоких температур с увеличением скорости роста, для кристаллов кварца из фторидных растворов

практически отсутствует, хотя в интервале температур 180—220°С прослеживается незначительное возрастание $\operatorname{tg}\delta$. Это связано, вероятно, с тем, что некоторое количество ионов натрия (за счет поступления в раствор из кварца-шихты) все-таки входит в эти кристаллы, причем в структурной форме — в Р-центры, поскольку температурная область максимальных значений $\operatorname{tg}\delta$ в данном случае та же, что и для кристаллов бразильского кварца. «Размазанность» пика $\operatorname{tg}\delta$ при $T = 220$°С говорит об иррегулярности распределения Р-центров в кристаллах.

Весьма низкое содержание в кристаллах кварца, выращенных в растворах фторида аммония, примеси щелочных ионов обусловливает совершенно отличную от кристаллов из щелочных сред зависимость удельного сопротивления от температуры (рис. 43). Абсолютные значения ρ в интервале температур 20—300°С у этих кристаллов превышают 10^{14}—10^{15} Ом·см (предел чувствительности используемой аппаратуры) и потому не могли быть точно измерены. Вследствие этого сопоставление зависимости $\lg\rho\,(T^{-1})$ кристаллов проводится при температурах > 300°С. Для кристаллов бразильского кварца, как известно, энергия активации (U) процесса электропроводности составляет 17—24 ккал/моль в зависимости от типа электрически активного иона (Li^+, Na^+ или $Li^+ + Na^+$). Обычные синтетические кристаллы характеризуются значениями U от 25 до 35 ккал/моль. Для кристаллов, выращенных во фторидных средах, энергия активации носителей составляет для всех исследованных образцов 43 ± 3 ккал/моль. Некоторые из исследованных кристаллов кварца содержали такие примесные элементы, как Ge, Ga, Fe, Al, Sn, W и др. Наличие их в кварце на его электрических свойствах не сказывалось.

Существенно меньшее влияние на изменение электрических свойств кристаллов из фторидных растворов оказывают и скорости роста. Из рис. 43 следует, что уменьшение скорости роста таких кристаллов в 10 раз вызывает такое же изменение, как и уменьшение скорости роста кристаллов из щелочных растворов в 3 раза. Величина энергии активации U кристаллов, выращенных во фторидных растворах, остается неизменной при длительном выдерживании их в постоянном электрическом поле $E \geqslant 1.5$ кВ/см, а также при воздействии γ-облучения. Это также существенно отличает их от обычных синтетических кристаллов, у которых энергия активации носителей чрезвычайно чувствительна к электролизу и ионизирующему облучению (рис. 44) .

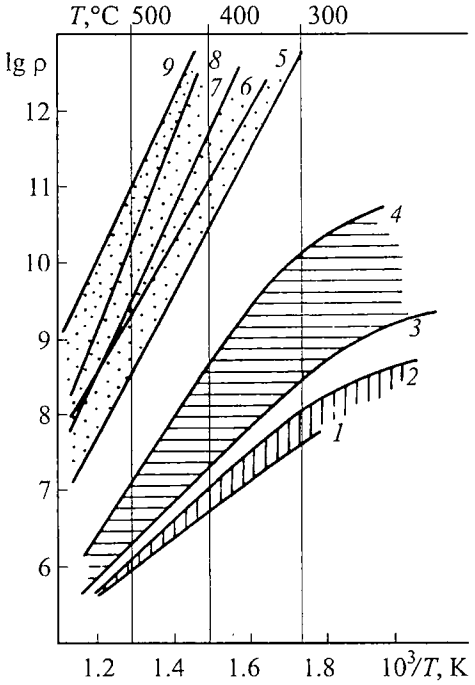


Рис. 43.

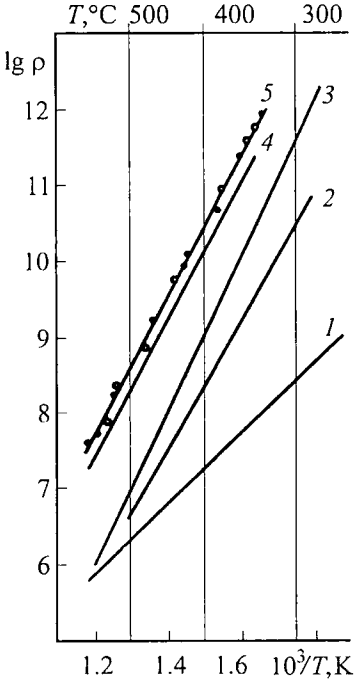


Рис. 44.

Рис. 43. Температурная зависимость удельного сопротивления кристаллов кварца в направлении оси *Z*:

1, *2* — бразильский кварц с примесью Li и Na соответственно; *3*, *4* — кварц из щелочной среды; скорости роста $V_{кр}$ = 0.15 и 0.5 мм/сут соответственно; *5*—*9* — кварц из раствора NH_4F; *5* — с примесью Ga, $V_{кр}$ = 0.015 мм/сут; 6 — без примесей; *7* — с примесью Ge; *8* — с примесью Nd; *9* — с примесью Ga; $V_{кр}$ = 0.17 мм/сут.

Рис. 44. Влияние электролиза и γ–облучения на зависимость ρ от температуры для кристаллов кварца:

1—3 — синтетических из щелочных растворов (*1* — исходный; *2* — после γ–облучения, доза 10^7 Р; *3* — после двухчасового электролиза *E* = 1.5 кВ/см); *4*—*6* синтетических из фторидных растворов (*4* — после электролиза; *5* — исходный; *6* — после γ–облучения, доза 10^7 Р).

Последнее объясняется тем, что при указанных внешних воздействиях происходит образование объемного заряда, уменьшающего исходную подвижность ионов–носителей.

Стабильность структурного параметра *U* к вариациям условий кристаллизации, вводимым примесям и внешним воздействиям, а также отсутствие аналогов энергетических уровней, рассчитанных от зависимостей $\rho = \rho_0 l$ в энергетическом спектре, полученном из температурно–частотной дисперсии tg δ, позволяет отказаться для

кристаллов из фторидных растворов от ионного механизма электропроводности, установленного для обычных синтетических и природных кристаллов. Можно предположить, что электропроводность кристаллов из фторидных растворов обусловлена электронными процессами, идентификация которых требует комплексного изучения их электрических и оптических свойств.

Как видно, электрические свойства кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах, весьма стабильны и по основным характеристикам (ρ и $\operatorname{tg}\delta$) превосходят не только обычные синтетические, но и природные кристаллы.

Однако для решения вопроса о возможности использования таких кристаллов в радиотехнике необходимо оценить их добротность. С физической точки зрения добротность связана с потерями на внутреннее трение. Величина внутреннего трения является весьма структурночувствительным свойством и, таким образом, служит не только техническим показателем, но и физической величиной, позволяющей сделать заключение о степени дефектности структуры материала.

Определение добротности проводили по стандартной методике свободных затуханий. Однако, ввиду того, что полученные кристаллы были недостаточны по размерам, в качестве образцов, в отличие от обычно применяемых линз АТ–среза, использовали бруски *XYS* 0°–среза с нанесенными химическим путем серебряными электродами. В качестве эталона, с которым сравнивались свойства кристаллов, полученных из фторидных растворов, брался обычный блоковый кварц, выращенный из содового раствора, с добротностью, измеренной на линзах АТ–среза, равной $5 \cdot 10^6$. Из этого кварца вырезались прямоугольные плоскопараллельные бруски, одинаковые по размерам и срезу с брусками из исследуемых кристаллов.

Получаемые значения добротности для брусков из различных кристаллов позволяют произвести экстраполяцию к значениям, измеренным обычным способом на АТ–линзах. Для проверки этого положения были проведены дополнительные измерения на природном кварце из Волынского месторождения. Выяснилось, что добротность АТ–линз из кварца возрастает после отжига при 450°С в течение двух часов на 50–60 % (от $5 \cdot 10^6$ до $(7–8) \cdot 10^6$) . Добротность брусков среза –*XYS* 0° из того же кристалла повысилась с $6 \cdot 10^4$ до $(9–10) \cdot 10^4$ после отжига при тех же условиях, т. е. опять–таки на 50–60 %.

Следует отметить, что погрешность метода свободных затуханий составляет 10–15 %.

Результаты исследований и сведения о кристаллах и образцах приведены в табл. 5.

Таблица 5
Сопоставление добротности различных кристаллов кварца, измеренной на брусках *XYS* 0°–среза

№ № опытов	Размеры образца, мм	Кол–во образцов	Добротность	Частота, Гц
А–19/9036	24.8×2.5×2.5	2	$62 \cdot 10^3$	109 567
А–19/9036, отожж. при 450°С 3 ч	24.8×2.5×2.5	1	$60 \cdot 10^3$	109 569
А–41	24.8×2.5×2.5	1	$40 \cdot 10^3$	109 811
С–772	25×3×3	10	$61 \cdot 10^3$	109 200
А–41/10554	25×1×1	1	$22 \cdot 10^3$	119 800
А–41/10554	15.3×1×1	1	$18 \cdot 10^3$	180 795
с–772	25×1×1	3	$18 \cdot 10^3$	120 500

Кристалл из опыта А–19/9036 был предварительно γ–облучен (доза – 10^7 Р). Отжиг одного из брусков при 450°С в течение 3 ч не изменил величину добротности.

Несмотря на предварительный характер исследований и малое количество образцов, можно заключить, что добротность кристаллов, выращенных во фторидных растворах, не ниже добротности серийного блокового кварца и составляет (в переводе к обычному методу измерения на линзах АТ–среза) $5 \cdot 10^6$. Добротность кристаллов с примесью Ga хотя и несколько меньше, но имеет тот же порядок – $(2–3) \cdot 10^6$. Ионизирующее облучение не изменяет величину добротности кристаллов кварца. Резонансные частоты образцов одинаковых размеров отличаются менее чем на 0.5 %. Одинаковая зависимость частоты от поперечного сечения образца для всех сравниваемых образцов указывает на то, что их упругие константы не различаются.

Таким образом, проведенные исследования электрических свойств и добротности кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах, свидетельствуют о том, что:

а) указанные кристаллы характеризуются значительно более высокой стабильностью электрических свойств, чем обычные синтетические кристаллы кварца из щелочных сред;

б) добротность таких кристаллов кварца не ниже добротности серийного блокового синтетического кварца (порядка $5 \cdot 10^6$);

в) по электрическим свойствам (в интервале температур 300–600°С) и добротности кристаллы кварца из фторидных растворов более устойчивы к воздействию ионизирующей радиации, чем кристаллы, выращенные в щелочных средах.

Особенности ИК-спектров поглощения

Известно, что кристаллы природного и синтетического кварца, выращенного в щелочных растворах, характеризуются наличием характерных полос поглощения в диапазоне 3000–3600 $см^{-1}$ [114]. Эти полосы обычно связываются с присутствием в структуре кварца ОН-дефектов. Положение их варьирует в зависимости от «возмущающего» действия других примесных элементов: Al^{3+} (3305, 3310, 3428, 3435 $см^{-1}$), K^+ (3610, 3585, 3578, 3567, 3550, 3538, 3460, 3414 $см^{-1}$), B^{3+} (3594 $см^{-1}$) , H^+ (3590, 3485, 3462, 3422, 3400, 3305 $см^{-1}$), Na^+ (3556, 3534, 3513, 3453, 3400, 3382 $см^{-1}$), Cu^+ (3540, 3514, 3462, 3415 $см^{-1}$), Ag^+ (3535, 3524, 3500, 3453, 3400 $см^{-1}$), Li^+ (3520, 3510, 3478, 3440, 3396 $см^{-1}$). Кроме того, в ИК-спектрах низкотемпературного природного кварца, а также в синтетическом кварце, содержащем неструктурную водосодержащую примесь, в этой же области проявляется широкая диффузная полоса с максимумом вблизи 3440 $см^{-1}$, обусловленная наличием в кристаллах молекулярной воды.

ИК-спектры кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах, снимались на приборе UR-10W в основном при комнатной температуре на пластинках базисного и X-срезов толщиной 1–4 мм. Несколько спектров было снято при температуре жидкого азота (~ 80 K) и в поляризованном свете.

Анализ полученных ИК-спектров кристаллов кварца из фторидных растворов показывает, что для них также характерно наличие ряда полос поглощения в указанной области. Однако как по числу полос, так и по их положению наблюдаемые спектры существенно отличаются от спектров, типичных для кристаллов природного и синтетического кварца, выращенного в щелочных средах. В частности, в спектрах, снятых при комнатной температуре, широкая диффузная полоса, характерная для низкотемпературных кристаллов, смещена в сторону более высоких значений волновых чисел (максимум ~ 3550 $см^{-1}$), а в области 3600–3700 $см^{-1}$ наблюдаются три необычно узкие полосы поглощения (табл. 6, рис. 45).

Положение полос поглощения весьма постоянно и не зависит ни от термобарических условий кристаллизации, ни от вводимых примесных элементов (Al, Fe, Ge, Ga, B, Li, Na, K, Mn и др.). При

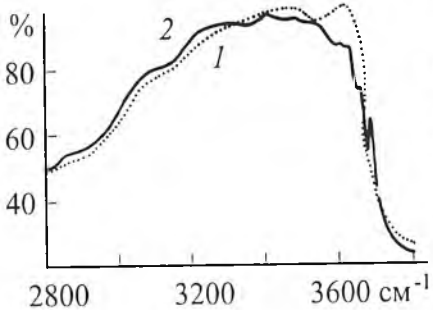


Рис. 45. Типичный ИК–спектр кристалла кварца, выращенного во фторидных растворах при температурах 240—300°С (*1*), и того же кристалла после отжига при 450°С (*2*).

Пластина *XY*–среза, толщина 2 мм, свет неполяризованный.

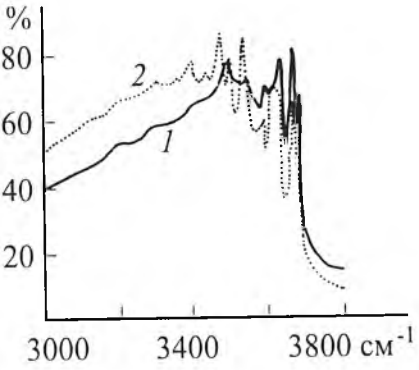


Рис. 46. ИК–спектры кристалла кварца, выращенного во фторидных растворах, снятые при комнатной температуре (*1*) и температуре жидкого азота (*2*).

Пластинка *XY*–среза, толщина 2 мм, свет неполяризованный.

температуре жидкого азота ИК–спектры кристаллов изменяются незначительно: наблюдаются заострение пиков и небольшой сдвиг их в области 3400—3600 $см^{-1}$. Положение и ширина полос в области 3600—3700 $см^{-1}$ остаются почти без изменений (рис. 46). ИК–спектры относительно низкотемпературных кристаллов кварца характеризуются довольно широкой асимметричной полосой поглощения с растянутым максимумом в области 3550—3650 $см^{-1}$. Левая ветвь полосы поглощения относительно пологая, слабо вогнутая, с плавно очерченными максимумами 3200, 3320 (обертоны кварца) и 3415 $см^{-1}$ и круто падает при 3630 $см^{-1}$. Область между 3500—3600 $см^{-1}$ разрешена очень слабо.

Повышение температуры кристаллизации приводит к более отчетливому разрешению максимумов поглощения в области 3500—3700 $см^{-1}$, особенно при 3595, 3640, 3670 и 3685 $см^{-1}$, которые в ИК–спектрах низкотемпературных кристаллов практически не проявляются.

Влияние температуры на появление и степень разрешения указанных максимумов было подтверждено при последовательном отжиге кристаллов. Пластинки кварца из этих кристаллов выдерживались в течение одного часа при температурах 350, 450, 550, 650 и 1000°С. После каждого прогрева и медленного (10 град/ч) охлаждения проводили съемку их ИК–спектров. Последовательному отжигу были подвергнуты пластинки кристаллов, выращенные при

Таблица 6
Положение максимумов полос поглощения кристаллов кварца, выращенных в щелочных и близнейтральных фторидных растворах

Положение максимумов						Тип дефекта
T = 20°C			*T* = 80 K			
Природный кварц	Синтетический кварц		Природный кварц	Синтетический кварц		
	Щ	Ф		Щ	Ф	
–	–	–	3110	–	–	OH(Al)
–	–	–	3350	3360	–	–
–	–	–	–	–	3370	–
–	–	–	3371	–	–	OH(Al)
–	–	–	3396	–	–	OH(Li)
3400	3400	–	3400	3400	–	–
–	–	3415	–	–	3405	–
–	–	–	3435	–	–	OH(Al)
–	–	–	3440	–	–	OH(Li)
3450	3450	–	–	3445	3445	–
–	–	–	3478	–	–	OH(Li)
–	–	3495	–	–	3480	–
3500	–	–	3510	–	–	OH(Li)
–	–	3530	–		3515	–
–	–	–	3520		–	OH(Li)
–	–	3550	3550		3550	–
3600	3590	–	3585	3585	3590	–
–	–	3640	–	–	3640	HF
–	–	3670	–	–	3670	HF
–	–	3690	–	–	3685	HF

Щ – из щелочных растворов; Ф – из фторидных растворов.

температурах 260, 320, 350, 390°С и давлениях соответственно 4, 23, 30 и 50 МПа. Сопоставления показали, что ИК–спектры указанных кристаллов после отжига претерпевают различные изменения. Наиболее существенно меняется спектр низкотемпературных кристаллов. Причем эти изменения начинают проявляться при температурах отжига 350°С и выше. Так, после отжига при 450°С полоса поглощения 3595 $см^{-1}$ обозначилась еще контрастнее. Появились максимумы при 3670 и 3685 $см^{-1}$, которые в спектре исходного образца отсутствовали совсем. Отжиг при 550°С привел к появлению пологого максимума при 3240 $см^{-1}$ вместо присутствовавших ранее полос поглощения 3210 и 3300 $см^{-1}$. Обозначился также максимум 3550 $см^{-1}$, и более отчетливыми стали узкие полосы поглощения при 3640, 3670 и 3685 $см^{-1}$. После отжига при 650 и 1000°С конфигурация полосы поглощения в области 3590–3630 $см^{-1}$ заметно изменилась, а максимумы при 3640, 3670 и 3685 $см^{-1}$ опять–таки сохранились без изменений. Различия в ИК–спектрах кристаллов, выросших при 320°С, также начали проявляться после отжига при температуре 450°С. Эти изменения вновь привели к более отчетливому разрешению полос поглощения при 3520, 3550, 3575, 3595 $см^{-1}$ и особенно при 3640, 3670 и 3685 $см^{-1}$. Отжиг кристаллов, выращенных при более высоких температурах (350 и 400°С), не привел к изменению их ИК–спектров.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что температурный фактор является решающим при образовании дефектов, вызывающих появление полос поглощения в области 3500–3700 $см^{-1}$. Выше уже указывалось, что в высокотемпературных кристаллах, выращенных во фторидных растворах с относительно невысокими скоростями роста, неструктурная фаза отсутствует. Это фиксируется не только после отжига кристаллов, но и по отсутствию в их ИК–спектрах диффузной полосы в области 3500–3700 $см^{-1}$. Поэтому можно полагать, что появление полос поглощения при 3640, 3670 и 3685 $см^{-1}$ вызывается возмущениями, связанными с образованием дефектов в структуре кварца. Это подтверждается также отчетливо выраженной поляризацией указанных полос поглощения (рис. 47) и появлением их в ИК–спектрах отожженных низкотемпературных кристаллов. Последнее, вероятно, связано с диффузией возмущающего компонента в структуру кварца из адсорбированной в нем водосодержащей неструктурной фазы, подобно тому, как это имеет место при преобразовании форм вхождения алюминия при высокотемпературной обработке кристаллов кварца, выращенных в щелочных растворах [115].

Смещение полос поглощения в ИК–спектрах в более коротковолновую область и появление типичных максимумов поглощения

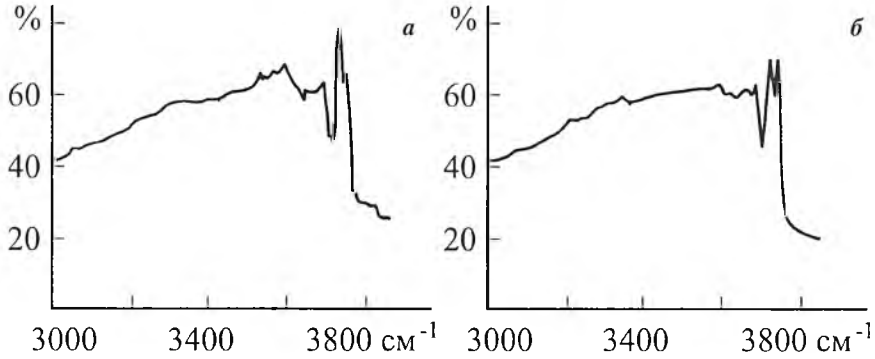


Рис. 47. ИК–спектры кристалла кварца, снятые в поляризованном свете: а – обыкновенная; *б* — необыкновенная волна. Пластинка среза *YZ*, толщина 2 мм.

для волновых чисел 3640, 3670, 3685 $см^{-1}$ характерны только для кристаллов, выращенных во фторидных растворах. Известно, что полосы поглощения в области 3600–3700 $см^{-1}$ характерны для полимерных соединений HF [116]. Образование таких полимеров в водных растворах фторида аммония вполне возможно, особенно при высоких температурах. На это указывает и непосредственное определение содержания фтора в исследованных кристаллах: оно колеблется в пределах 0.16–0.86 мас. %, причем возрастает в более высокотемпературных кристаллах, не содержащих неструктурную примесь. Все это позволяет считать, что появление характерного ИК–спектра в кристаллах кварца, выращенных во фторидных растворах, связано с внедрением в его структуру фтора в виде фтористоводородных комплексов.

Особо следует охарактеризовать ИК–спектры поглощения кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах на *X*–затравках при температуре 350°С и давлении 35 МПа. Общее поглощение у таких кристаллов в области 3000–3700 $см^{-1}$ существенно ниже, чем у кристаллов, выращенных на с–затравках при аналогичных термобарических параметрах. Данное обстоятельство, а также отсутствие помутнения таких кристаллов в процессе отжига при температурах 500–700°С в течение 3 ч, свидетельствует об отсутствии в них неструктурной водосодержащей примеси.

Аметист

Помимо разработки технологии выращивания кристаллов аметиста в сильнощелочных калиевых растворах, одновременно с ней была

создана опытно-промышленная технология синтеза аметиста во фторидных средах [106]. По тем же причинам, что и выращивание бесцветного кварца во фторидных растворах, она не получила в настоящее время распространения, хотя и используется ограниченно для доращивания аметистовых друз, получения декоративных коллекционных кристаллов и реже — ограночного материала. Очевидно, что при создании специализированного автоклавного оборудования для выращивания кристаллов кварца в растворах фторида аммония синтез аметиста в последних найдет более широкое применение. Это обусловлено тем, что процесс роста кристаллов в таких растворах осуществляется при термобарических параметрах, значительно более низких (особенно по давлению), чем это имеет место при использовании сильнощелочных калиевых растворов. Так, если в последних промышленное выращивание кристаллов аметиста проводится при температурах 330—350°С и давлениях — не менее 120—130 МПа, то промышленный синтез аметиста в растворах фторида аммония может быть реализован при температурах от 240 до 350°С и давлениях всего лишь от 4 до 30 МПа. Во-вторых, кристаллы аметиста, выращенные в растворах фторида аммония, никогда не содержат щелочно-алюминиевых центров дымчатой окраски и поэтому обладают исключительно чистым красновато-фиолетовым цветом без какого-либо дымчатого оттенка. И, наконец, в третьих, они характеризуются большим разнообразием внешней морфологии и внутреннего строения, что обусловлено ростовыми особенностями кристаллов и связанным с этим необычным распределением окраски.

В целом возможности роста кристаллов аметиста в растворах фторида аммония были прослежены в интервале температур от 210 до 500°С и давлениях от 2 до 50 МПа с использованием концентраций NH_4F от 5 до 30 мас. %. Наиболее оптимальными (с учетом имеющегося ростового оборудования) оказались растворы 15 мас. % NH_4F для температур 240—300°С и давлений 4—10 МПа (фторопластовые футеровки) и 10 мас. % NH_4F для температур 330—360°С и давлений 20—30 МПа (медные футеровки).

На первом этапе исследований было установлено, что кристаллы кварца, независимо от температур роста, концентрации растворов, типов железосодержащих добавок и продолжительности опытов (от 3 до 90 суток), окрашиваются в аметистовый цвет только в самой приповерхностной части нароспего слоя. Остальная часть их оставалась после γ-облучения либо бесцветной (продолжительность опытов до 30 суток), либо приобретала первичную бледно-желтую окраску (в более длительных опытах). Оказалось, что данное явление связано с существенно более низкой температурной

устойчивостью центров аметистовой окраски в кристаллах, выращенных в бесщелочных растворах фторида аммония, по сравнению с кварцем, синтезированным в сильнощелочных растворах. Ионы щелочных металлов (Li^+, Na^+) , как известно, выполняют роль положительного зарядового компенсатора при центре аметистовой окраски, в котором ион Si^{4+} замещен ионом Fe^{3+}. При выращивании кристаллов аметиста в растворах фторида аммония роль зарядового компенсатора, ввиду отсутствия в растворе ионов щелочных металлов, должны выполнять либо ионы NH_4^+, либо протон H^+. Первый из них имеет весьма крупный размер и едва ли способен занять в структуре кварца позицию щелочного иона–компенсатора. Поэтому было предположено, что в отсутствие в растворе фторида аммония щелочных металлов роль зарядового компенсатора в потенциальных центрах аметистовой окраски выполняет протон H^+. Эксперименты по отжигу кристаллов, в которых аметистовая окраска после γ–облучения проявилась только в самой приповерхностной части наросшего слоя, показали, что она действительно весьма чувствительна к воздействию повышенной температуры и обесцвечивается уже при 240–250°С (обратимо при кратковременном отжиге, а после 60–дневной выдержки – с появлением бледно–желтой окраски). Из этого следовало, что для повышения термостойкости центров аметистовой окраски кристаллов, выращенных в растворах фторида аммония, необходимо было заменить, полностью или частично, вид ионов–компенсаторов. И действительно, дополнительное введение в раствор фторида аммония, солей щелочных металлов и особенно лития приводило к полному окрашиванию в аметистовый цвет всего наросшего слоя.

Еще одна особенность выращивания кристаллов аметиста в растворах фторида аммония заключается в отсутствии необходимости дополнительного введения в них окислителя, как это делается при синтезе аметиста в сильнощелочных калиевых растворах. Это связано с тем, что окислительный потенциал растворов фторида аммония в широком диапазоне температур (210–500°С) уже сам по себе достаточен для нахождения растворенного железа в трехвалентной форме. Тем не менее необходимое для формирования центров аметистовой окраски железо при выращивании кристаллов аметиста в растворах фторида аммония производится в виде его оксида или гидроксида. Это связано с тем, что при взаимодействии металлического железа с раствором фторида аммония выделяется водород, создающий в системе восстановительную обстановку, которая препятствует переходу железа в трехвалентное состояние. Потенциальные центры аметистовой окраски в этом случае не образуются.

И наконец, одной из важнейших особенностей роста кристаллов аметиста в растворах фторида аммония является то, что захват примеси структурного железа, образующего потенциальные центры аметистовой окраски, осуществляется в этом случае не только гранями основных ромбоэдров (как это имеет место в сильнощелочных растворах), но и всеми другими рациональными и иррациональными срезами, в том числе параллельными базисному пинакоиду, тригональной дипирамиде, тригональной призме, а также «косыми» по отношению к ним поверхностями. Это принципиально отличает кристаллы аметиста, выращенного в щелочных и фторидных растворах, и предопределяет возможность использования в качестве затравочных пластин при синтезе аметиста в растворах фторида аммония всех указанных выше рациональных и иррациональных срезов. При выращивании кристаллов аметиста в сильнощелочных растворах, как известно [117], используются затравочные пластины, параллельные основным ромбоэдрам, а все другие упомянутые срезы захватывают неструктурную примесь железа и образуют бурый кварц или цитрин.

Вхождение структурного железа в кристаллы, растущие в растворах фторида аммония на затравках указанных рациональных и иррациональных срезов, происходит вследствие того, что все они растут по типу регенерации, образуя в той или иной степени устойчивые в морфологическом отношении регенерационные поверхности. Последние, как уже отмечалось выше, сложены плотно прилегающими друг к другу пирамидками, образованными гранями, близкими к индексам $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$ и $\{11\bar{2}3\}$. Эти грани способны захватить структурную примесь трехвалентного железа с формированием потенциальных центров аметистовой окраски. Морфология их изменяется от симметричных (базисная поверхность) до асимметричных (срезы других кристаллографических ориентаций). Размер пирамидок во многом определяется величиной пересыщения — с повышением последнего они уменьшаются при одновременном возрастании скорости роста.

Особенности распределения аметистовой окраски и факторы, определяющие ее интенсивность

Распределение окраски в кристаллах аметиста, выращенных в растворах фторида аммония, имеет четко выраженный зонально-секториальный характер, осложненный «паразитными» пирамидами роста (рис. 48). Это является следствием регенерационного механизма роста практически всех граней, за исключением положительного и отрицательного ромбоэдров и гексагональной призмы, кото-

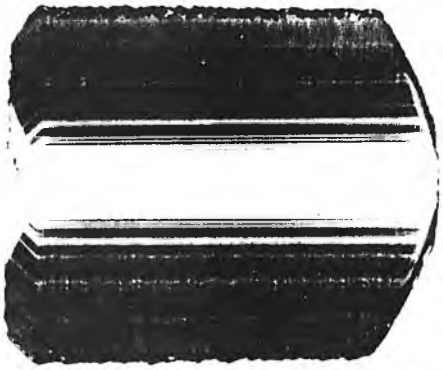


Рис. 48. Характер распределения окраски в кристалле аметиста, выращенном во фторидных растворах на *c*–затравке (срез *ZX*).

рые сохраняются как вицинальные. В *c*–кристаллах, в срезах, параллельных оптической оси, отчетливо различаются, благодаря различной интенсивности окраски, сектора роста базиса <*c*>, положительной тригональной призмы <+*x*> и положительной тригональной дипирамиды <+*s*>. Сектора роста отрицательной тригональной призмы <−*x*> и отрицательной тригональной дипирамиды <−*s*> практически не проявляются.

В секторе пинакоида <*c*> отчетливо различаются (благодаря неодинаковой интенсивности окраски) многочисленные примыкающие друг к другу паразитные пирамидки <11$\bar{2}$1>, <11$\bar{2}$2> и <11$\bar{2}$3>. Эти пирамидки настолько мелкие и частые, что вблизи затравки они не улавливаются невооруженным глазом. Однако в направлении к поверхности кристалла они, вследствие разрастания, начинают проявляться отчетливее, образуя своеобразную «струйчатость». В срезах, параллельных грани {11$\bar{2}$0}, кроме того, выделяются как более интенсивно окрашенные сектора роста положительного и отрицательного ромбоэдров, но, вследствие очень низких скоростей роста ромбоэдрических граней, они имеют резко подчиненное развитие. Изменение интенсивности окраски [106] в них выражается неравенством:

$$I_{-x} > I_{-s} > I_{+s} > I_c \gg I_{+x}.$$

Все указанные сектора роста, за исключением <*R*> и <*r*>, сложены, в свою очередь, паразитными пирамидками, близкими по ориентации к <11$\bar{2}$1>, <11$\bar{2}$2> и <11$\bar{2}$3>. Наиболее отчетливо они различимы в секторах <*c*> и <+*s*>, и в меньшей мере в секторах <−*s*> и <+*x*>.

В сечениях, параллельных базисному пинакоиду, наблюдается наиболее пестрая картина распределения аметистовой окраски. В срезах, где «паразитные» тригональные пирамидки очень мелкие,



Рис. 49. Характер распределения окраски в кристалле аметиста, выращенном во фторидных растворах на *s*–затравке.

они визуально фиксируются в виде своеобразной тонкой «крапчатости». Однако по мере разрастания пирамидок все более отчетливо проявляется их треугольная форма. Помимо обычных и паразитных секторов роста в кристаллах практически всегда наблюдаются неоднородности распределения окраски, связанные с чередованием зон различной интенсивности (вплоть до бесцветных), параллельных затравочным пластинам и вновь возникающим граням и псевдограням (см. рис. 48).

Более равномерное распределение аметистовой окраски в кристаллах достигается при выращивании их на затравках, параллельных грани тригональной дипирамиды $\{11\bar{2}1\}$ (рис. 49) . Внутреннее строение таких кристаллов характеризуется наличием секторов роста $<+s>$ и $<-s>$, имеющих максимальное развитие, а также секторов роста $<+x>$ и $<-x>$. Указанные сектора роста имеют различную интенсивность окраски. Наиболее интенсивно окрашен сектор роста $<-x>$, далее, в порядке уменьшения интенсивности, следуют $<-s>$, $<c>$, $<+s>$ и $<+x>$. В секторах роста наблюдаются зоны, параллельные соответствующим граням, различающиеся благодаря неодинаковой интенсивности окраски. Помимо зон, в секторах $<c>$ и $<+s>$ проявлена струйчатость, ориентированная почти перпендикулярно соответствующим граням и являющаяся «следами» роста регенерационных пирамидок $<+s>$. Бледно окрашенные участки в секторе роста $<+s>$ связаны с регенерационными пирамидками $<+x>$. В секторе роста $<-s>$ струи ориентированы под углом 30° к поверхности $(-s)$ и представляют собой следы роста регенерационных интенсивно окрашенных пирамидок $<-x>$.

В секторе роста $<+x>$ отмечается сетчатый характер распределения окраски, обусловленный сочетанием разноориентированных регенерационных паразитных пирамидок $<+s>$ и $<+x>$.

Помимо секторов и зон с различной интенсивностью окраски, в *s*–кристаллах отмечаются сектора и зоны бесцветного кварца (рис. 50). Причем даже в тех случаях, когда сектор $<+s>$ имеет ин-

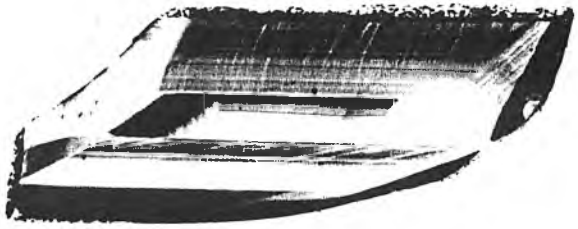


Рис. 50. Чередование зон окрашенного и бесцветного кварца в кристалле аметиста, выращенного во фторидных растворах.
Срез, параллельный грани $\{10\bar{1}0\}$.

тенсивную окраску, сектор роста <−*s*> может быть частично или полностью неокрашен. Причины этого явления будут рассмотрены ниже.

Поскольку именно с примесью железа связано формирование в кварце потенциальных центров аметистовой окраски, было экспериментально изучено влияние добавки оксида железа на ростовые характеристики кристаллов, содержание в них примеси железа и интенсивность проявленой после γ−облучения окраски. Было установлено, что добавление к шихте оксида железа приводит к заметному уменьшению скорости роста кристаллов. Так, если при температурах 240, 280, 350 и 385°С и давлениях соответственно 4, 6, 30 и 50 МПа скорости роста базисной затравки в растворах 15 мас. % NH_4F составляют 0.4, 0.6, 1.2 и 2.6 мм/сут, то при добавлении к кварцевой шихте оксида железа из расчета 20 г на литр залитого раствора скорости роста понижаются в 1.5—2 раза. При больших количествах вводимой добавки оксида железа этот эффект проявляется еще более контрастно. Содержание железа в выращенных кристаллах кварца при этом изменяется от 0.02 до 0.06 мас. %. В то же время выяснилось, что интенсивность аметистовой окраски увеличивается только при введении оксида железа в количестве до 20—30 г на литр залитого раствора. При больших добавках оксида железа интенсивность аметистовой окраски практически не изменяется, но при этом скорости роста заметно падают вплоть до полной приостановки роста кристаллов. Наиболее интенсивно окрашенные кристаллы кварца, выращенные на базисных затравках в растворе 15 мас. % NH_4F, при 240 и 280°С и давлениях 4 и 10 МПа имеют скорости роста порядка 0.154—0.25 мм/сут, а в растворе 10 мас. % NH_4F при температурах 320 и 350°С и давлениях 20 и 30 МПа — 0.3—0.5 мм/сут. Увеличение скорости роста, достигаемое путем создания большего температурного градиента, приводило вначале к уменьшению интенсивности аметистовой окраски, а затем — к полному ее исчезновению, хотя содержание железа в кристаллах сохранялось на том же уровне. Визуально в сильном пучке света в таких кристаллах обнаруживается тиндалев-

ское рассеивание, а ИК–спектры указывают на почти 100 %–ное поглощение в области 3000–3600 $см^{-1}$. Это свидетельствует о том, что захват структурной примеси железа, с которым связано формирование потенциальных центров аметистовой окраски, осуществляется (при заданных термобарических параметрах) только при скоростях роста, не превышающих их пороговые (критические) значения, выше которых кристалл начинает захватывать только неструктурную примесь. Это явление иллюстрируется опытами, которые были проведены в двух идентичных условиях, за исключением изменения в одном из них через определенное время температурного градиента (ΔT). Выращивание кристаллов осуществляли на базисных затравках в растворе 10 мас. % NH_4F при температуре кристаллизации 350°С и давлении 30 МПа. В первые 7 суток кристаллы росли при одинаковом ΔT, равном 8°С. Затем в одном из опытов ΔT был понижен до 4°С и таковым выдерживался до окончания опыта. В результате оказалось, что скорость роста кристалла, который рос при постоянном $\Delta T = 8$°С, составила 1 мм/сут. После γ–облучения он остался бесцветным. В кристалле из параллельного опыта после γ–облучения проявились две отчетливо различимые зоны — ранняя, бесцветная, соответствующая росту кристалла при $\Delta T = 8$°С, и поздняя — аметистовая, образованная при $\Delta T = 4$°С. Скорость последней (за вычетом бесцветной зоны) оказалась равной 0.43 мм/сут (рис. 51, *а*, *б*).

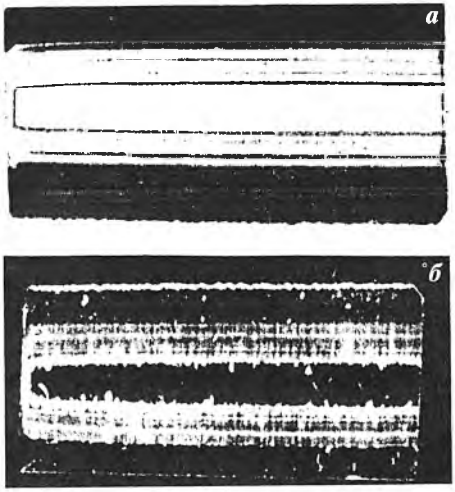


Рис. 51. Зональный кристалл аметиста, выращенный во фторидных растворах на *с*–затравке.
а — до отжига; *б* — после отжига при температуре 700°С.

Существование пороговой («критической») скорости роста, при которой происходит смена захвата структурной (аметистобразующей) примеси на неструктурную, особенно наглядно проявляется при выращивании кристалла на длинной затравке при отсутствии разделительной диафрагмы. В этом случае внутри автоклава имело место постепенное увеличение температуры от зоны растворения к зоне кристаллизации. Это приводило к непрерывному увеличению

пересыщения и, соответственно, возрастанию скорости роста кристалла вдоль оси автоклава. Выросший в таких условиях кристалл имел клиновидную форму. Максимальная скорость (0.90 мм/сут) отмечалась в верхней его части, а минимальная (0.3 мм/сут) — в нижней. Судя по линейному характеру изменения скорости роста, изменение температуры вдоль оси автоклава имело также линейный характер. После γ–облучения нижняя часть кристалла окрасилась в интенсивный аметистовый цвет, а верхняя осталась бесцветной. Причем интенсивность окраски уменьшалась постепенно по мере увеличения толщины (т. е. скорости роста) кристалла. Измерения на микрофотометре позволили количественно охарактеризовать зависимость изменения интенсивности аметистовой окраски от скорости роста кристалла. Эта зависимость ближе всего отвечает гиперболической. Точка перегиба гиперболы, ниже которой происходит резкое падение интенсивности аметистовой окраски, отвечает скорости роста 0.46 мм/сут.

При выращивании кристаллов аметиста на *S*–затравках появление неокрашенных зон также связано с превышением критических скоростей роста, при которых происходит смена захвата структурной примеси Fe^{3+} на неструктурную. Однако, в отличие от щелочных растворов, сектора роста <+*s*> и <−*s*> при этом в желтый цвет не окрашиваются, а остаются бесцветными. Тем не менее наличие в них неструктурной примеси однозначно доказывается как появлением глубокой диффузной полосы поглощения в ИК–спектрах в области 3000—3600 $см^{-1}$, так и отчетливо наблюдаемым тиндалевским эффектом в исходных и особенно отожженных образцах.

Величины критических скоростей роста для граней {+*s*} и {−*s*} разные, так же как для граней положительного и отрицательного ромбоэдров при синтезе аметиста в сильнощелочных растворах. В частности, они были определены при выращивании кристаллов аметиста на *S*–затравках в растворах 10 мас. % NH_4F при температуре 357°С, давлении 30 МПа и температурных градиентах 6 и 4°С. Средняя скорость роста грани {+*s*} при $\Delta T = 6$°С равнялась 0.17 мм/сут. Сектор ее был сложен тонкочередующимися зонами бесцветного кварца и аметиста. Колебания температуры роста и температурного градиента в опыте составляли 1—2°С. Однако уже эти флуктуации температуры были достаточны, чтобы повлиять на характер захвата примеси железа. Это позволяет считать, что скорость роста грани {+*s*} была близка к критической. В то же время сектор <−*s*> этого же кристалла был бесцветным. Скорость роста грани{−*s*} была равной 0.09 мм/сут, но тем не менее оказалась уже выше критической скорости захвата структурной примеси железа.

В опыте с ΔT = 4°С (остальные условия аналогичны предыдущему) были выращены кристаллы со скоростями роста граней {+*s*} и {−*s*}, равными 0.15 и 0.06 мм/сут соответственно. После γ−облучения кристаллы окрасились в аметистовый цвет, причем сектор <−*s*> в более интенсивный. Это указывает на то, что значения скоростей роста граней {+*s*} и {−*s*} оказались уже выше критических, и последние могут быть оценены как: для грани {+*s*} − $0.17 > V^{-s} > 0.15$ мм/сут и для грани {−*s*} − $0.09 > V^{s} > 0.06$ мм/сут. Кристаллы аметиста, выращенные в растворах фторида аммония, нередко содержат газово−жидкие включения и незаращенные удлиненные каналы, имеющие выход на поверхность кристаллов. В *С*−кристаллах они распространены в основном в секторе <*c*>, а в *s*−кристаллах сосредоточенны в узкой зоне, вытянутой в направлении оси [*Y*] на участках сочленения секторов роста <+*s*> и псевдобазиса <*c*>. В результате этого выход деловой части кристаллов уменьшается на 10−15 %. Сектора роста <−*s*> в *s*−кристаллах указанными дефектами не поражены.

Причина появления и механизм образования газово−жидких включений и полых каналов в секторе <+*s*>, а также возможности увеличения скорости роста кристалла в направлении, близком [−*S*], были установлены при выращивании кристаллов на специально подготовленных группах затравок. Такие затравки выпиливались из одного кристалла с последовательным изменением кристаллографической ориентировки через каждые 5° в плоскости *ZX* и плоскости *ZY*, т. е. между пинакоидом и тригональной призмой и между пинакоидом и положительным и отрицательным ромбоэдрами. Это позволяло в одном и том же опыте проследить как бы в динамике, каким образом ориентация среза влияет на морфологию кристаллов, скорости их роста, распределение окраски и формирование основных макродефектов. Выяснилось, что при последовательном повороте затравочных срезов в плоскости *ZX* растущие поверхности в направлениях [+*s*] и [−*s*] приобретают все более и более грубый рельеф. Со стороны грани {+*s*} рельеф сложен совокупностью асимметричных уплощенных тригональных пирамидок, близких по ориентировке к грани $\{11\bar{2}1\}$ и $\{11\bar{2}3\}$. Эти пирамидки ограничиваются уступами, ориентированными параллельно тригональной призме {+*x*}. В кристаллах, выращенных на затравках, отклоненных от ориентировки грани {+*s*} более чем на 10°, на участках сочленения этих уступов с поверхностями плоских пирамидок $\{11\bar{2}2\}$ и $\{11\bar{2}3\}$, возникают незаращенные узкие каналы, а на продолжении их в глубине наросшего слоя — газово−жидкие включения (рис. 52). Появление их обусловлено образованием узких входящих углов между относительно быстрорастущими поверхностя-

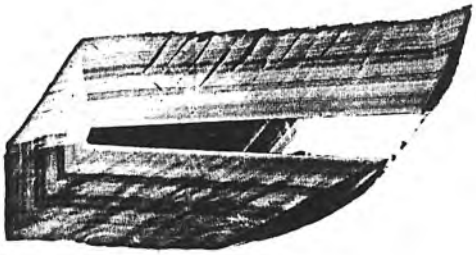


Рис. 52. Появление незаращенных каналов и вытянутых газово-жидких включений в кристалле аметиста, выращенном во фторидных растворах, на затравочных срезах, косых по отношению к грани {+*s*}.

ми регенерационных пирамидок, близких к {+*s*}, и практически не растущими гранями {−*x*}. С приближением ориентировки затравочных пластин к базисной поверхности пирамидки приобретают более симметричную форму. На сочленениях их также наблюдается развитие граней {−*x*} и многочисленных незаросших каналов и газово-жидких включений.

Со стороны грани {−*s*} в направлении к базису на растущей поверхности вначале появляется грубый рельеф в виде вытянутых уплощенных пирамидок, длинное ребро которых ориентировано почти в направлении L_3. Далее (при отклонении от грани {*c*} более чем на 20°) рельеф поверхности представляет собой уже серии четко ограненных вытянутых вдоль всей поверхности асимметричных пирамидок {+*x*}. На их торцах также развиваются грани отрицательной тригональной призмы и появляются незаращенные каналы и газово-жидкие включения. Как видно, причина их появления аналогична описанной выше, т. е. связана с возникновением острого угла между относительно быстрорастущей гранью {−*s*} и практически нерастущей гранью {−*x*}. По мере приближения к базисной поверхности пирамидки становятся более симметричными, однако полые каналы и газово-жидкие включения между ними сохраняются.

В кристаллах, выращенных на последовательных срезах между гранями {*s*} и {*x*} в направлении к грани {+*s*}, наблюдается загрубление рельефа, сложенного регенерационными пирамидками, вытянутыми в направлении ребра {*x*}/{*s*}. Причем на участках примыкания регенерационных пирамидок друг к другу между гранями {+*s*} и {+*x*} возникают тупые (~ 133°) входящие углы, исключающие возможность проявления незаросших каналов и газово-жидких включений. При отклонении затравочных срезов от грани {+*s*} более чем на 15° полностью исчезает как зона полых каналов, так и газово-жидких включений, прослеживающихся в кристаллах, выращенных на обычных *s*-срезах.

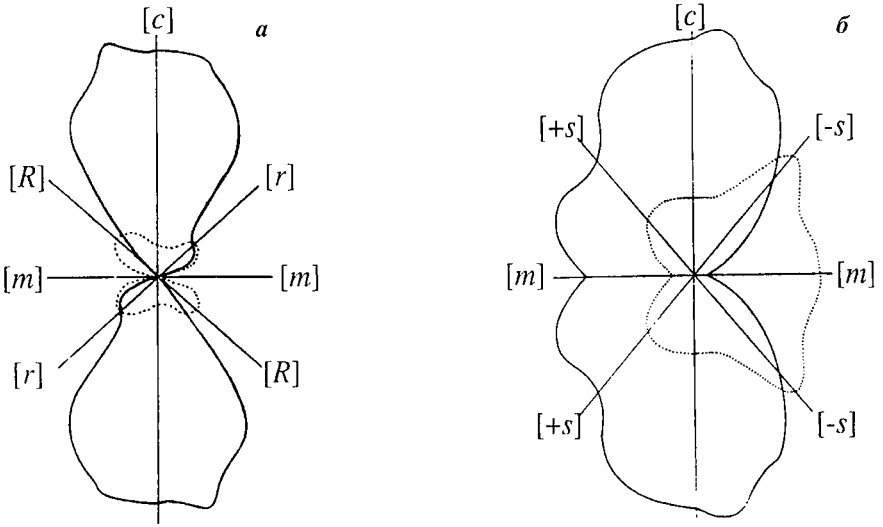


Рис. 53. Сечения поверхности скоростей роста кристаллов аметиста, выращенных во фторидных растворах, плоскостями $(11\bar{2}0)$ (*а*) и $(10\bar{1}0)$ (*б*).
Скорости в направлении [*c*] равны 0.35 мм/сут.

Со стороны грани $\{-s\}$ растущие поверхности относительно гладкие и только при приближении к грани $\{-x\}$ они приобретают характерную для нее шероховатость.

Интенсивность аметистовой окраски кристаллов, выращенных на иррациональных срезах, со стороны грани $\{+s\}$ изменяется слабо, а со стороны грани $\{-s\}$ претерпевает существенное уменьшение при приближении к базисной поверхности. В последовательных срезах в плоскости *ZY* происходит замещение поверхности иррациональных срезов ромбоэдрическими гранями. При этом симметрично сложенные тригональные пирамидки, покрывающие базисную поверхность, в иррациональных срезах становятся все более асимметричными с последовательно возрастающей длиной одного из ребер. Изменение кристаллографической ориентировки затравочных срезов приводит не только к изменению интенсивности окраски, но и существенно влияет на скорость роста кристаллов.

В целом эти изменения отражены на рис. 53, *а*, *б*. Как видно, характер изменений скоростей роста в зависимости от кристаллографической ориентировки затравок близок к характеру изменений для кристаллов кварца, выращенных в сильнощелочных растворах [117]. Несомненно интересными представляются установленные здесь следующие факты. При отклонении затравочных пластин от

грани {*s*} в направлении |*C*| на 15° и возрастании скорости роста кристаллов в направлении |−*S*| почти в 2 раза, в них не образуются полые каналы и газово−жидкие включения. В то же время интенсивность аметистовой окраски примерно на 30 % выше, чем в кристаллах, выращенных на *C*− и +*S*−срезах. Скорость роста срезов между гранями {*x*} и {*s*} в направлении |−*X*| уменьшается, стремясь к скорости роста грани {−*x*}, а в направлении |+*X*| остается практически без изменений. При этом у кристаллов, выращенных на срезах, отклоненных от грани {+*s*} более чем на 15°, исчезает зона полых каналов и газово−жидких включений. Интенсивность аметистовой окраски сохраняется практически такой же, как в секторе роста <+*s*>.

Приведенные данные позволяют с успехом использовать для синтеза в растворах фторида аммония высококачественного ограночного аметиста затравочные срезы, повернутые вдоль оси *Y* относительно грани тригональной дипирамиды на 10−15°. При этом на срезах, обращенных к базисной поверхности, выращивание кристаллов следует проводить в сторону грани {−*s*}, а на срезах, обращенных к положительной тригональной призме − в сторону грани {+*s*}. *C*−затравки, ввиду крайне неоднородного «струйчатого» распределения окраски, следует использовать при выращивании декоративных кристаллов аметиста и доращивании аметистовых друз.

Розовый фосфорсодержащий кварц

Проведение исследований по синтезу розового фосфорсодержащего кварца преследовало две основные цели. Во−первых, выяснение причин его редчайшей встречаемости в природе, и, во−вторых, разработку технологии получения этой наиболее ценной ювелирно−ограночной разновидности кварца в искусственных условиях.

В природе встречаются, по крайней мере, две разновидности розового кварца. Первая из них представлена массивным полупрозрачным кварцем, слагающим ядерные зоны некоторых типов гранитных пегматитов, и пользуется в природе весьма широким распространением. Особенно многочисленные проявления подобного кварца известны в Бразилии, США, Шри−Ланке, Юго−Западной Африке, Мадагаскаре, Казахстане и др. странах [48]. По данным термобарометрии газово−жидких включений, кристаллизация его происходила при температурах 600−700°С и давлениях порядка 1.5−3 кбар.

Другая разновидность розового кварца представлена друзовидными скоплениями хорошо образованных, часто прозрачных крис-

таллов небольших размеров (первые сантиметры). В природе они встречаются чрезвычайно редко и к настоящему времени известны только в нескольких пунктах в Бразилии, США и на Мадагаскаре [118, 119]. Друзовидный розовый кварц связан также с гранитными пегматитами, однако приурочен исключительно к их фосфатному (амблигонит–турмалиновому) типу [118]. При этом, в отличие от массивного высокотемпературного розового кварца ядерных зон пегматитов, кристаллы друзовидного розового кварца образовывались совместно с фосфатами, халцедоном и другими минералами в завершающую гидротермальную стадию пегматитового процесса, нарастая на более ранний дымчатый или бесцветный кварц. Температура образования кристаллов друзовидного розового кварца не превышает 300°С (самые ранние зоны роста), а давление — первых сотен атмосфер.

Обе упомянутые разновидности кварца характеризуются различной природой розовой окраски. Согласно данным [119], розовая окраска высокотемпературного кварца ядерных зон пегматитов связана с возникновением в нем радиационных дырочных центров на дефектных тетраэдрах, в которых ионы Si^{4+} замещены ионами Ti^{3+}. Недостающий положительный заряд при этом компенсируется одним из щелочных ионов (Na^+, Li^+) или протоном (H^+) . По другим данным [120], розовая окраска кварца этой разновидности обусловлена переносом заряда в паре ионов:

$$Ti^{4+} + Fe^{2+} = Ti^{3+} + Fe^{3+},$$

присутствующих в структуре кварца в виде изоморфной примеси. Кроме того, в ряде случаев розовая окраска кварца ядерных зон пегматитов объясняется присутствием в нем тончайших иголочек рутила или дьюмортьерита [100].

Что касается розовой окраски низкотемпературного друзовидного кварца, то она связывается с присутствием в его структуре изоморфной примеси фосфора и алюминия [119]. Под воздействием ионизирующей радиации в структуре подобного кварца формируются дырочные центры кластерного типа –O–Al–O–P–O–, обусловливающие окрашивание его в розовый цвет. Позднее это было подтверждено нами экспериментально при непосредственном выращивании кристаллов кварца из фосфорсодержащих гидротермальных растворов.

Таким образом, хотя обе разновидности розового кварца и связаны с гранитными пегматитами, они существенно отличаются друг от друга распространенностью, масштабами и формой выделений, термобарическими условиями кристаллизации и природой окраски.

Изучению высокотемпературного розового кварца посвящено множество исследований. В то же время низкотемпературный розовый фосфорсодержащий кварц изучен крайне недостаточно. Особенно это относится к физико-химическим условиям его образования, а также выяснению причин редкой встречаемости в природе. Ниже эти вопросы решаются, основываясь преимущественно на экспериментальном изучении влияния различных физико-химических и ростовых факторов на структурно-морфологические характеристики и свойства выращенных кристаллов.

Выращивание монокристаллов кварца осуществляли из гидротермальных растворов методом прямого температурного перепада. В опытах использовали лабораторные автоклавы из жаропрочных сталей (объем 250 и 350 $см^3$) и сплавов (объем 100 и 350 $см^3$), рассчитанные для работы при температурах до 300 и 700°С и давлениях соответственно до 0.5 и 2 кбар. В опытах с агрессивными растворами для предотвращения коррозии автоклавов применяли защитные футеровки из фторопласта (до 310°С — в кислых фторидных растворах), меди (до 500°С — в нейтральных и щелочных растворах) и платины (от 300 до 700°С — в кислых фторидных растворах). В качестве исходных использовали водные растворы NaOH, Na_2CO_3, NH_4F, KOH, Na_3PO_4, K_3PO_4, $K_4P_2O_7$ и др. Концентрацию щелочных и фосфатно-щелочных растворов изменяли от 2 до 7 мас. %, а фторидно-аммонийных — от 3 до 15 мас. %. В растворы NH_4F фосфор вводили в виде ортофосфорной кислоты (это одновременно позволяло изменять pH раствора) или ее солей, а в растворы NaOH, Na_2CO_3 и KOH — только в виде ее солей. В фосфатно-щелочные растворы (Na_3PO_4, K_3PO_4, $K_4P_2O_7$) фосфор дополнительно не вводили. Количество добавляемой ортофосфорной кислоты и ее солей задавали с учетом пересчета на концентрацию фосфора в растворе, которая варьировала от 0.1 до 35 г/л. Шихтой для выращивания кристаллов служил обычный жильный кварц с содержанием Al_2O_3 от 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-2}$ мас. %.

Кристаллы кварца выращивали на тонких (1—1.5 мм) прямоугольных затравочных пластинах, вырезанных из монокристального синтетического кварца параллельно граням пинакоида {0001}, положительного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$, отрицательного ромбоэдра $\{01\bar{1}1\}$, тригональной призмы $\{11\bar{2}0\}$ и тригональной пирамиды $\{11\bar{2}1\}$. Это позволяло получать информацию об особенностях роста кристаллов в различных кристаллографических направлениях, а также изучать кинетику роста различных граней и характер распределения примесных элементов. Продолжительность опытов составляла от 15 до 90 суток. Величина наросшего слоя кристаллов, в зависимости от состава растворов, кристаллографической

ориентировки затравок и термобарических параметров, составляла от 1.5 до 12 мм на одну сторону от затравки.

Для выявления фосфорных и других (в основном Al–щелочных) радиационных центров окраски все выращенные кристаллы кварца подвергали γ–облучению (дозы от 0.5 до 10 Мрад, источник ^{60}Co). Характер и интенсивность окрасок оценивали визуально или по спектрам оптического поглощения (спектрофотометр Specord–M40) и спектрам ЭПР (радиоспектрометр ER 200D–SRC). Присутствие в кристаллах адсорбированной воды и гидроксильных групп устанавливали с помощью ИК–спектроскопии (спектрофотометр Specord–M80). Термоустойчивость розовой окраски определяли путем ступенчатого (через каждые 100°C) отжига полированных пластинок γ–облученного кварца в температурном интервале от 100 до 650°C в фиксированное время, а светостойкость — под воздействием ультрафиолетового (лампа ДРШ–200, мощность 250 Вт) и дневного света. Морфологию и внутреннее строение кристаллов изучали с использованием стереоскопического (МБС–9) и поляризационного (Amplival pol. d) микроскопов. Основные физические константы определяли с привлечением традиционных методик.

В результате выяснили следующее.

Кристаллы кварца, выращенные из сильнощелочных фосфорсодержащих растворов, в морфологическом отношении идентичны кристаллам, выращенным в отсутствие фосфора. Рельеф базисной поверхности их сложен типичными буграми роста (тип «булыжная мостовая»), или, в случае ее вырождения, — совокупностью тесно примыкающих друг к другу ромбоэдрических пирамидок. Грани ромбоэдров $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}1\}$ и гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ во всех случаях покрыты вицинальными образованиями, характерными для кристаллов, выращенных в щелочных растворах |121|. Не выявлено заметных отличий и в рельефе граней тригональных призм $\{11\bar{2}0\}$ и $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ и тригональных пирамид $\{11\bar{2}1\}$ и $\{\bar{1}\bar{1}21\}$.

После γ–облучения кристаллы, выращенные из указанных растворов на затравках, параллельных базисной поверхности {0001}, остаются практически бесцветными. Присутствующие в них сектора роста $<10\bar{1}1>$, $<01\bar{1}1>$, $<11\bar{2}0>$, $<\bar{1}\bar{1}20>$, $<11\bar{2}1>$ и $<\bar{1}\bar{1}21>$ окрашиваются при этом в дымчатый цвет за счет появления Al–щелочных центров дымчатой окраски. В случае вырождения базисной поверхности и замещения ее совокупностью мелких ромбоэдрических пирамидок сектора роста <0001> приобретают неравномерную дымчатую окраску за счет «паразитных» секторов роста указанных пирамидок. Соответственно, кристаллы, выращенные на затравках, параллельных граням {1011}, {0111}, {1120}, {1121}, также окраши-

ваются в дымчатый цвет. Ни в одном из кристаллов, выращенных в сильнощелочных фосфорсодержащих растворах, центры розовой окраски обнаружены не были. Не приводило к их возникновению и введение в сильнощелочные растворы добавки фтора в виде фторидов щелочных металлов и фторидов аммония.

В то же время введение фосфора во фторидно–аммонийные близнейтральные и кислые растворы оказывало заметное влияние на внешнюю морфологию и внутреннее строение выращенных кристаллов кварца, а также на формирование в них фосфорных центров розовой окраски.

Рост кристаллов кварца во фторидно–аммонийных растворах осуществляется преимущественно базисной поверхностью {0001} при резко подчиненном росте (в порядке убывания) граней $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{\bar{1}\,\bar{1}\,2\,1\}$, $\{01\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}\,\bar{1}\,2\,0\}$, $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 54). При введении в раствор добавок фосфора скорость роста базисной поверхности заметно уменьшается. Так, при возрастании концентрации фосфора в растворе на порядок, скорость роста базисной поверхности падает в 2–3 раза. Рост всех остальных граней при этом практически полностью определяется формой затравок и продолжительностью роста кристаллов. На прямоугольных базисных затравках, вытянутых вдоль оси Y (направление $|10\bar{1}0|$), образуются кристаллы с преимущественным развитием граней {0001}, $\{11\bar{2}0\}$ и $\{\bar{1}\,\bar{1}\,2\,0\}$, а грани $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}\,\bar{1}\,2\,0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ и $\{10\bar{1}0\}$ имеют резко подчиненное значение. В случае вытянутости затравок вдоль оси X (направление $|11\bar{2}0|$), максимальное развитие получают грани $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}1\}$ и {0001}, а минимальное – грани $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ и $\{\bar{1}\,\bar{1}\,2\,0\}$.

Характер рельефа граней, за исключением базисной поверхности, при введении в раствор добавок фосфора, практически не изменяется. Базисная поверхность кристаллов кварца, выращенных во фторидно–аммонийных растворах в отсутствие фосфора, имеет четко выраженный регенерационный характер. Она сложена совокупностью тесно примыкающих друг к другу мелких (от долей до первых миллиметров) тригональных пирамидок, близких индексам $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$ и $\{11\bar{2}3\}$ (рис. 55, *а*). Однако при введении в близнейтральные и кислые растворы фосфатных ионов регенерационный рельеф базисной поверхности начинает замещаться рельефом типа «булыжная мостовая», характерным для кристаллов кварца, выращенных в сильнощелочных растворах. Трансформация регенерационной поверхности начинается с закругления ребер и усечения вершин тригональных пирамидок гранями базисного пинакоида {0001} (рис. 55, *б*). Далее по мере увеличения степени закругления ребер высота пирамидок уменьшается. Возникает переходный тип рельефа, сочетающий элементы регенерационных пирамидок и



Рис. 54. Кристаллы розового фосфорсодержащего кварца, выращенные во фторидных растворах на затравках ZX- и ZY- срезов.

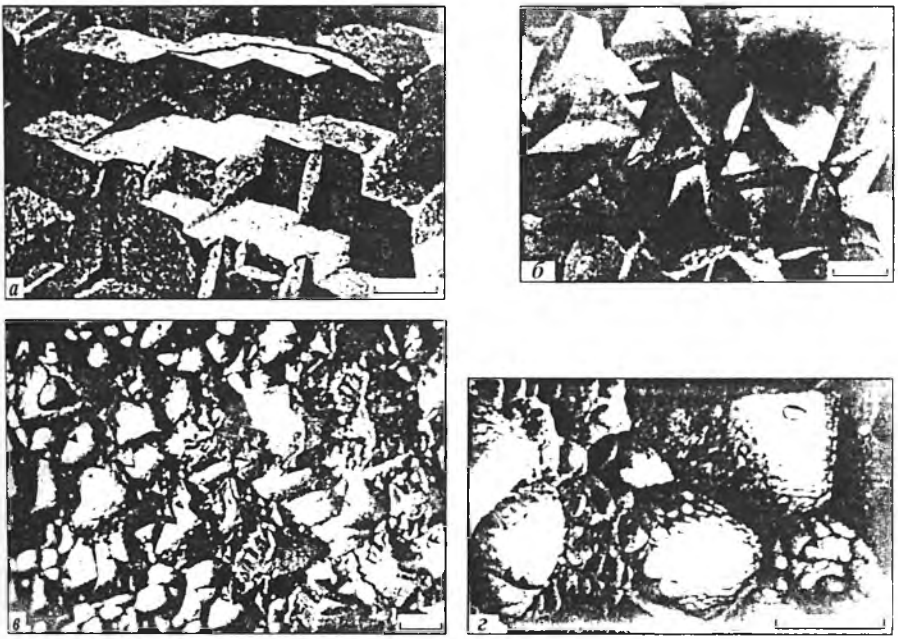


Рис. 55. Трансформация рельефа базисной поверхности кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах при температуре 240°С и давлении 8 МПа.
а — обычный регенерационный рельеф базисной поверхности в отсутствие в растворе добавок фосфора. Масштаб: длина черты 1 мм;
б (начальная стадия) — частичное замещение регенерационных тригональных пирамидок базисной поверхностью (концентрация фосфора в растворе — 3 г/л). Масштаб: длина черты 1 мм;
в (промежуточная стадия) — формирование переходного типа рельефа базисной поверхности (концентрация фосфора в растворе — 4.5 г/л). Масштаб: длина черты 2 мм;
г — завершающая стадия с формированием рельефа типа «булыжная мостовая» (концентрация фосфора в растворе — 6 г/л). Масштаб: длина черты 3 мм.

бугров роста (рис. 55, *в*). Завершающей стадией подобной трансформации является полное замещение тригональных пирамидок буграми роста с формированием рельефа типа «булыжная мостовая» (рис. 55, *г*).

Начальная стадия трансформации рельефа базисной поверхности при температурах роста кристаллов 250—300°С отмечается уже при концентрациях фосфора в растворе 3—4 г/л, а устойчивый рельеф типа «булыжная мостовая» возникает при концентрации фосфора более 5—6 г/л. При температурах 320—350°С для достижения подобной трансформации необходимы более высокие концентрации фосфора (9—10 г/л), а при температуре выше 400°С регенерационный тип базисной поверхности сохраняется даже при концентрации фосфора 25—35 г/л.

Тип рельефа базисной поверхности определяет внутреннее строение кристаллов. Регенерационный или переходный рельеф обусловливает наличие в наросшем слое, помимо обычной зональности, так называемой «струйчатости», ориентированной в направлении оптической оси. Эта «струйчатость» представляет собой «паразитные» сектора роста регенерационных и переходных пирамидок, слагающих рельеф растущей поверхности. При смене этих пирамидок вицинальным рельефом наросший слой характеризуется однородным строением.

γ–облучение кристаллов кварца, выращенных во фторидно–аммонийных растворах в присутствии фосфора, приводит к окрашиванию их в розовый цвет, подобный кристаллам природного друзовидного кварца. Однако для этого необходимо соблюдение некоторых дополнительных условий. Прежде всего, розовая окраска проявляется в кристаллах кварца при введении фосфора в исходный раствор в виде ортофосфорной кислоты. Бледно–розовый оттенок у кристаллов возникает уже при концентрации фосфора в растворе около 1 г/л. По мере увеличения концентрации фосфора интенсивность окраски вначале возрастает, достигая максимума при концентрациях 9–13 г/л, а далее (вплоть до 20 г/л) остается практически неизменной. Содержание фосфора в кристаллах кварца при этом возрастает с $n \cdot 10^{-3}$ до $m \cdot 10^{-2}$ мас. %. Введение добавки фосфора в виде солей ортофосфорной кислоты (R_3PO_4, где R = Na^+, K^+, Li^+, NH^+) также приводит к окрашиванию выращенных кристаллов в розовый цвет, но интенсивность окраски при аналогичных концентрациях фосфора в растворе и близких скоростях роста кристаллов в 1.5–2 раза ниже, чем в случае добавления фосфора в раствор в виде ортофосфорной кислоты. Повышение концентрации фосфора в таких растворах до 25–35 г/л, приводит после γ–облучения кристаллов к смене розовой окраски на розовато–дымчатую, обусловленную одновременным присутствием в кварце фосфорных и Al–щелочных центров окраски.

Температура роста кристаллов в интервале 240–320°C не оказывает заметного влияния на интенсивность розовой окраски. Но при температурах выше 400°C интенсивность ее резко падает (добавка фосфора в виде ортофосфорной кислоты) или окраска становится дымчатой (добавка фосфора в виде солей ортофосфорной кислоты).

Существенно влияет на проявление и интенсивность розовой окраски скорость роста кристаллов. Так, при одних и тех же термобарических параметрах выращивания, одинаковом составе раствора и концентрации фосфора интенсивность окраски в интервале

скоростей роста от 0.05 до 0.25 мм/сут вначале заметно возрастает, но затем при скоростях 0.3–0.4 мм/сут резко падает вплоть до полного исчезновения. При этом в кварце, согласно данным ИК-спектроскопии, в области 3000–3700 $см^{-1}$, резко увеличивается количество воды, захваченной во время роста кристаллов. Данное явление связано с инверсией захвата структурной примеси фосфора на водосодержащую неструктурную примесь, подобно описанным ранее случаям инверсии захвата структурной и неструктурной примесей Al и Fe.

Розовая окраска кристаллов фосфорсодержащего кварца, как указывалось выше, имеет радиационную природу. При γ-облучении кристаллов кварца она начинает проявляться при дозах 0.5–0.7 Мрад и достигает максимальной интенсивности при 5–6 Мрад. Дальнейшее γ-облучение кристаллов приводит вначале (доза 8–9 Мрад) к ослаблению окраски и затем (доза > 10 Мрад) – к ее исчезновению.

Термостойкость розовой окраски выращенных кристаллов кварца оказалась такой же относительно невысокой, как и природного друзовидного кварца. При выдержке в течение нескольких суток при температуре 100°C она практически не изменяется, но при 180–200°C полностью исчезает через 1.5–2 часа. Более высокотемпературный отжиг (350–450°C) обесцвечивает кристаллы практически мгновенно, а при температурах 500–550°C потеря розовой окраски сопровождается, кроме того, их помутнением, подобно тому, как это имеет место при отжиге аметиста или синтетического кварца, содержащего молекулярную воду.

Исчезнувшая после термообработки розовая окраска может быть восстановлена повторным γ-облучением либо полностью (отжиг до 350°C), либо частично (отжиг при температурах 400–450°C). Отжиг при более высоких температурах (500–550°C) разрушает фосфорные центры розовой окраски необратимо (т. е. они не могут быть восстановлены повторным γ-облучением).

Фосфорные центры розовой окраски характеризуются также относительно невысокой светостойкостью. Осветление окраски (примерно на 30–40 % от первоначальной интенсивности) заметно уже через 90 суток при выдержке кристаллов кварца на дневном свету. Подобный эффект достигается значительно быстрее (через 1.5–2 недели) при непрерывном облучении кристаллов ультрафиолетовым светом. Утраченная под воздействием света окраска полностью восстанавливается повторным γ-облучением.

Основные физические свойства выращенных кристаллов розового фосфорсодержащего кварца практически не отличаются от

свойств кристаллов природного друзовидного розового кварца. В частности, коэффициенты преломления его равны: $n_o = 1.54$, $n_e = 1.55$; двулучепреломление — 0.01. Плотность у кристаллов, имеющих базисную поверхность типа «булыжная мостовая», такая же, как у обычного монокристального кварца (2.65 г/см^3). Однако кристаллы с регенерационным или переходным типом базисной поверхности имеют несколько меньшую плотность (2.62—2.64 г/см^3). Это связано с присутствием в них вдоль границ многочисленных «паразитных» секторов роста ультрамикропор, выявляемых травлением кристаллов в растворах $NH_4F{\cdot}HF$, а также молекулярной воды, фиксируемой в ИК-спектрах кристаллов. Этим же обусловлена и более низкая (950—970 кг/мм^2) микротвердость подобных кристаллов по сравнению с относительно более «плотными» кристаллами кварца (микротвердость 1120—1200 кг/мм^2), у которых базисная поверхность характеризуется рельефом типа «булыжная мостовая».

В спектрах оптического поглощения выращенных кристаллов розового кварца, снятых на пластинах, параллельных базисному пинакоиду {0001}, в области 40 000—11 000 см$^{-1}$, наблюдается интенсивное поглощение в УФ-области (до 40 000 см$^{-1}$) и хорошо выраженная полоса вблизи 19 300 см$^{-1}$ (рис. 56). Аналогичный спектр поглощения света отмечается у кристаллов природного друзовидного розового кварца из амблигонит-турмалиновых пегматитов. Спектры поглощения в инфракрасной области (диапазон 3000—3700 см$^{-1}$) для выращенных и природных кристаллов розового фосфорсодержащего кварца характеризуются наличием широкой диффузной полосы с максимумом при 3550 см$^{-1}$ (рис. 57), обусловленной присутствием в кварце молекулярной воды. В некоторых случаях в инфракрасных спектрах выращенных кристаллов кварца в области 3600—3700 см$^{-1}$ разрешаются три узкие полосы поглощения при 3640, 3670 и 3685 см$^{-1}$, связанные с присутствием в кварце полимеризованных фтористоводородных комплексов. Более отчетливо указанные полосы поглощения проявляются в ИК-спектрах подобных кристаллов кварца, предварительно отожженных при температуре 550—600°С.

В спектрах ЭПР кристаллов выращенного розового фосфорсодержащего кварца отмечается ярко выраженная угловая зависимость. Это позволяет предположить наличие в его структуре двух центров, характеризующихся следующими значениями гамильтонианов:

1-й центр: $g_1 = 2.000$; $g_2 = 2.008$; $g_3 = 2.078$;

2-й центр: $g_1 = 2.008$; $g_2 = 2.016$; $g_3 = 2.662$.

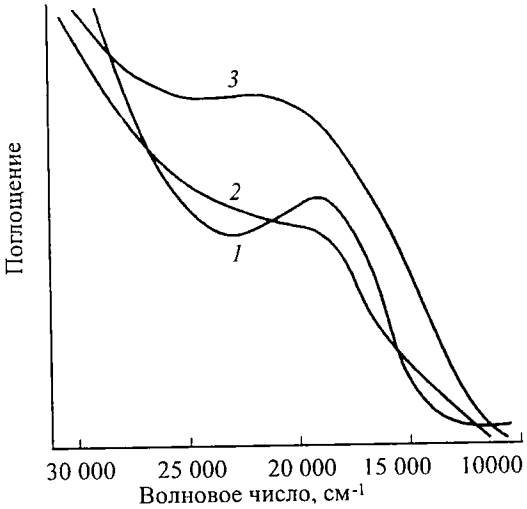


Рис. 56. Спектры оптического поглощения кристаллов розового кварца.
1 — выращенный розовый фосфорсодержащий кварц; *2* — природный (Бразилия) фосфорсодержащий кварц; *3* — природный (Бразилия) титансодержащий розовый кварц.
Пластины *ZY*-среза, толщина 2 мм, свет неполяризованный.

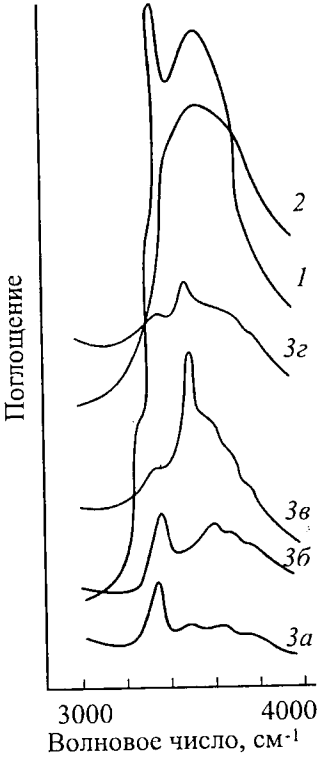


Рис. 57. ИК-спектры поглощения кристаллов розового кварца.
1 — выращенный розовый фосфорсодержащий кварц; *2* — природный (Бразилия) розовый фосфорсодержащий кварц; *3* — природный титансодержащий розовый кварц: *а* — Киргизия; *б* — Бразилия; *в* — Чехия; *г* — Мозамбик. Пластины ZY-среза, толщина 2 мм, свет неполяризованный.

Такие центры устанавливаются только в кристаллах кварца, выращенных в присутствии в растворе фосфора и приобретающих после ионизирующего облучения розовую окраску. Это позволяет считать их ответственными за проявление указанного типа окраски. Однако расшифровка этих центров требует дальнейших исследований.

Геолого-минералогические особенности проявлений друзовидного розового кварца в природе, связь его окраски с радиационными фосфорными центрами и результаты проведенных экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что для образования подобных кристаллов необходимы весьма специфические условия. Очевидно, что эти условия должны способствовать изоморфному

вхождению в структуру кварца примеси фосфора с образованием потенциальных центров розовой окраски, проявлению их под воздействием ионизирующего облучения и последующему сохранению от обратимого или необратимого разрушения.

Как подчеркивалось выше, друзовидный розовый кварц приурочен исключительно к пегматитам фосфатного типа. Однако в тех случаях, когда в таких пегматитах фосфатные минералы не сопровождаются турмалином или другими фосфорсодержащими минералами, друзовидный розовый кварц в них отсутствует. Рост кристаллов друзовидного розового кварца осуществляется в самую позднюю (низкотемпературную) стадию гидротермального этапа формирования пегматитовых тел. На это указывают как термобарометрические исследования газово-жидких включений в кристаллах розового кварца, так и теснейшая ассоциация последних с халцедоном и другими низкотемпературными минералами. Из всего этого следует, что специфика условий образования друзовидного розового кварца в природе состоит, прежде всего, в необходимости одновременного присутствия в минералообразующих растворах фосфатных и фторидных ионов и относительно невысокой температуры роста кристаллов кварца. Это убедительно подтверждается приводимыми выше экспериментальными данными по непосредственному выращиванию кристаллов фосфорсодержащего розового кварца. Вместе с этим экспериментальные исследования позволили установить, что не менее важную роль при образовании розового кварца играет и pH растворов. В частности, однозначно доказано, что при росте кристаллов из сильнощелочных растворов в присутствии фосфатных, а также одновременно фосфатных и фторидных ионов в кварце формируются только Al-щелочные центры дымчатой окраски. И лишь в близнейтральных и особенно кислых фосфатно-фторидных растворах в кварце происходит образование фосфорных центров розовой окраски. Следует подчеркнуть, что фосфатные и фторидные ионы играют при этом различную роль. Если ионы фосфора непосредственно участвуют в строении центров окраски, то фторидные ионы, хотя и не входят в состав этих центров, по своим присутствием предотвращают образование в кварце Al-щелочных центров дымчатой окраски. Причем эту роль фторидные ионы начинают активно играть только в близнейтральных и кислых растворах.

Не менее важное значение при формировании и сохранении фосфорных центров розовой окраски имеют температуры роста кристаллов и последующих воздействий на них высоких температур. Как следует из экспериментальных данных, температурная устойчивость розовой окраски, связанной с фосфорными центрами,

не превышает 200°С. Причем, если до температур 300—350°С центры розовой окраски разрушаются обратимо (т. е. могут быть полностью восстановлены повторным γ–облучением), то при более высоких температурах (400—450°С) они начинают разрушаться необратимо. В природных условиях такие явления теплового разрушения центров розовой окраски могут иметь место как во время роста кристаллов, так и при различных термометаморфических процессах. Аналогично, обратимое или необратимое разрушение центров розовой окраски может быть вызвано и передозировкой ионизирующего облучения в связи с присутствием в окружающей среде повышенных содержаний радиоактивных элементов. Кроме того, на формирование фосфорных центров розовой окраски могут оказывать существенное влияние скорости роста кристаллов, подобно тому, как это выше отмечалось для центров дымчатой и аметистовой окрасок. Однако оценить влияние этого фактора практически невозможно из–за незнания реальных скоростей роста кристаллов розового кварца в природе.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют о весьма специфических условиях, необходимых для образования кристаллов розового фосфорсодержащего кварца. Прежде всего, эта специфика состоит в том, что рост таких кристаллов может осуществляться только из кислых и близнейтральных растворов при одновременном присутствии в них фосфатных и фторидных ионов. Фосфатные ионы непосредственно участвуют в формировании центров розовой окраски, а фторидные ионы, так же как кислый и близнейтральный характер растворов, препятствуют образованию в кристаллах Al–щелочных центров дымчатой окраски. Температуры образования кристаллов и последующих термовоздействий на них не должны превышать, по крайней мере, 350°С, чтобы сохранить центры розовой окраски от необратимого разрушения, а суммарная доза ионизирующего облучения, по той же причине, не быть выше 10 Мрад. Важным фактором при формировании центров розовой окраски является также скорость роста кристаллов: она не должна превышать значений, при которых происходит инверсия захвата структурной примеси фосфора на неструктурную.

Только при соблюдении всех указанных выше условий возможно формирование в кристаллах кварца фосфорных центров розовой окраски и сохранение их в течение длительного времени. Из всех геологических объектов подобные условия, как было показано выше, реализуются только в некоторых пегматитах фосфатного типа. С этим, вероятно, и связана редкая встречаемость кристаллов розового фосфорсодержащего кварца в природе.

Галлийсодержащий кварц

Предпосылкой для введения примеси галлия в структуру кварца является нахождение галлия в одной подгруппе с алюминием. Последний, как известно [122], является одним из наиболее обычных примесных элементов в кварце. Однако содержание галлия в природном кварце чрезвычайно низкое — порядка $n \cdot 10^{-5}$ мас. % (табл. 7). Исключение составляют только аметисты, в которых оно достигает $n \cdot 10^{-3}$ мас. % (табл. 8) [122]. Это объясняется относительно большей кислотностью аметистобразующих растворов по сравнению с растворами, из которых кристаллизовались дымчатый кварц и радиационный цитрин. Действительно, попытки введения галлия в кварц при синтезе его в сильнощелочных растворах не привели к успеху [122]. В то же время при синтезе кварца в близнейтральных фторидных растворах в присутствии оксида галлия (100—150 мг/л) были получены кристаллы с содержанием галлия до первых сотых мас. %.

Выращивание галлийсодержащих кристаллов кварца проводили при температурах 240—400°С, давлениях 4—23 МПа и температурном перепаде 6—60°С на *С*-затравках в растворах 15 мас. % NH_4F.

Таблица 7
Распределение элементов-примесей в полизональном кристалле кварца из гидротермального месторождения на Алдане (мас. %)

Элемент	Зоны кристалла						
	1	2	3	4	5	6	7
Al	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{4}$
Mg	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$
Ga	Не опр.	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$
Ge	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Na	$1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$
K	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Li	$9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Зоны 1, 3, 5, 7 — цитриновые; 2, 4, 6 — дымчатые. Mn и Ti во всех зонах $<1 \cdot 10^{-4}$; Cs, Pb, Cr, P не обнаружены.

Таблица 8
Содержание элементов-примесей в аметистах из различных месторождений (мас. %)

Место взятия пробы	№ обр.	Al	Fe	Mn	Mg	Cu	Ti	Ga
Алдан	500	$2.6\cdot10^{-2}$	$4.8\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	$1.8\cdot10^{-2}$	$9\cdot10^{-5}$	$9.8\cdot10^{-3}$	$2.3\cdot10^{-4}$
Урал, Ватиха	501	$1\cdot10^{-2}$	$1.6\cdot10^{-3}$	$4.1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	$2.9\cdot10^{-3}$	$4.6\cdot10^{5}$
	502	$3.6\cdot10^{-3}$	$3.2\cdot10^{-3}$	$8.5\cdot10^{-4}$	$1.6\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-3}$	$1.6\cdot10^{-4}$
	503	$2.4\cdot10^{-3}$	$3.2\cdot10^{-3}$	$4.1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-5}$	$1.4\cdot10^{-3}$	$4.4\cdot10^{-5}$
Урал, Тальян	504	$9\cdot10^{-4}$	$1.6\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-4}$	$3.6\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-5}$	$3.4\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-5}$
	505	$2.6\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	$4.6\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$3.4\cdot10^{-3}$	$3.7\cdot10^{-5}$
Рудные горы	506	$8.3\cdot10^{-3}$	$7.8\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	$1.9\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-3}$	$2.1\cdot10^{-3}$
Сибирь, Нижняя Тунгуска	507	$2.6\cdot10^{-3}$	$5.8\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-4}$	$1.1\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-5}$	$2.3\cdot10^{-3}$	$3.7\cdot10^{-4}$
	508	$3\cdot10^{-3}$	$7.8\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	$2.6\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	$6.6\cdot10^{-3}$	$3.2\cdot10^{-5}$
Алдан, Нимгер, Урал	509	$6.5\cdot10^{-3}$	$8.9\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-5}$	$9.3\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-5}$	$1.8\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-5}$
Хасаварка	510	$7\cdot10^{-4}$	$2.8\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	$1.8\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1.4\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-5}$
	511	$1.5\cdot10^{-3}$	$4.8\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	$3.9\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$9.8\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-5}$

Конкретные условия и основные результаты наиболее представительных опытов отражены в табл. 9.

В морфологическом отношении выращенные кристаллы практически не отличаются от кристаллов, полученных в отсутствие добавки оксида галлия. Характер рельефа всех граней также сохраняется, хотя присутствие галлия в растворе практически полностью блокирует рост граней основных ромбоэдров. Гексагональная призма также не растет. Существенно уменьшаются скорости роста базисной поверхности и граней тригональных призм и тригональных дипирамид.

В выращенные кристаллы удалось ввести от 0.0112 до 0.05 мас. % Ga. На захват его оказывают влияние как количество помещаемой в автоклав добавки оксида галлия, так и температура и скорости роста кристаллов (рис. 58). На структурный характер вхождения галлия в кварц указывает, прежде всего, то, что только кристаллы, выращенные в присутствии галлия, окрашиваются под воздействием ионизирующего γ—облучения в желтовато-коричне-

Таблица 9
Условия проведения и результаты опытов по выращиванию галлийсодержащих кристаллов кварца

№ обр.	$T_н$, °С	$T_в$, °С	ΔT, °С	$Ga_р$, г/л	$Ga_к$, вес. %	$F_к$, вес. %	Окраска после γ–облучения	t, сут	h, мм	V, мм/сут
А-12/2100	280	260	20	0.06			Слабая желтовато–коричневая	31	1.4	0.045
А-12/2449	280	260	20	0.10			Бледная	31	2.0	0.064
А-17/2192	280	250	30	0.13	0.0489	0.28	Средней интенсивности	27	1.2	0.044
А-19/8647	280	250	30				Бесцветный	98	23	0.255
А-19/9931	280	250	30	0.05	0.0021	0.86	Вблизи затравки коричневая, остальная часть окрашена слабо	98	16.3	0.181
А-19/9933	280	250	30	0.13	0.0512	0.62	Окраска средней интевности	98	3.2	0.035
2055/1218	280	240	40	0.10			Окраска бледная	34	2.8	0.082
А-22/9939	280	250	30	0.05			Слабая коричнево–оранжевая	133	25.2	0.189
А-22/2192	280	250	30	0.15	0.0012	0.16	В призатравочной области густо окрашенная полоса, к поверхности интенсивность окраски уменьшается	133	23.6	0.177
А-34/9937	300	280	20	—			—	105	32.1	0.302
А-34/10336	300	280	20	0.10			Средней интенсивности	105	12.3	0.117
А-34/10329	300	280	20	0.20	0.0314	0.57	Средней интенсивности	105	6.2	0.06
А-34/10329	292	275	17	0.10			Средней интенсивности	105	8.5	0.08
А-34/10334	292	275	17	0.20			Средней интенсивности	105	5.7	0.05
А-25/9931	320	300	20	0.05			Очень бледная	63	27.8	0.44
А-30/1391	365	350	15	0.03			Очень слабая	18	11.7	0.65
А-41/10554	370	350	20	0.08	0.0067	0.30	Слабая	21	7.2	0.34

№ обр.	$T_н$, °C	$T_в$, °C	ΔT, °C	$Ga_р$, г/л	$Ga_к$, вес. %	$F_к$, вес. %	Окраска после γ–облучения	t, сут	h, мм	V, мм/сут
А-431/ 10551	370	350	20	0.08			Очень слабая	18	9.9	0.54
А-431/ 10555	370	350	20	0.15			Средней интенсивности	21	5.2	0.25
А-26	375	360	15	0.15			Слабая	16	6.1	0.38
А-45/ 2965	405	402	3	0.2[1]			Розовая	9	2.0	0.22
А-50/ 2980	355	350	5	0.99[2]			Фиолетово–коричневатая	80	18	0.19
А-37/ 921	365	355	10	0.24[3]			Фиолетово–коричневатая	16		

Примечания. $T_н$ – температура низа; $T_в$ – температура верха; $Ga_р$ – добавки Ga в раствор ([1]+0.35Fe_2O_3+1$LiNO_2$, [2]+15Fe_2O_3, [3]+20Fe_2O_3); $Ga_к$ – содержание Ga в кристалле; $F_к$ – содержание F в кристалле; t – продолжительность опыта; h – толщина наросшего слоя; V – скорость роста.

вый цвет, т. е. в данном случае имеет место образование в кварце галлиевого центра. Причем интенсивность окраски находится в прямой зависимости от содержания Ga в кварце. Это отчетливо видно на рис. 59. Структура галлиевого центра в кварце расшифрована М. И. Самойловичем.

Вместе с этим необходимо отметить, что часть галлия в кварце находится, вероятно, в составе водосодержащей неструктурной примеси, которая всегда присутствует в кристаллах, выращенных при температурах ниже 350°С.

Были также проведены опыты по выращиванию кристаллов кварца при одновременном присутствии в растворе оксидов галлия и германия, оксидов галлия и железа, а также оксидов галлия, германия и железа. Опыты проводили при температурах кристаллизации 350 и 402°С и температурных перепадах от 20 до 3°С. Скорости роста кристаллов изменялись в зависимости от условий кристаллизации от 0.14 до 0.5 мм/сут. Кристаллы, выращенные из растворов, содержащих оксиды железа и германия, после γ–облучения окрашиваются в обычный для аметиста фиолетовый цвет. Присутствие же в галлийсодержащем растворе железа придает кристаллам красновато–фиолетовый оттенок.

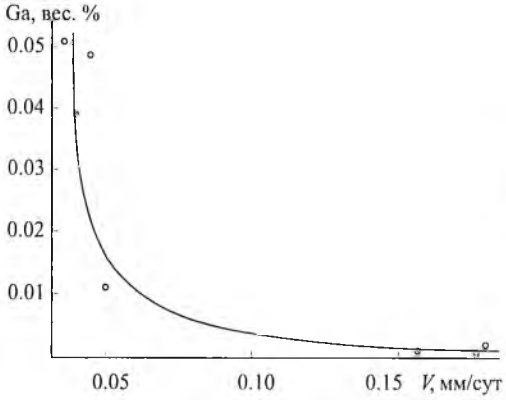


Рис. 58. Влияние скорости роста кристаллов кварца на концентрацию в них галлия.



Рис. 59.

Рис. 59. Соотношение интенсивности окраски и содержания галлия в кристалле кварца, выращенном во фторидном растворе на *c*–затравке.
1 — содержание галлия 0.4 мас. %; *2* — содержание галлия 0.006 мас. %.

Особо следует охарактеризовать ИК–спектры поглощения галлийсодержащих кристаллов кварца. Прежде всего, они отличаются от спектров других кристаллов наличием более глубокой диффузной полосы в области 3000–3600 $см^{-1}$. Максимум ее находится вблизи 3500 $см^{-1}$. Подобный характер ИК–спектров обычен для кристаллов, растущих как при очень малых (0.03–0.09 мм/сут) скоростях роста при низких (240–280°С) температурах, так и при более высоких скоростях (0.24–0.44 мм/сут) при температурах 350–400°С. В ИК–спектрах высокотемпературных кристаллов наблюдаются обычные для кварца, выращенного во фторидных растворах, четко выраженные максимумы поглощения при 3640, 3670 и 3685 $см^{-1}$.

После высокотемпературного отжига кристаллы, выращенные при температурах до 350°С, приобретают молочно–белую опалесцирующую окраску. Степень помутнения их выше, чем у кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах в отсутствии галлия. Это, с учетом резкого влияния галлия на скорости роста кристаллов, свидетельствует о том, что вхождение его в структуру кварца способствует захвату маточного раствора. И только кристаллы кварца, образовавшиеся при относительно высоких (350–400°С) температурах со скоростями роста менее 0.2–0.3 мм/сут, после отжига не мутнеют, что указывает на отсутствие в них неструктурной фазы. Содержание галлия ($n \cdot 10^{-3}$ мас. %) в таких

кристаллах полностью связывается с вхождением его в структуру кварца.

Спектры оптического поглощения галлийсодержащих кристаллов в ультрафиолетовой области характеризуются наличием полосы поглощения с максимумом 230 нм (рис. 60). Именно с ней связана желтовато-коричневая окраска кристаллов. Появление ее вызывается переходом под воздействием ионизирующего облучения иона Ga^{3+}, замещающего в дефектных тетраэдрах Si^{4+}, в Ga^{4+}.

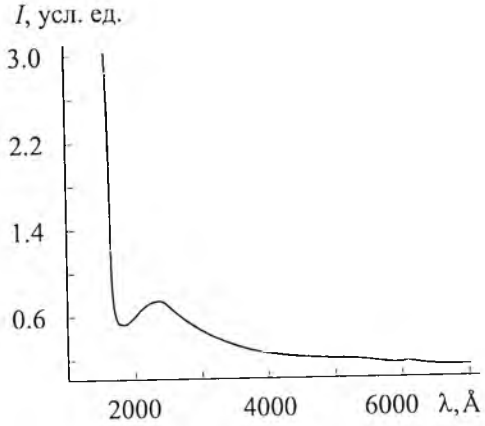


Рис. 60. Спектр оптического поглощения галлийсодержащего желто-оранжевого кварца.
Срез ZX. Толщина пластинки 2 мм, свет неполяризованный.

Радиационная окраска кристаллов, вызываемая присутствием в них галлия, обнаруживает относительно высокую устойчивость к воздействию дневного света: выдержка кристалла на свету в течение двух лет практически не изменила интенсивность его окраски. Однако отжиг радиационно-окрашенного галлийсодержащего кварца при 300°С в течение одного часа приводит к полному его обесцвечиванию.

Спектры оптического поглощения кристаллов, выращенных при одновременном присутствии смеси оксидов железа и галлия, обнаруживают полосы поглощения, характерные для кристаллов с примесью каждого из указанных элементов.

Германийсодержащий кварц

Выращивание кристаллов германийсодержащего кварца имеет важное значение как для решения вопросов геохимии германия в процессах природного минералообразования, так и получения новой разновидности кварца для использования в радиоэлектронике и оптике. Последнее связано с тем, что вхождение германия в структуру кварца, с одной стороны, повышает температуру трансформации его в высокотемпературный β-кварц (т. е. расширяет температурную область использования α-кварца как пьезоэлектрика), а с другой стороны, увеличивает показатели преломления (что важно для использования кварца в оптике).

Несмотря на общеизвестную геохимическую близость кремния и германия, в литературе приводятся весьма ограниченные сведения о распределении последнего в одном из основных кремнийсодержащих минералов — кварце [48]. Это, по-видимому, связано с низким ($n \cdot 10^{-4}$ и редко $n \cdot 10^{-3}$ вес. %) содержанием германия в природном кварце. В то же время экспериментальные данные свидетельствуют о том, что содержание германия в кварце может достигать существенно более высоких значений. Так, при температуре 700°С и давлении 70 МПа из порошкообразных смесей оксида кремния и оксида германия в присутствии небольшого количества воды были получены твердые растворы SiO_2—GeO_2 со структурой α-кварца, содержащие до 44 мас. % (31 мол. %) GeO_2 [123]. В непосредственно выращенных на затравку кристаллах кварца в сильнощелочных растворах в присутствии оксида германия при температурах 400°С и 670°С и давлении 150 МПа содержание германия, соответственно, составляло 1.37 и 22 мас. % [123]. Температура $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации кварца в первом случае повысилась на 25°С, а во втором — более чем на 150°С. Показатели преломления возросли: для n_o от 1.533 до 1.562 и для n_e от 1.544 до 1.572 соответственно. Очевидно, что выращивание высокогерманиевого кварца при указанных выше термобарических параметрах является сложной задачей даже в лабораторных условиях и едва ли достижимо для промышленного освоения в ближайшем будущем. В то же время при выращивании кристаллов кварца в присутствии оксида германия во фторидных растворах при относительно невысоких температурах (250—300°С) и давлениях (4—50 МПа) кварц захватывает примесь германия на 1—2 порядка больше, чем кварц из сильнощелочных растворов при аналогичных термобарических параметрах.

В этом отношении синтез высокогерманиевого кварца в растворах фторида аммония с использованием стандартного автоклавного оборудования при температурах 350—450°С и давлениях до 100 МПа представляется более перспективным, чем в традиционных сильнощелочных растворах. Это было подтверждено многочисленными опытами по выращиванию кристаллов кварца при температурах от 250 до 450°С и давлениях от 4 до 100 МПа. Опыты при температурах 250—320°С проводили в лабораторных автоклавах, футерованных фторопластом, а при более высоких температурах — с медной футеровкой. В опытах до 350°С использовали раствор 15 мас. % NH_4F; при более высоких температурах концентрацию фторида аммония понижали до 10 мас. %. Во всех случаях затравками служили пластинки из синтетического монокристального кварца

ZX–ориентаций. Шихтой служили обломки природного кварца, содержание GeO_2 в котором не превышало $n \cdot 10^{-4}$ мас. %. Добавку оксида германия в виде тонкого порошка (кварцевая модификация) загружали вместе с шихтовым кварцем на дно автоклава. В некоторых опытах, помимо оксида германия, добавляли в небольших количествах (10–20 г/л) соли щелочных металлов (Li_2CO_3, NaF, LiF). Другие условия проведения основных опытов и их результаты отражены в табл. 10.

Как видно, содержание германия в кварце с повышением температуры резко возрастает и достигает почти 10 мас. % при 450°C. При этом следует отметить, что количество вводимой добавки GeO_2 в этом случае было на порядок ниже, чем при выращивании кристаллов кварца при температурах 250–300°C. Прослежена отчетливая зависимость содержания германия в кварце от количества вводимой добавки, во всяком случае, до 50 г на литр залитого раствора. Вместе с этим во всем исследованном интервале термобарических параметров роста кристаллов наблюдается увеличение содержания в них германия с понижением скорости роста.

Кристаллы германийсодержащего кварца, выращенные при температурах 250–320°C даже при наименьших скоростях роста, после высокотемпературного ($T > 500$°C) отжига мутнеют. ИК-спектры таких кристаллов характеризуются наличием широкой диффузной полосы в области 3000–3600 $см^{-1}$, что указывает на наличие в них «неструктурной» примеси и, в частности, адсорбированного маточного раствора. Поэтому некоторая часть германия в таком кварце входит, вероятно, в состав «неструктурной» примеси. В то же время кварц, синтезированный при температурах 400 и 450°C, после высокотемпературного отжига остается прозрачным. Поэтому можно полагать, что весь германий в кварце находится в нем в виде структурной примеси.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные еще раз подтвердили, что для образования высокогерманиевого кварца наиболее благоприятными являются фторидные растворы. Причем кварц с содержанием германия до 10 мас. % может быть получен уже при температурах 400–450°C и давлениях порядка 100 МПа. Представляется, что с увеличением температуры роста до 500–550°C могут быть выращены кристаллы с содержанием германия до 20–25 мас. %. Подобные кристаллы, благодаря смещению точки $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации кварца на 150–180°C, могут существенно расширить температурную область использования кварца в пьезотехнике и оптике.

Таблица 10

Условия проведения и результаты опытов по выращиванию кристаллов кварца во фторидных растворах в присутствии диоксида германия

№ обр.	T_p, °С	ΔT, °С	GeO_2, г/л р–ра	$Ge_к$, вес. %	t, сут	h, мм	V, мм/сут	Характеристика кристаллов
17/9937	250	30	150	1.80	27	4.2	0.15	Наросший слой без трещин
17/9938	250	30	200	1.75	27	5.5	0.2	–‖–
19/9934	250	30	150	1.58	98	11	0.122	–‖–
19/9935	250	30	200	1.02	98	22.4	0.249	–‖–
3011/2096	250	30	50	1.78	31	5.2	0.15	–‖–
3011/2100	250	30	50	2.25	31	2.7	0.08	–‖–
3011/2108	250	30	50	1.73	31	3.9	0.12	Кристаллы протрещали по затравке, наросший слой прозрачный
3011/2108	250	30	100	2.25	31	7.4	0.22	Наросший слой прозрачный без трещин
2026/348	250	50	0.2	0.0200	21	7.2	0.38	–‖–
2026/349	250	50	0.5	0.0025	21	4.3	0.2	–‖–
2026/350	250	50	1.0	0.0433	21	5.7	0.27	–‖–
2026/354	250	50	10	0.0928	21	5.0	0.24	–‖–
2026/355	250	50	50	1.2500	21	4.5	0.21	–‖–
2026/357	250	50	200	1.5630	21	4.2	0.2	–‖–
121	400	20	20	7.31	14	77	0.55	Однородный наросший слой
122	400	30	20	3.15	14	9.8	0.70	–‖–
123	450	15	20	9.18	14	7.14	0.51,	–‖–
125	450	30	20	5.27	14	13.7	0.98	–‖–
177/010993	270	30	40	2.3	20	8.4	0.42,	–‖–
83/02123	270	25	50	3.5	17	6.29	0.37,	–‖–
163/01263	280	20	30	2.5	23	7.82	0.34	–‖–

Примечания. T_p – температура роста; GeO_2 – количество добавки GeO_2; $Ge_к$ – содержание Ge в кристалле; t – продолжительность опыта; h – толщина наросшего слоя; V – скорость роста.

Авантюриновый кварц

В природе нередко находят кристаллы кварца, содержащие тонкорассеянные включения других минералов. Такой кварц получил название авантюринового за сходство со случайно полученным в Италии в 1700 году особым сортом стекла с включением мелких золотых опилок меди (от итальянского *a ventura* — случайно) [124]. В природном авантюриновом кварце чаще других мелкие включения представлены пластинками фуксита — минерала из группы слюд. Известен также красновато-коричневатый авантюриновый кварц, содержащий блестки гематита, иголочки рутила и других минералов [42]. Образцы подобного кварца ювелирного качества в природе встречаются относительно редко и ценятся весьма высоко. Полученный в искусственных условиях авантюриновый кварц хотя и не является полным аналогом природного, однако, благодаря необычной розовой окраске и блеску, представляет несомненный интерес для ювелиров.

Для получения синтетического авантюрина в качестве включений были выбраны кристаллы меди, поскольку они, во-первых, обладают красивой окраской и блеском и, во-вторых, образуют мелкие кристаллики в гидротермальных аммонийно-фторидных растворах в условиях, при которых стабильно растут кристаллы кварца.

Исследования по получению авантюринового кварца с включениями кристаллической меди были начаты с поиска соединений меди, которые в условиях экспериментов, растворяясь в нижней, более горячей зоне автоклава, переносились бы в верхнюю его зону и кристаллизовались в виде мелких кристалликов на растущей поверхности кварца, охватывая весь его объем. Конечно, большое влияние на ювелирные качества кристаллов авантюринового кварца оказывают размер и форма минеральных включений. На это также было обращено внимание при поиске и выборе необходимых добавок соединений меди.

Выращивание кристаллов авантюринового кварца проводили при температуре 280°С, температурном перепаде 15–25°С и давлении 100 МПа. В качестве источников меди были опробованы следующие соединения: Cu, CuO, $Cu(NO_3)_2$, $Cu(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $CuCO_3$, $CuSO_4$, CuF_2 и $Cu_2C_6H_4O_7 \cdot 2.5H_2O$. Отрицательный результат был получен лишь при использовании в качестве добавки металлической меди, хотя и в этом случае в верхней зоне автоклава на его стенках и рамках выпадали кристаллики меди различной величины в зависимости от количества добавляемой меди. Однако визуально вхождение меди в наросший слой кварца обнаружено не было. И

только иногда кристаллики меди осаждались на поверхности граней выращенных кристаллов.

При использовании в качестве добавки CuO в кварце помимо металлической меди обнаруживаются кристаллики черного цвета, видимо, тенорита. Кварц при этом приобретает серый цвет с блестками.

Из других соединений меди наиболее стабильный результат с интенсивным вхождением мельчайших (доли миллиметра) кристалликов меди наблюдается при использовании добавок основного карбоната меди. Выращенные в его присутствии кристаллы кварца содержат включения меди в виде пластинок треугольной и шестиугольной форм или иголок, размер и количество которых зависят от условий опытов и вида вводимой примеси. Добавки фторида меди часто приводят к появлению игольчатых выделений медных кристалликов. При использовании лимоннокислой меди получен кварц с редкими, но крупными (до 1 мм) пластинчатыми включениями меди. На величину кристалликов меди также существенно влияет температура кристаллизации: более высокой температуре соответствуют и более крупные включения.

Количество вводимой добавки соединений меди оказывает большое влияние на качество авантюринового кварца. Так, при добавке $CuCO_3$ в количестве менее 2 г на литр раствора видимых включений в кварце не обнаружено. С увеличением количества добавки (т. е. содержания в растворе меди) концентрация медных включений вначале возрастает. При этом, однако, рельеф ростовой поверхности становится более грубым, часто с незаращенными каналами («проколами»), ориентированными вдоль оптической оси. Дальнейшее увеличение добавки $CuCO_3$ приводит к вырождению ростовой поверхности с переходом ее в скелетные формы, а при добавках $CuCO_3$ выше 20 г на литр раствора рост кристалла полностью прекращается.

Оптимальная концентрация меди в растворе, как показали эксперименты, составляет около 2.5 г/л. При выбранных термобарических параметрах количество включений меди и их размеры таковы, что в целом кристалл кварца приобретает розовый цвет с яркими (особенно при солнечном и электрическом свете) блестками.

Концентрация включений кристалликов меди в наросшем слое зависит также от температуры и температурного перепада. Вместе с этим показано, что изменение давления в интервале 5—50 МПа не оказывает существенного влияния на образование включений меди в кварце и скорость роста кристаллов. Оптимальными для выращивания кристаллов авантюринового кварца являются температуры 270—280°С, при температурном перепаде 20—25°С. Послед-

ний, как известно, оказывает существенное влияние на скорость роста кристаллов кварца и их качество. Концентрация включений металлической меди, в свою очередь, очень сильно зависит от скорости роста кварца и резко возрастает при снижении температурного перепада. Кристаллы, выращенные со скоростями 0.05—0.07 мм/сут, буквально переполнены включениями меди. При этом поверхность кристаллов кварца, как правило, полностью вырождается.

Существенным недостатком получаемых кристаллов авантюринового кварца является то, что наибольшая концентрация медных включений находится в призатравочной области кристаллов и резко снижается к их поверхности. Для избавления от указанного недостатка добавки соединений меди помещали в частично перфорированные фторопластовые ампулы. Количество отверстий в ампулах варьировали от 2 до 4, а диаметр их составлял от 1 до 2 мм. Изменяли и количество помещаемых в ампулу соединений меди. Это приводило к значительно большей концентрации включений меди в кристаллах кварца и более равномерному их распределению. При больших навесках хорошо растворимых соединений меди, например $Cu(NO_3)_2$ и высокой степени открытости ампул были получены скелетные формы роста кварца, обусловленные экранировкой кристалликами меди части поверхности затравки.

Было также замечено, что в зависимости от видов помещаемых в ампулы добавок требуются разные их количества и степень открытости ампулы. Однако детальное рассмотрение и решение этих вопросов требуют проведения дополнительных исследований.

УДК 548.5+549.1

Глава 5
ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ РОСТА КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер

Силификация и рост кристаллов кварца

В работах Н. В. Белова неоднократно высказывалась мысль о том, что основной «динамической» формой существования двуокиси кремния в растворе (а возможно, и в расплаве) является не тетраэдрический ион $[SiO_4]^{4-}$ или комплекс $Si(OH)_4$, а нейтральная молекула SiO_2. В соответствии с этим представлением образование столь характерных для кристаллических структур силикатов кремнекислородных тетраэдров происходит непосредственно на поверхности растущего кристалла из двух кислородов, принадлежащих твердой фазе, и двух других, принадлежащих присоединяющейся молекуле SiO_2 (процесс силификации). В частности, формирование с помощью такого механизма трехмерного кремнекислородного каркаса предполагает существование на поверхности твердой фазы подходящих «посадочных площадок» в виде двух атомов кислорода, принадлежащих двум различным тетраэдрам кристаллической структуры, отстоящих друг от друга на расстоянии, равном длине ребра кислородного тетраэдра.

Исследования морфологии и кинетики роста различных граней кристаллов кварца, получаемых гидротермальным методом, позволяют выделить следующие основные особенности роста:

1. Поверхности пинакоида {0001} и близкие к ним направления нарастают в основном путем нормального отложения вещества с формированием характерного ячеистого рельефа (поверхность типа «булыжная мостовая»). Тангенциальный рост на поверхности пинакоида наблюдается лишь при наличии в кристалле ростовых дислокаций с винтовым компонентом вектора Бюргерса.

2. Грани положительной и отрицательной тригональных призм, которым на поверхностях скоростей роста соответствуют седловые точки, очевидно, так же, как и пинакоид, нарастают по нормальному механизму, хотя взаимосвязь рельефа с механизмом отложения вещества в этом случае более сложная.

3. Грани гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ — типично сингулярные поверхности — практически не нарастают в нормальном направлении. Отсюда невозможность выращивания крупных кристаллов

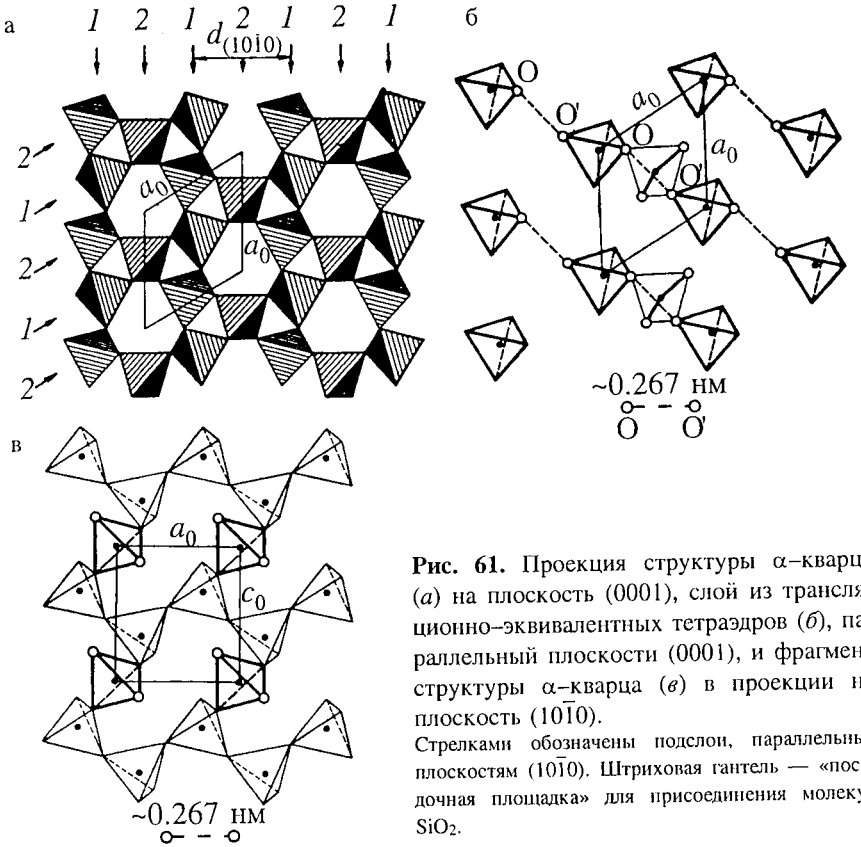


Рис. 61. Проекция структуры α–кварца (*а*) на плоскость (0001), слой из трансляционно–эквивалентных тетраэдров (*б*), параллельный плоскости (0001), и фрагмент структуры α–кварца (*в*) в проекции на плоскость $(10\bar{1}0)$.

Стрелками обозначены подслои, параллельные плоскостям $(10\bar{1}0)$. Штриховая гантель — «посадочная площадка» для присоединения молекул SiO_2.

кварца на точечных затравках и необходимость использования затравок в виде пластин или стержней. Морфологические данные показывают, что отложение вещества на гранях $\{10\bar{1}0\}$ происходит только в тангенциальных направлениях.

4. Механизм нарастания граней основных ромбоэдров пока достоверно не установлен. Близкие к нулю скорости роста, характерные для этих граней при низких пересыщениях, позволяют отнести их, подобно граням гексагональной призмы, к сингулярному типу.

Непосредственное рассмотрение модели кристаллической структуры α–кварца (рис. 61) показывает, что основные особенности кинетики роста монокристаллов этого минерала легко объяснить с позиций предложенного механизма силификации.

Кристаллическую структуру кварца можно разделить параллельно плоскости (0001) на идентичные слои, составленные из трансляционно–эквивалентных кремнекислородных тетраэдров,

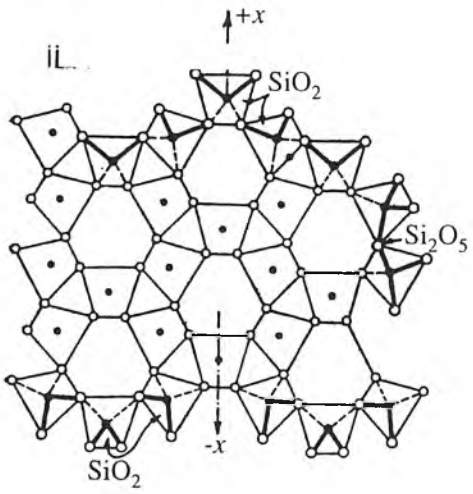


Рис. 62. Проекция структуры α–кварца на плоскость (0001). Схема присоединения молекул SiO_2, в направлениях $+x$ и $-x$.

расположенных в узлах правильной гексагональной сетки. На период повторяемости вдоль оси L_3 приходится три таких слоя, связанных между собой поворотом на 120° и переносом вдоль оси на треть трансляции (ось 3_1 или 3_2). В каждом слое тетраэдры расположены так, что пара противолежащих ребер каждого тетраэдра почти параллельна плоскости (0001) (угол наклона составляет ~ 12° для α–кварца и 0° для β–кварца). При этом атомы кислорода, образуя верхние ребра тетраэдров одного слоя, одновременно, но уже в другой комбинации образуют нижние ребра тетраэдров вышележащего слоя. Поэтому на поверхности пинакоида всегда существуют «благоприятные» условия для присоединения молекул SiO_2 и построения кристалла по нормальному механизму. На рис. 61, *б* показаны две присоединяющиеся молекулы (штриховая гантель изображает посадочную площадку).

Аналогичным образом присоединением одиночных молекул SiO_2 можно «строить» структуру кварца в направлениях $+x$ и $-x$. В этих случаях отложение вещества происходит в два этапа. Как видно из рис. 62, два из трех тетраэдров присоединяются к боковым ребрам, а один — к торцовому (по отношению к рассматриваемой оси x) ребру.

При этом в направлении $-x$ ориентированы молекулы SiO_2, которым в структуре соответствуют две более длинные Si—O связи, а в направлении $+x$ молекулы с более короткими связями. Если предположить, что в растворе имеются три сорта молекул SiO_2: в основном (О) — с более короткими связями Si—O, промежуточном (П) — с одной более короткой и одной более длинной связью и в возбужденном (В) — с обеими длинными связями — состояниях и что относительное содержание n каждого сорта молекул в растворе подчиняется неравенству $n_О > n_П > n_В$ (такое предположение является, очевидно, наиболее естественным), то становится понятным

не только относительно большая скорость нарастания граней тригональных призм, но и тот экспериментальный факт, что скорость роста положительной тригональной призмы в несколько раз превосходит скорость роста отрицательной.

Совершенно иная картина наблюдается на гранях гексагональной призмы. Параллельно плоскости (1010) период идентичности структуры можно разделить на два подслоя (рис. 62): один более плотный, состоящий из полярных цепочек тетраэдров, вытянутых вдоль оси L_2, и другой — из одиночных тетраэдров, соединяющих подобные цепи между собой. На рис. 62 хорошо видно, что после формирования одиночных тетраэдров дальнейшее присоединение молекул SiO_2, в соответствии с обсуждаемым механизмом силификации, невозможно из-за отсутствия подходящих «посадочных площадок». Внешние свободные атомы кислорода, принадлежащие разным тетраэдрам (обозначены на рисунках незалитыми кружками), разнесены на расстояния, значительно превосходящие 0.267 нм — длину ребра кремнекислородного тетраэдра (в нижней части рис. 61 в соответствующем масштабе изображено ребро кремнекислородного тетраэдра в виде гантели). Поэтому грани гексагональной призмы не могут нарастать с помощью нормального механизма. Отложение вещества на этих гранях, вероятно, происходит лишь в торцах ступеней, поскольку торцам соответствуют самые различные направления кристаллической структуры, в том числе и эффективно нарастающие поверхности пинакоида.

Сходная, хотя и менее четко выраженная ситуация имеет место на гранях основных ромбоэдров. Здесь также расстояние между свободными атомами кислорода значительно превышает длину ребра тетраэдра, что делает невозможным прямое присоединение одиночных молекул SiO_2 к кристаллической структуре. Можно предполагать, что нарастание по этим граням, так же как и по граням гексагональной призмы, в основном происходит с помощью тангенциального механизма.

Анализ особенностей полярной диаграммы скоростей роста кристаллов синтетического кварца

Определенные выводы в отношении возможного механизма роста кристаллов кварца на затравочных пластинах различных ориентаций могут быть сделаны на основе анализа геометрии поверхности скоростей роста этих кристаллов. Для построения этой поверхности при фиксированных условиях синтеза производилось наращивание кварца на пластинах различной ориентации. Использовались «всера» затравок, вырезанных с угловым интервалом ~10° в трех

важнейших кристаллографических зонах кристалла с осями x, y и z.

Значения нормальных скоростей роста, замеренные непосредственно по толщине наросшего слоя, использовались для построения сечений полярной диаграммы. Поскольку кварц лишен центра инверсии, а кристаллографическая ось y не является осью симметрии, противолежащие плоскости каждой затравочной пластины из y–веера физически различны. Следовательно, они должны нарастать с разными скоростями. Аналогичное замечание относится и к пластинам z–веера, поскольку ось z (L_3) не является осью симметрии четного порядка.

Для измерения скоростей роста в указанных направлениях использовался следующий прием. В процессе проведения цикла выращивания дважды резко изменялся перепад температур между камерами роста и растворения. При этом, естественно, изменялась скорость роста и, как следствие, концентрация примеси алюминия в кристалле. При последующем γ–облучении в таких кристаллах отчетливо выявляются две резкие зоны изменения интенсивности дымчатой окраски, соответствующие моментам изменения режимов выращивания. Нормальная скорость вычислялась путем деления толщины наросшей зоны на соответствующее время кристаллизации. Толщина зоны измерялась под микроскопом в полированных пластинах x–, y– и z–срезов для кристаллов, выращенных на затравках x, y– и z–веров соответственно. Сечения поверхности скоростей роста, построенные по измеренным значениям скоростей, представлены на рис. 63.

Приведенные сечения дают, конечно, лишь приближенное представление о форме поверхности скоростей. Это связано, во–первых, с относительно малой плотностью экспериментальных точек (примерно через 10°, а иногда и через 20°). Во–вторых, для многих направлений, особенно для направлений быстрого роста, невозможно отмерить истинную скорость, поскольку фронт кристаллизации состоит из участков различных граней сложных символов. Во всех таких случаях фиксировалась средняя скорость перемещения фронта кристаллизации.

Анализ сечений полярной диаграммы позволяет выделить четыре типа направлений, которым соответствуют различные типы рельефа фронта роста и, возможно, различные механизмы нарастания кристалла.

1. Сингулярные минимумы. Им соответствуют грани с характерными признаками слоистой кристаллизации и конусовидными холмиками–акцессориями роста, а именно: грани m, R и r. Несмотря на указанные морфологические признаки, представляется сомни-

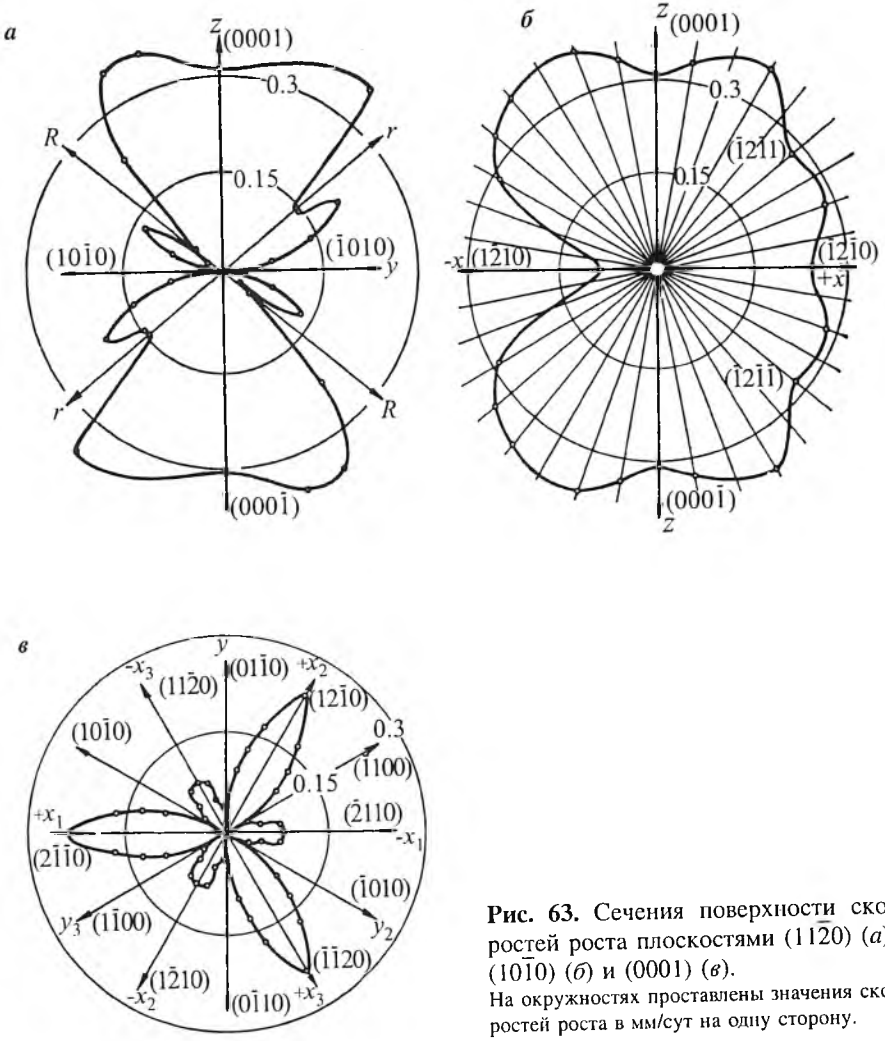


Рис. 63. Сечения поверхности скоростей роста плоскостями (11$\bar{2}$0) (*а*), (10$\bar{1}$0) (*б*) и (0001) (*в*).
На окружностях проставлены значения скоростей роста в мм/сут на одну сторону.

тельным, чтобы дислокационный механизм играл существенную роль в стимулировании процесса отложений вещества по этим граням. Как показывают данные рентгеновской топографии, для пирамид роста (R) и (r) характерна относительно высокая плотность ростовых дислокаций (10^3—10^4), ориентированных почти нормально к поверхности роста, причем часть дислокаций имеет винтовой компонент. На поверхности этих граней обычно присутствует лишь небольшое число холмиков роста. Что же касается нарастания грани R, то для нее, как известно, основным стимулятором роста

являются двойниковые акцессории (рост во входящих углах по границам дофинейских двойников).

2. Мелкие, несингулярные минимумы. Типичным примером является поверхность пинакоида. Еще в ранних опытах по выращиванию кварца было обнаружено, что небольшие отклонения (до 10—20°, в зависимости от направления перекоса) поверхности затравки от плоскости пинакоида существенно не изменяют ни морфологии поверхности грани, ни ее скорости роста. Нами были поставлены специальные опыты по наращиванию кварца на затравках пинакоида и на пластинах, отклоненных (в направлениях осей x и y) на углы 2, 3, 4 и 5°. Было установлено, что скорости роста в этих направлениях практически совпадают со скоростью роста пинакоида (измерения толщины наросшего слоя производились под микроскопом).

Таким образом, было показано, что полярная диаграмма в близкой окрестности направления |0001| представлена участком сферы (т. е. участком поверхности с положительной кривизной), расположенной внутри «мелкого» несингулярного минимума. Такое локальное строение полярной диаграммы объясняет следующие особенности роста базисной поверхности:

а) образование куполовидных акцессорий, формирующих поверхность типа «булыжная мостовая». Такой рельеф является проявлением неустойчивости на поверхности базиса. Если же в кристалле имеются дислокации с винтовым компонентом, ориентированные нормально к поверхности базиса, то на фоне этого рельефа формируются конусовидные акцессории с активными вершинами. При достаточной плотности дислокаций и длительном периоде роста такие акцессории сплошь покрывают базисную поверхность. Можно отметить, что даже на этих акцессориях (особенно на их периферических участках) часто хорошо заметно образование неустойчивостей;

б) образование специфических «бортиков» по ребрам поверхности базиса там, где она пересекается с гранями основных ромбоэдров положительной тригональной дипирамиды или тригональных призм. Действительно, при «конкуренции» различных направлений на границах с перечисленными, относительно медленно растущими гранями, устойчивыми должны быть поверхности, которым на полярной диаграмме соответствуют минимумы, т. е. поверхности, немного отклоняющиеся от плоскости базиса.

3. Седловые точки. К ним относятся: положительная и отрицательная — тригональные призмы и положительная тригональная дипирамида. Как видно на рис. 63, *а* и *б*, призмам $+x$ и $-x$ в сечении xz соответствуют мелкие несингулярные минимумы (аналогич-

по минимуму, характерному для плоскости базиса). В то же время в сечении xy этим направлениям соответствуют ярко выраженные максимумы. Аналогичная ситуация, очевидно, имеет место и для граней дипирамиды, поскольку в отстоящих от плоскости xz на 30° по азимуту сечениях yz располагаются два глубоких сингулярных минимума, соответствующих граням основных ромбоэдров. Седловой характер указанных точек определяет своеобразное поведение этих поверхностей в процессе кристаллизации. Если выращивание проводится на затравочной пластине, параллельной какой–либо плоскости y–зоны, то поверхности перечисленных граней обязательно появляются на кристалле и формируют собственные пирамиды роста. Следует, конечно, помнить, что по мере увеличения размера кристалла упомянутые грани будут постепенно вытесняться медленно растущими сингулярными гранями m, R и r.

Если же затравочная пластина ориентирована параллельно оси z, то поверхности тригональных призм (поскольку им соответствуют направления максимальных — в этом сечении — скоростей) вовсе не появляются на растущем кристалле, исключая, конечно, случай, когда используется затравка среза $-x$.

4. Направления максимальных скоростей роста, т. е. участки поверхности диаграммы с положительной кривизной. В этих направлениях происходит бурный рост, который в практике выращивания кристаллов принято называть регенерацией. Фронт роста при этом обычно представляет многоглавую или ребристую поверхность, составленную участками граней сложных индексов. Формирующийся кристалл состоит из мозаики различных пирамид роста, что особенно хорошо выявляется по неоднородности распределения дымчатой окраски в облученных образцах. Аналогичная секториальность «второго порядка» проявляется иногда и в пирамидах роста поверхностей третьего типа. Так, например, в γ–облученных z–пластинах, вырезанных из пирамид $<+x>$, наблюдается характерная полосчатость, параллельная одной (или обеим) граничащим плоскостям гексагональной призмы. Аналогичная картина (но уже в рентгеновском контрасте) наблюдается на рентгеновских топограммах таких пластин (см. гл. 7). Происхождение этой полосчатости впервые было объяснено А. А. Штернбергом в 1958 г. В процессе развития неустойчивости на поверхности $+x$ образуются ступеньки почти нерастущих граней $-m$. При нормальном продвижении основной поверхности эти ступени перемещаются лишь в тангенциальном направлении, так что на поверхности кристалла все время присутствует входящий угол. Преимущественный захват центров окраски в этих направлениях формирует «паразитные» пирамидки

роста n, вытянутые вдоль оси x, имитирующие своеобразную зональность кристалла.

Необходимо отметить, что сложное и изменяющееся во времени строение рельефа поверхности приводит к периодическому искривлению ростовых дислокаций в $<+x>$. По мере перемещения фронта роста дислокации пересекают различно ориентированные участки поверхности и, стремясь сохранить нормальное к ним положение, меняют свое направление. Именно с этим обстоятельством, а не с изменением условий роста связаны особенности поведения дислокаций в пирамиде $<+x>$.

Особенности дислокационного строения механизмов роста граней пинакоида и гексагональной призмы

Как будет подробно рассмотрено в гл. 7, для поверхности пинакоида в условиях однородного роста, т. е. при отсутствии признаков вырождения с формированием многоглавой поверхности и, как следствие, дефектного («прокольного») строения кристаллов, характерно полицентрическое, ячеистое строение с двумя основными типами рельефа:

а) поверхность типа «булыжная мостовая», образованная округлыми акцессориями без точечных вершин;

б) поверхность, построенная конусообразными концентрическими слоистыми акцессориями с точечными вершинами.

Иногда наблюдаются различные комбинации этих двух типов рельефа. Помимо указанных форм, для кристаллов, выращенных при высоких пересыщениях, наряду с обычными концентрически слоистыми акцессориями отмечено образование акцессорий с макроспиральным строением.

Ростовые дислокации в синтетических кристаллах кварца были впервые обнаружены и исследованы методами избирательного травления, термического декорирования, а также при оценке оптической однородности выращенного материала по теневым проекциям. Было установлено, что ростовые дислокации ориентированы почти нормально к поверхности роста. В пирамиде $<c>$ они образуют расходящиеся в пределах до 25° пучки. Плотность дислокаций относительно невелика и составляет в среднем $(10^2 - 10^3)/см^2$. Основная масса ростовых дислокации берет начало на поверхностных дефектах затравки, а также наследуется от дислокаций, содержащихся в ней. Часть дислокационных пучков зарождается на посторонних включениях, захваченных кристаллом в процессе роста.

Проведенные в дальнейшем рентгенотопографические исследования синтетического кварца подтвердили дислокационную приро-

ду линейных ростовых дефектов и позволили определить характер векторов Бюргерса. Большинство дислокаций в <c> оказалось краевого типа ($b = a$), лишь около 15 % дислокаций имели винтовой компонент и не погасали в отражении (0003). Отмечалась также приуроченность дислокаций к границам ячеистого рельефа. Представляло несомненный интерес использовать метод рентгеновской топографии для того чтобы определить, влияют ли дислокации на механизм роста поверхности базиса и существует ли какая-нибудь связь между рельефом и дислокационным строением кристалла. С учетом морфологических исследований были проведены опыты по синтезу кристаллов различной степени совершенства и подготовлены препараты для рентгенотопографических съемок.

Ранее было показано, что использование бездислокационных затравочных пластин и специальных технологических приемов выращивания обеспечивает получение крупных практически бездислокационных пирамид <c>. При этом было замечено, что рельеф типа «булыжная мостовая» возникает обычно на c-грани бездислокационных кристаллов, в то время как базисная поверхность кристаллов с дислокациями покрывается акцессориями с точечными вершинами. Тот факт, что скорость роста поверхности базиса бездислокационных кристаллов по порядку величины равна скорости роста этой поверхности для кристаллов, содержащих дислокации, свидетельствует об ином, недислокационном, механизме нарастания пинакоида. Можно присоединиться к мнению К. Джексона, который полагает, что на пинакоидальной поверхности кварца имеет место нормальное отложение вещества (с образованием характерного для неустойчивого фронта роста ячеистого рельефа), типичное для шероховатых граней. Подтверждение упомянутой точки зрения найдено при анализе морфологических деталей поверхности пинакоида бездислокационных кристаллов кварца. Для таких кристаллов характерно несколько порядков ячеистой структуры; поверхность каждой ячейки сложена более мелкими ячейками, на которых, в свою очередь, иногда удается рассмотреть еще более мелкую ячеистую структуру (рис. 64). Очевидно, именно так должны проявляться неустойчивости, возникающие на протяжении всего времени роста кристалла.

Поскольку поверхность пинакоида бездислокационных кристаллов покрыта округлыми бугорками без точечных вершин, нельзя согласиться с заключением Мак-Ларена и др. [125] о том, что наличие дислокаций существенно для формирования ячеистой поверхности (через скопление примесей на дислокациях и «торможение» граничных участков). Не дислокации формируют границы между ячейками, а эти границы являются местами «стока» дисло-

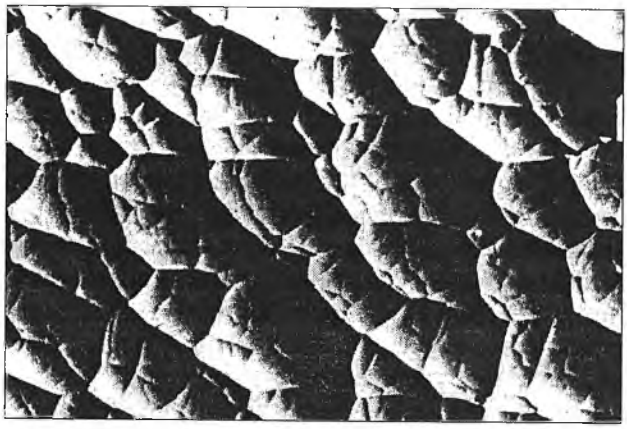


Рис. 64. Морфологические особенности поверхности пинакоида с рельефом типа «булыжная мостовая».

каций, если они имеются в кристалле. Нетрудно понять, почему так происходит. Условие минимальности энергии заставляет дислокацию, во-первых, оставаться прямолинейной, а во-вторых, располагаться нормально к поверхности роста. Поскольку по мере роста кристалла рельеф c-грани непрерывно трансформируется, дислокации неизбежно должны попадать на границы между ячейками. После этого дислокация может: 1) сохранить прежнюю ориентацию; 2) преломиться и стать нормальной к поверхности соседней ячейки; 3) занять компромиссное промежуточное положение. Рентгеновские топограммы показывают, что в большинстве случаев имеет место третий вариант, хотя изредка наблюдаются и отчетливые преломления дислокаций. На границах ячеек дислокации образуют скопления — «жгуты». На топограммах такие скопления представлены темными участками (рис. 65). Именно такие дислокационные «жгуты» формируют так называемые V-образные оптические неоднородности, выявляемые в кристаллах синтетического пьезокварца методом малой точки.

Некоторые морфологические признаки: наличие точечной вершины; концентрически слоистое строение с характерными волнами плотности; обязательное образование ямки на вершине при избирательном травлении — указывают на существование дислокаций в ядре акцессорий второго типа. Результаты рентгенотопографических исследований специально подобранных и препарированных кристаллов свидетельствуют о том, что в вершине каждой конусовидной акцессории выходит дислокация смешанного типа с вектором Бюргерса преимущественно $b = a + c$. На рис. 66 представлены топограммы x-среза препарата в рефлексах $(10\bar{1}1)$ и (0003), приготовленного из кристалла, выращенного при больших пересыщени-

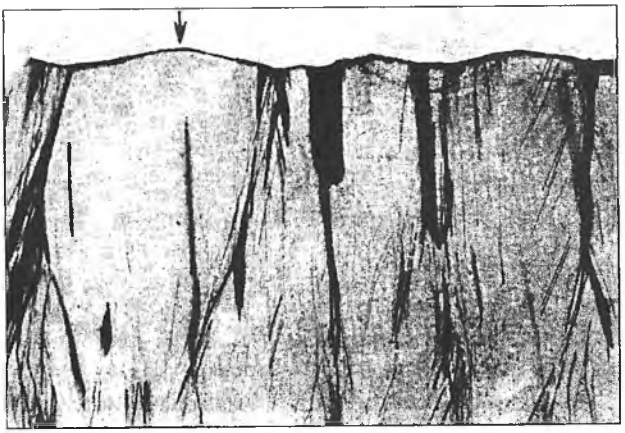


Рис. 65. Рентгеновские топограммы *x*–среза из кристалла с макроспиральной акцессорией роста (указана стрелкой). Рефлекс 10$\bar{1}$1.

ях в условиях нестабильного температурного режима (с чем и связана резкая зонарность пластины). Для поверхности пинакоида характерно наличие ячеистого рельефа, на фоне которого развиваются конусовидные акцессории роста. Избирательное травление обнаруживает выходы дислокаций, причем ямки травления образуются в вершине каждой конусовидной акцессории.

Иной результат был получен при исследовании макроспиральных акцессорий: дислокаций в их центральной части обнаружено не было. Действительно, в вершинах макроспиральных холмиков отсутствуют какие–либо особые точки, в которых могла бы выходить дислокация, тогда как в конусообразных акцессориях такой точкой является вершина конуса. Макроспиральные холмики возникают, по–видимому, в результате проявления неустойчивости фронта роста, при повышенных пересыщениях. Возможная модель возникновения подобных образований была предложена в свое время В. Лангом.

Таким образом, на поверхности пинакоида кристаллов синтетического кварца в одних и тех же условиях проявляются два различных механизма роста. При отсутствии дислокаций наблюдается нормальное отложение вещества с образованием характерной ячеистой структуры. Если же в кристалле имеются винтовые дислокации, кристаллизация происходит в основном по спирально–слоистому механизму. Зачастую оба механизма действуют одновременно: часть поверхности формируется по нормальному механизму, а часть — по дислокационному. Необходимо подчеркнуть, что в описанных условиях дислокационный механизм не дает существенного выигрыша в скорости роста при одних и тех же пересыщениях. Из сказанного также следует, что отсутствие конусообразных акцессо-

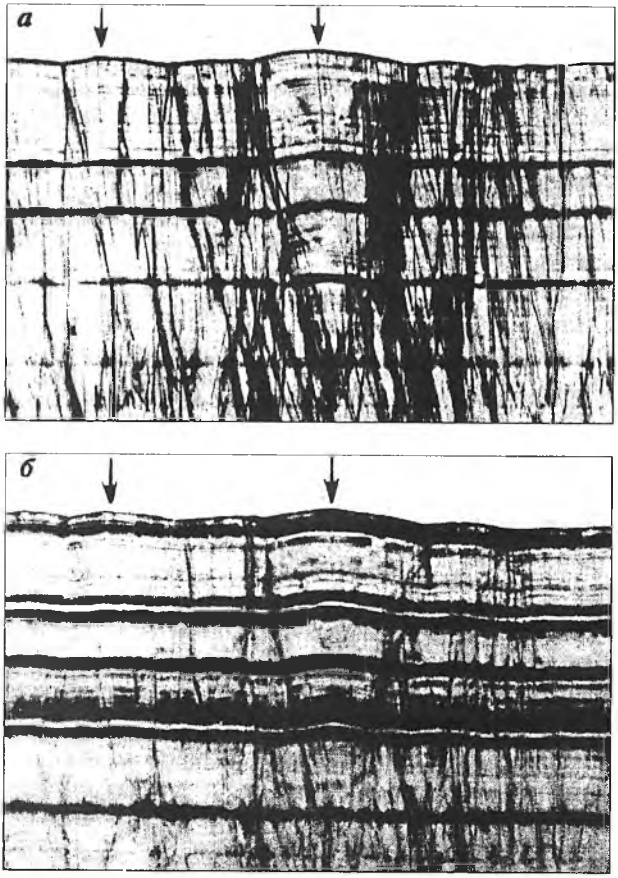


Рис. 66. Рентгеновские топограммы x–среза базисного кристалла, приготовленного таким образом, что точечные вершины ряда акцессорий выходят в торец пластины (указаны стрелками):
а —рефлекс $10\bar{1}1$; *б* — рефлекс 0003.

рий роста с активной вершиной является необходимым (но не достаточным) морфологическим критерием бездислокационного строения пирамиды роста базиса.

Нормальное отложение вещества, очевидно, также происходит и при нарастании граней тригональной призмы. В рельефе этих граней обычно отсутствуют акцессории роста с активными вершинами. Пирамида $<+x>$ так же, как и пирамида пинакоида, может быть бездислокационной, однако и для этой грани сохраняются практически постоянными скорости роста как для дислокационных, так и для бездислокационных x–кристаллов. Не выявлено су-

щественных различий и в строении макрорельефа поверхности $+x$ таких кристаллов. Наблюдаемое в пирамиде $<+x>$ периодическое изменение ориентировки ростовых дислокаций обусловлено трансформацией макрорельефа плоскости в процессе роста.

Уже первые опыты по выращиванию кристаллов синтетического кварца показали, что они практически не нарастают по граням гексагональной призмы. Именно этим обстоятельством определяется необходимость использования протяженных перпендикулярно к оси z затравок для получения крупных кристаллов. Исследование морфологии граней m показало, что на этих гранях возможно только тангенциальное m–отложение вещества. Поэтому для нормального продвижения грани необходимы источники слоев. Такими источниками слоев могут быть винтовые дислокации, двойники и некоторые другие дефекты.

Действительной основной причиной разрастания природных кристаллов кварца в ширину, с нашей точки зрения, является наличие входящих углов в основании кристалла, поскольку масса кристаллов кварца в природе растет в прикрепленном положении. В случае регенерации сколовшихся кристаллов и так называемого «свободного роста» сколь–нибудь заметного утолщения кристаллов обычно не наблюдается. Причем эффективно «работают» любые входящие углы, т. е. такие, которые образованы гранью m и прилегающими кристаллами кварца или другими минералами. Действенность такого механизма доказана на синтетическом кварце: входящие углы, образованные кристаллом и другим кристаллом кварца в случайном положении, а также металлом (стенкой автоклава, крепежной рамкой или экраном), эффективно стимулируют зарождение слоев по граням m и по медленно нарастающим граням R. Роль входящих углов в стимулировании роста граней m хорошо иллюстрируется формой японских двойников, как на это впервые указал А. А. Штернберг (частное сообщение).

В заключение этого раздела приведем топограмму краевой части кристалла, на которой можно видеть формирование узкой, но вполне реальной пирамиды $<m>$. Оценка скорости роста грани m по толщине наросшего слоя составляет ~ 0.002 мм/сут. Виден также поворот ростовых дислокаций из пирамиды $<R>$ в пирамиду $<m>$. Обращает на себя внимание высокая степень дефектности материала пирамиды роста гексагональной призмы (рис. 67).

В процессе изучения внутренней морфологии синтетического кварца методами травления и термодекорирования в различных пирамидах роста кристаллов были обнаружены линейные дефекты, во многом сходные с так называемыми «голубыми лучами», встречающимися довольно часто в кристаллах горного хрусталя. В даль-

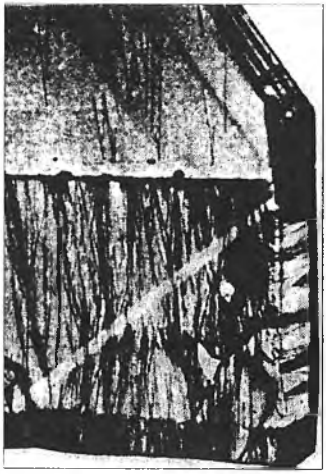


Рис. 67. Рентгеновская топограмма.
Рефлекс $10\bar{1}1$ (ув. 4).

нейшем были выяснены условия образования подобных дефектов в синтетических кристаллах и поставлены специальные ростовые опыты с целью воспроизведения линейных дефектов в контролируемых условиях. На основании полученных данных задолго до применения рентгенотопографических методов выявления структурных несовершенств синтетического кварца был сделан вывод о дислокационной природе линейных дефектов в синтетических и природных кварцах, подтвержденный в дальнейшем результатами систематических рентгеноскопических определений.

В процессе гидротермальной перекристаллизации в синтетический кварц входит неструктурная примесь, коэффициент захвата которой возрастает с увеличением скорости роста. Частицы этой примеси при относительно низких скоростях роста, незначительно превышающих значение пороговой скорости захвата, селективно адсорбируются гранями, закрепляясь только в определенных «активных» точках растущей поверхности. Если такие активные центры будут представлены точками выхода дислокаций или каких-либо других дефектов на поверхности грани, то при некоторых значениях скорости роста коэффициента диффузии и концентрации примеси в растворе адсорбированные частицы примеси, зарастая, дадут цепочки включений, ориентированные вдоль линии дефекта. В случае превышения оптимального значения скорости роста или увеличения концентрации примеси в растворе последняя адсорбируется на всей поверхности грани, образуя в наросшем материале сплошные зоны, маскирующие тонкую дефектную структуру. Поскольку пороговые скорости, при которых начинается захват неструктурной примеси, варьируют для различных кристаллографических поверхностей, в каждом отдельном цикле кристаллизации удается декорировать ростовые дислокации в какой-нибудь одной пирамиде роста.

С этой целью в процессе синтеза целесообразно было выдерживать следующий температурный режим: температура в камере кристаллизации поддерживается строго постоянной на протяжении всего цикла: температурный перепад между зонами роста и раство-

рения (за счет изменения температуры в зоне растворения) периодически, через каждые 10—15 сут, увеличивается (или понижается) на 2—3°С. Это позволяет получить кристалл, состоящий из нескольких слоев, различающихся скоростями выращивания. Изменение концентрации примеси в этих слоях даст возможность выбрать для исследования препараты из тех областей кристалла, где достигается максимальный контраст декорирования дислокаций в различных пирамидах роста, которые после термообработки полированных пластин толщиной от 0.1 до 0.2 мм обнаруживаются под микроскопом в определенном свете при относительно малых увеличениях. Оптическими исследованиями установлено, что визуализация дислокаций обусловлена светорассеянием на многочисленных закономерно ориентированных микроскопических трещинах, возникающих в местах локализации неструктурной примеси. Контраст изображения отдельной дислокации зависит от количества, размеров и ориентации микротрещин, располагающихся вдоль линии ее следования. Обычно трещины ориентируются параллельно плоскостям основных ромбоэдров, базиса, дипирамид и призм. Трещины, параллельные базисной плоскости, имеют довольно крупные размеры (до 1 мм) и поэтому дают «размытые» изображения дислокационных линий. Наиболее четкие изображения отмечаются в случае декорирования дислокаций несколькими разноориентированными колониями микротрещин. По всей вероятности, контраст декорирования увеличивается и за счет сферических пор диаметром в несколько десятков нм, обнаруживаемых под электронным микроскопом в отожженом кварце с включением неструктурной примеси Al.

В результате исследования ростовых дислокаций в синтетическом кварце методом термодекорирования были выявлены механизмы формирования однородных бездислокационных областей в природных кварцевых кристаллах. В частности, было показано, что дислокации наследуются из затравок, изменяя свое положение в наросшем слое в соответствии с принципом создания минимума свободной энергии, ориентируясь по направлениям, близким к нормам и поверхности растущей грани. Значительное их количество зарождалось также над поверхностью макроскопических примесных сегрегатов, оседающих на поверхности граней растущих кристаллов, а также в местах зарастания капиллярных и щелевидных каналов и трещин, вероятно, за счет некогерентного срастания встречных тангенциально распространяющихся микроскопических слоев, перекрывающих полости и включения посторонних твердых фаз. На основе этих наблюдений были разработаны и внедрены в промышленную практику технологические приемы получения без-

дислокационного оптического кварца, а также произведена целенаправленная подготовка кристаллов и препаратов для рентгенотопографических исследований. Это позволило экспериментально установить наличие ростовых дислокаций в концентрации от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^6/см^2$, которые не оказывают влияния на линейную скорость роста граней базиса и ромбоэдров, а в свою очередь увеличение скоростей нарастания граней в значительных пределах не меняет плотность дислокаций. Отмечалось лишь незначительное стимулирование нарастания участков граней тригональных призм, расположенных непосредственно над затравками с дислокациями, выходящими на их поверхность. В этих местах происходило также массовое зарождение бразильских двойников субиндивидов. Дислокации, выходящие на поверхность граней и сколов, протравливаются в плавиковой кислоте и гидротермальных щелочных растворах. При этом на поверхности кварца возникают характерные для разноориентированных плоскостей ямки, от которых берут начало капилляровидные каналы, уходящие в глубину кристалла к источникам дислокаций. Характерной особенностью синтетического кварца, выращенного на затравках с дислокациями, является наличие газово-жидких включений веретенообразной формы, располагающихся в затравке или на границе ее поверхности с наросшим материалом. Эти включения возникают в результате растравливания дислокаций и последующего зарастания каналов.

О морфологической устойчивости поверхности пинакоида кварца

Известно, что потеря устойчивости («вырождение») плоских поверхностей роста, в частности поверхности роста пинакоида кварца, является довольно общим явлением и имеет место при определенных условиях роста.

Исследования строения макрорельефа различных граней кварца показывают, что пинакоид и полученные искусственным путем иррациональные плоскости «косых срезов» зачастую покрываются пирамидальными субиндивидами и трансформируются в поверхности многоглавого роста. В начальной стадии этого процесса увеличивается крутизна склонов конических акцессорий на грани *c*. Затем коническая поверхность вытесняется фрагментами плоскостей, близких по своей ориентации к граням ромбоэдров. Такие «вырожденные» многоглавые поверхности при нарастании иногда дают визуально однородный материал, однако в большинстве случаев в углублениях между субиндивидами берут начало щелевидные каналы («проколы»), которые перекрываются на разных стадиях роста кристалла и дают многочисленные включения раствора.

Размеры субиндивидов и вероятность вырождения возрастают с увеличением толщины нароста. Термин «расщепление» в данном случае вряд ли приемлем, поскольку даже крупные (высотой до 10 мм) субиндивиды сохраняют ориентировку основного кристалла и в некоторых, правда, исключительных редких случаях, снова срастаются.



Рис. 68. Щелевидные полосы в пирамиде роста пинакоида.
Разрез, параллельный оптической оси. Ув. 2.

Кристаллы кварца, синтезированные на затравках, вырезанных параллельно быстрорастущим и относительно неустойчивым кристаллографическим поверхностям ($\{c\}$, $\{+x\}$ $\{\kappa c/c\}$), бывают построены пирамидами роста вырожденных и нормальных граней. Неоднородный с расщелинами материал (рис. 68) выклинивающейся пирамиды $<c>$ покрывает однородные слои пирамид $<R>$ и $<r>$. Проколы не наследуются в эти области и полностью перекрываются. Начальной стадией процесса вырождения c–грани является зарождение проколов на поверхности раздела пирамид $<c>/<R>$ и $<c>/<S>$. Весьма своеобразные щелевидные полости значительной протяженности (до 20 мм) возникают на границе раздела секторов двух типичных для синтетического кварца форм тригональных дипирамид, наклоненных под углом 45 и 49° к оптической оси (рис. 69). В некоторых случаях на поверхности базиса в течение достаточно продолжительных отрезков времени «сосуществуют» вырожденные и нормальные формы макрорельефа. Подобное равновесие легко может быть нарушено в пользу вырожденных, энергетически более выгодных форм рельефа. Поскольку выращивание деловых кристаллов кварца осуществляется быстрорастущими сравнительно неустойчивыми гранями, изучение условий стабильного, невырожденного роста таких поверхностей имеет самостоятельный практический интерес. Обширный экспериментальный материал свидетельствует о том, что имеется ряд факторов, способствующих возникновению «проколов» в синтетическом кварце. Их можно группировать следующим образом: 1) кристалломорфные особенности поверхностей роста; 2) термо– и гидродинамические условия перекристаллизации; 3) состав и концентрация рабочего раствора.

1. В ряде случаев для улучшения рабочих характеристик пьезокварцевых резонаторов используются пьезоэлементы, ориентиро-

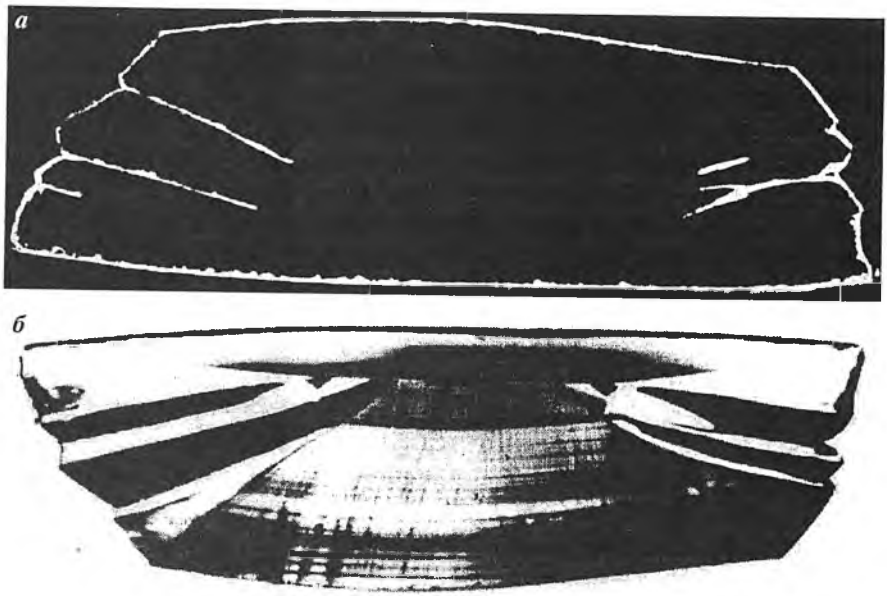


Рис. 69. Расщепление кристалла кварца вдоль границ секторов <*c*>/<+*s*> и <+*s*>/<+*s*′>:
а — боковое освещение; *б* — тот же препарат после γ-облучения.

ванные под углом (обычно в пределах 20°) к плоскости *c*, причем эти пластины имеют значительные размеры вдоль оси *y*. К таким пьезоэлементам относятся пластины срезов +5°, −18°30′, +8°30′, MT, NT и др. Их изготовление из пинакоидальных образцов крайне неэкономично, так как вызывает большое количество отходов, а в ряде случаев вообще невозможно, поскольку крупногабаритные заготовки не вписываются в объем деловой части кристалла. Экспериментально было установлено, что парастание однородного материала происходит и в тех случаях, когда затравочная пластина отклоняется от плоскости базиса на углы в пределах 10—20° (осью вращения является ось *x*). Это позволяет синтезировать кристаллы, основные поверхности роста которых образуют с плоскостью базиса заданные углы. Однако такие плоскости характеризуются по сравнению с другими гранями крайней неустойчивостью и дают однородный материал лишь в том случае, когда наращивание производится с относительно невысокими скоростями при низких температурах, что отрицательно сказывается на производительности процесса и качестве кристаллов.

2. Наиболее подвержены вырождению затравки, имеющие комбинированные перекосы (вращение вокруг осей x и y). В случае перекоса с вращением вокруг оси y проколы могут появиться лишь по одну сторону затравки вследствие полярности оси симметрии второго порядка (имеют место различия в скорости роста и строении макрорельефа поверхностей, обращенных в сторону положительного и отрицательного концов оси x).

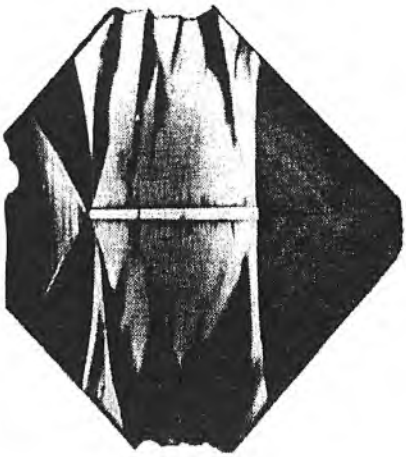


Рис. 70. Две генерации «паразитных» пирамид в секторе <c>. Препарат после γ-облучения. Ув. 2.

Значительное влияние на устойчивость быстрорастущих граней оказывает состояние поверхности затравки перед началом кристаллизации. Если наращивание производится на плоскую поверхность, то зачастую, даже в неблагоприятных физико-химических условиях, вырождение грани пинакоида начинается после того как успевает сформироваться 5—10-миллиметровый бездефектный монокристальный слой. И наоборот, углубления и каналы травления затравки стимулируют образование в этих местах ромбоэдров (или граней близких к ним индексов), которые в зависимости от параметров синтеза либо быстро выклиниваются, оставляя над поверхностью затравки многочисленные клиновидные паразитные пирамиды, либо разрастаются. В последнем случае грань базиса трансформируется в многоглавую поверхность регенерации, скорость роста которой значительно ниже скорости роста грани c. Очевидно, за счет действия входящих углов субиндивиды покрываются поверхностями сложной формы, которые следует относить к трапецоэдрам. В отдельных опытах кристаллы синтезировались в условиях, когда грани r и трапецоэдров росли с одинаковыми скоростями и, вероятно, в силу этого не вытесняли друг друга. Мелкие (< 0.5 мм^2) грани трапецоэдров появляются также в местах зарастания каналов травления затравки (по три грани над каждым каналом) и образуют столбчатые трехгранные паразитные пирамиды, ориентированные в материале пирамиды <c> взаимно параллельно и параллельно оси симметрии третьего порядка.

На рис. 70 представлен препарат из c-кристалла, в котором γ-облучение выявляет две генерации «паразитных» пирамид. К пер-

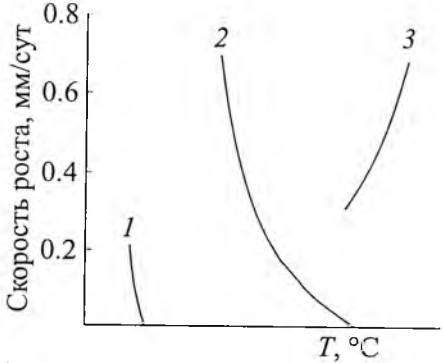


Рис. 71. Графики температурной зависимости скорости роста, при которой начинается вырожденное развитие растущей поверхности:
<*c*> (*3*); <*kc*/*c*> (*1*, *2*).

вой относятся быстро выклинивающиеся пирамиды, образовавшиеся в процессе регенерации поверхностных дефектов затравки. Вторая генерация развита в наружных слоях роста. Ее появление обусловлено перестройкой (преимущественно укрупнением) акцессорий грани *c*, а также разрастанием на границах секторов <*c*>/<−*x*> и <*c*>/+*S*> граней дипирамид.

3. Каждая быстрорастущая поверхность кварца имеет определенный температурный предел устойчивости, с превышением которого она начинает вырождаться. На рис. 71 представлена графическая зависимость максимально допустимых температур кристаллизации для ряда кристаллографических плоскостей при $p = \text{const}$. Увеличение давления позволяет существенно повышать температуру кристаллизации и получать однородные (беспрокольные) кристаллы. Эта точка зрения лишь частично согласуется с результатами наших наблюдений.

При одних и тех же параметрах (p, I_k и ΔT) на разнотипном оборудовании можно синтезировать резко различные по однородности кристаллы. В малогабаритных ($\leqslant 20$ л) лабораторных автоклавах температурный предел вырождения грани *c* на 10—15° выше, чем в крупногабаритных кристаллизаторах. Возможно, что основную роль здесь играет не изменение объемов, а величина удлинения сосуда, характеризующая отношение длины реакционной камеры к ее диаметру. Обычно удлинение лабораторных сосудов в полтора–два раза превышало удлинение крупногабаритных установок. Кристаллы с проколами росли значительно чаще и при сравнительно низких температурах в одном из крупногабаритных кристаллизаторов, имеющем, вдвое меньшее удлинение, чем остальные сосуды. Таким образом, при некоторых условиях появлению проколов способствует снижение интенсивности конвективного массообмена. Очевидно, этим же обусловлено более интенсивное развитие проколов в кристаллах, выросших в центральной области камеры кристаллизации. Снижение скорости роста в центральной части сосуда по сравнению с краевыми зонами является не причиной, а следствием вырождения основной растущей поверхности.

В результате скелетного нарастания граней R и r при температурах кристаллизации свыше 380°С крупные, неравновесной формы включения раствора могут возникать в пирамидах ромбоэдров.

Необходимо подчеркнуть, что температурный фактор играет решающую роль в процессе вырождения плоских поверхностей. Именно температурный «барьер» вырождения быстрорастущих ($\{c\}$, $\{kc/c\}$) граней препятствовал освоению методики выращивания крупных однородных кристаллов на ранних стадиях разработки проблемы синтеза кварца. Поэтому для познания основных закономерностей, управляющих ростом качественных кристаллов кварца, положительную роль сыграло то обстоятельство, что освоение метода синтеза было начато при относительно низких параметрах, когда получение однородных (беспрокольных) c–кристаллов не вызывало трудностей.

3. Устойчивость поверхности пинакоида в значительной степени зависит от состава исходного раствора и концентрации примеси алюминия. Так, в растворах бикарбоната натрия на базисных затравках ни разу не удалось получить однородные кристаллы. Материал пирамиды <c> таких образцов пронизан многочисленными тонкими трехгранными каналами, параллельными оптической оси. Вся поверхность базиса сразу же после начала наращивания покрывается треугольными неглубокими ямками, размеры и глубина (около 1 мм) которых почти не зависят от толщины выросшего слоя. Подобное строение рельефа грани c обнаруживается при кристаллизации кварца из низкоконцентрированных (2–3 %) содовых растворов, а также в случае введения добавки CO_2 (давление CO_2 в системе при комнатной температуре равно 18 МПа) в 7 %–ный содовый раствор. Вырождение грани c происходит часто также в кристаллах, синтезированных из калиевых сред (K_2CO_3, KOH). В этих растворах твердые частицы осадка на поверхности затравки и в выросших слоях всегда дают начало тончайшим каналам, параллельным оси z. Экспериментально установлено, что при прочих равных условиях вырождение неустойчивых граней происходит более активно в растворах гидроокиси натрия по сравнению с растворами карбоната натрия. Поэтому выращивание из содовых растворов на одном и том же оборудовании ($p = \text{const}$) можно вести при более высоких температурах, что дает возможность снизить концентрацию примеси натрия в кварце.

Присутствие алюминия в растворе способствует зарождению проколов. Характерно, что в условиях быстрого роста грани вырождение плоскости базиса никогда не происходит. Значительно чаще проколы можно наблюдать в тех кристаллах, где скорости

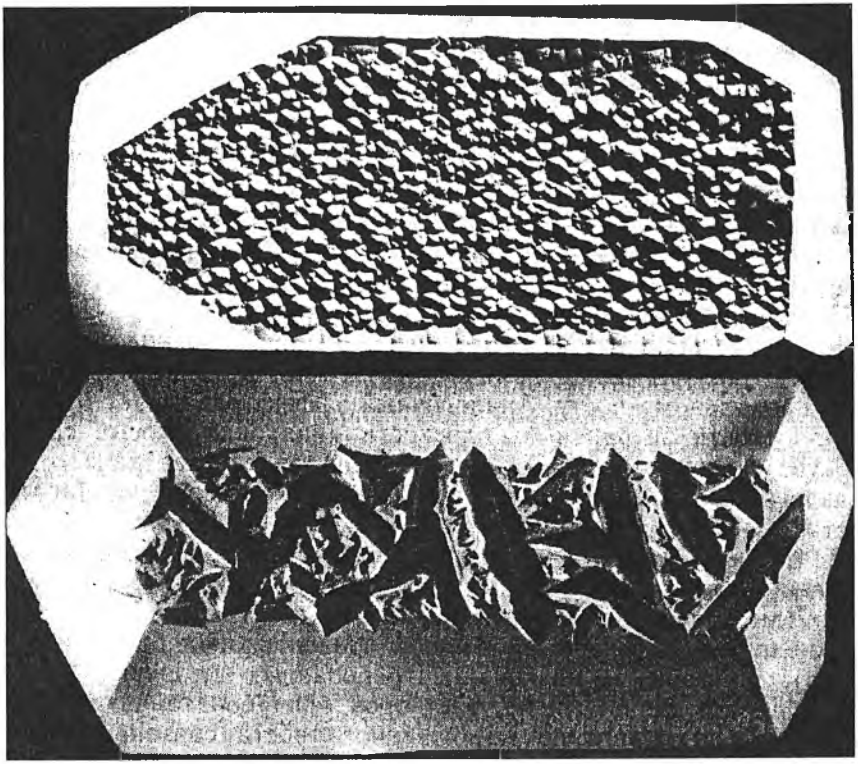


Рис. 72. Нормальное (верхний кристалл) и вырожденное развитие плоскости базиса.

Для верхнего кристалла скорости роста R и r равны, вследствие чего грани R и r равны по площади.

роста граней R и r выравниваются за счет торможения роста грани r (рис. 72).

Анализ экспериментальных материалов показывает, что, несмотря на разносторонний характер факторов, способствующих вырождению граней, можно установить более общую причину этого явления. Она проявляется в особенностях изменения относительных скоростей роста формообразующих граней в зависимости от условий синтеза. Наиболее отчетливо зависимость относительных скоростей роста некоторых граней от термодинамических (T, p, ΔT) и химических параметров прослеживается в поясе [1010]. Отметим, что по ряду морфологических признаков и соотношению площадей граней положительных тригональных дипирамид и призмы можно определить не только состав раствора, из которого был получен

кристалл, но и такие параметры синтеза, как T_k и ΔT. Важно подчеркнуть, что наиболее чувствительны к изменению физико-химических условий выращивания неустойчивые быстрорастущие грани и иррациональные плоскости. Поэтому значительные изменения относительных скоростей роста обычно имеют место для комбинации устойчивая грань – неустойчивая поверхность роста. Если такие плоскости в силу геометрических факторов могут оказаться смежными, то условию существования неустойчивой грани k, смежной с устойчивой гранью l, будет отвечать неравенство $v_k \leqslant v_l$. В случае торможения роста грани l или значительного относительного увеличения скорости роста грани k на последней возникнут пирамидальные или ребристые субиндивиды, покрытые фрагментами грани l. Вырождение грани c при высоких температурах, с этой точки зрения, происходит вследствие резкого увеличения относительной скорости роста граней c/R, r. Аналогичный эффект имеет место и в случае выращивания при низких пересыщениях (скорости роста граней R и r убывают быстрее, чем для грани c). Видимо, поэтому поверхность базиса проявляет большую устойчивость в растворах, характеризующихся повышенным температурным коэффициентом растворимости кварца.

Таким образом, было показано, что основными причинами прокольного роста являются следующие:

1. Температура роста. Каждая быстрорастущая пирамида роста кварца имеет свой определенный предел устойчивости, а именно: при повышении температуры роста выше критической пирамида роста проявляет склонность к прокольному росту. При этом отмечается, что в лабораторных сосудах с большой величиной отношения длины к диаметру (т. е. улучшенной конвекцией) критическая температура на 10–15°С выше, чем в больших промышленных сосудах.

2. Морфологические особенности поверхности роста. При возникновении прокольного роста очень важно состояние поверхности затравки, а именно: наличие углублений и каналов способствует прокольному росту. Аналогичный эффект оказывает отклонение плоскости затравки от плоскости пинакоида (косые срезы). Следует также отметить, что в большинстве случаев начало прокольного роста приурочено к границам секторов и пирамид роста.

3. Состав системы роста. При прочих равных условиях на появлении вырождения сказываются: применение растворов, в которых имеет место выпадение твердых частиц (калиевые растворы или щелочные растворы с большой концентрацией примеси алюминия); применение низкоконцентрированных щелочных растворов (или, что эквивалентно, растворов бикарбоната натрия).

Формально появление вырожденного роста связано с возрастанием (по тем или иным причинам) крутизны конусов роста, причем, начиная с определенного момента, эта коническая поверхность вытесняется участками плоскостей, близкими по своей ориентации к граням дипирамиды или трапецоэдров сложных индексов. Особенно характерно появление таких участков вырожденного роста на границах между пирамидой пинакоида и ромбоэдров или положительной тригональной призмы. Немаловажным фактором является то, что участки вырожденного и нормального роста сосуществуют длительное время в пределах одной пирамиды (пинакоида) без заметного нарушения сложности кристалла. Это приводит к тому, что внешне заметно не различающиеся кристаллы могут содержать области с существенно различными физическими характеристиками (например, добротностью). Разумеется, внимательный просмотр поверхности пинакоида позволяет выявить наличие таких участков вырожденного роста, однако в заготовках (где поверхность роста срезана или сошлифована) эти участки без применения отжига или облучения выявить визуально невозможно.

Проблема устойчивости гранных форм роста кристаллов обсуждалась в ряде работ, например, в работе А. А. Чернова [126]. Поскольку пирамида пинакоида относится к типу вицинальных с существенно анизотропной поверхностной кинетикой, общего решения, описывающего эволюцию поверхности роста во времени при данных условиях выращивания, нет.

В обзоре А. А. Чернова [126] была рассмотрена задача об устойчивости форм роста с анизотропной поверхностной кинетикой. Соответствующие уравнения можно записать так:

$$\begin{cases} D\dfrac{\partial C}{\partial n} = \Delta\rho v(C/R),\ n(R); \\ D\dfrac{\partial C}{\partial n} = \beta(n)(C - C_e), \end{cases} \qquad (2)$$

где D — коэффициент диффузии; v — скорость роста элемента поверхности вдоль направления его нормали; $\beta\ (n)$ — кинетический коэффициент; C — концентрация раствора, C_e — равновесное значение концентрации; $\Delta\rho$ — разность плотности кристалла (ρ_s) и раствора; n — истинная ориентация поверхности в точке R или ориентация поверхности, усредненная по элементам ее микрорельефа.

В последнем случае уравнение (2) справедливо для нормального роста. Везде $\sigma = (C - C_e)/C_e$ при росте из раствора.

Удобнее пользоваться скоростью $\Phi\ (\sigma, n)$, определяемой вдоль нормали n_0 к кристаллографически простой грани по формуле:

$$\Phi(n) = v(n)/\cos(n, n_0) = v(p, q)\sqrt{1 + p^2} + q^2,$$

где $p = \partial x/\partial y$; $q = \partial z/\partial y$; $n\|\{p, q - 1\}$, а $z = z(x, y, t)$ — уравнение поверхности.

В дальнейшем принимается, что ось $z \| n_0$ ($p = q$, $q = 0$).

Скорость Φ зависит от пересыщения на поверхности:

$$b(n) = \beta(n)/\cos(n, n_0);$$

или $\Delta\rho\varphi = D\dfrac{\partial C}{\partial n} = b(n)/(c - c_e)$.

Анизотропия грани, сингулярной по отношению к изменениям p (при малых p и $q < 0$), можно описать формулой:

$$v^{-1}\frac{\partial v}{\partial p}/q = 0 = \varphi\cdot 1\,\frac{\partial \varphi}{\partial p}/q = 0 = b'\,\frac{\partial b}{\partial p}/p \ll 1 = \frac{1}{p}.$$

Для измерения анизотропии в случае совершенных граней необходимо иметь две зависимости наклона вицинального холмика от пересыщения $p(\sigma)$ и нормальной скорости роста $\Phi(\sigma)$ для этого холмика роста. Тогда можно определить кинетический коэффициент $b(p) = \Phi|\sigma,\ p(\sigma)|\ /\ \sigma(p)$. Прямые измерения указанных зависимостей для случая прокольного или близкого к прокольному роста были выполнены, что позволило получить следующие основные данные. Угол наклона акцессорий холмиков (при синтезе в растворе гидроокиси натрия) прямо пропорционален скорости роста. Одновременно (т. е. с увеличением скорости роста) имеет место рост высоты вицинальных холмиков. К сожалению, указанные количественные данные использованы для измерения кристаллов, выращенных в различных растворах и при различных температурах, и не позволяют построить зависимость $p(\sigma)$ или обратную ей.

Рассмотрим общее решение, полученное А. А. Черновым, дающее форму холмиков роста для случая анизотропной кинетики. Если $z = z(x, y, t)$ — уравнение поверхности, а $p = \sigma_z / \sigma_x$ в системе координат, которую можно представить $b(p) = \dfrac{bc}{1 + \xi}$, где $\xi = b_1 t/D$ и $\varphi = b_1\sigma/D$, а $b_1 = b(p_1)$, то $p = p_1$ у вершины холмика.

Решение можно записать так:

$$\rho = \frac{2\varphi p_1 - \theta}{2(1 - Qp_1 + \varphi p_1^2)^2}\ln\frac{p^2}{p_1^2\sqrt{Q^2 - 4\varphi}} + \frac{Q^2 + 2\varphi - Q\varphi p + 2\varphi^2 p_1 \nu}{2(1 - Qp_1 + \varphi p_1\nu)^2\sqrt{Q^2 - 4\varphi}}\times$$

$$\times\frac{\ln|Q + 2\varphi(p - p_1)\sqrt{Q^2 - 4\varphi}|\,(Q + \sqrt{Q^2 - 4\varphi})}{|Q - 2\varphi(p - p_1) + \sqrt{Q^2 - 4\varphi}|\,(Q - \sqrt{Q^2 - 4\varphi})},$$

где $\frac{\partial b}{\partial p/b} = \theta$; $\frac{\frac{1}{2}\frac{\nu^2 b}{\nu p^2}}{\theta} = \varphi$; Q — параметр анизотропии.

Если пересыщение настолько велико, что рост грани определяется вершинами, а анизотропия скорости также достаточно велика, то первоначально плоская или почти плоская грань распадается, на ней появляются ориентации, все дальше отстоящие от средней исходной. Однако такое искривление ведет к возрастанию кинетических коэффициентов и, следовательно, к дальнейшему увеличению неоднородности пересыщения различных участков кристаллов. Именно это и обусловливает лавинообразную потерю устойчивости. При рассмотрении этого процесса понятие больше–меньше фактически относится к величинам параметра $\beta h/D$, где h — некая эффективная высота выступов на кристалле (β и D — кинетический коэффициент и коэффициент диффузии).

Следует вернуться к экспериментальным фактам, перечисленным в начале раздела. Возникновению прокольного роста способствуют увеличение температуры, уменьшение щелочности, выпадение включений и недостаточность питания. Качественно эти факторы влияют на потерю устойчивости именно в рассмотренном смысле. Однако количественного рассмотрения провести не удается. Наличие перекоса в затравке должно способствовать вырождению, потому что имеющиеся ориентировки поверхности роста ближе к «опасным» ориентациям отдельных участков нижней грани, чем при отсутствии начального перекоса.

Для уменьшения вероятности зарождения прокольного роста важно учитывать следующие факторы: а) наличие достаточно интенсивной конвенции с малым масштабом турбулентности; б) отсутствие морфологически неоднородных затравок, затравок с перекосами и загрязнения шихты и раствора, что способствует выпадению включений; в) уменьшение пересыщения при сохранении интенсивности массопереноса за счет использования растворов с определенной величиной концентрации солей (щелочей).

УДК 536.7+548.5

Глава 6
АНИОННЫЙ СОСТАВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА

О. В. Репина

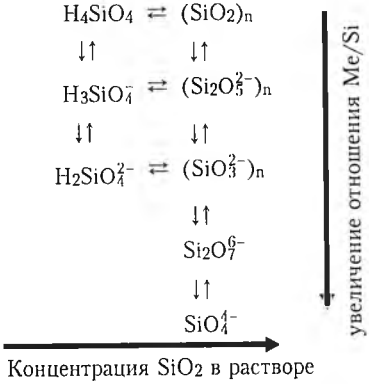
Несмотря на большое число работ, посвященных изучению состава растворов, используемых при синтезе кварца, не существует его обобщенной модели в диапазоне давлений 1—1200 атм и температур 25—400°С.

Актуальность задачи определена тем, что от характера питательной среды, ее структуры и состава зависит в конечном итоге качество выращиваемого кристалла (вхождение примесей, неоднородности структуры) и теплоэнергетические затраты производства. Следует учитывать факт, что при изменении термобарических параметров, взаимодействии «рабочего» и «отработанного» раствора химические превращения в разных зонах сосуда приводят к изменению состояния раствора. Технические сложности эксперимента, не разрешающие фиксировать количественные изменения свойств и состава раствора в текущий момент времени, обусловливают расчетный метод исследования с привлечением результатов изучений продукта кристаллизации, в частности, включений, т. к. включения отражают состав кристаллизационной среды. Методы термодинамики позволяют определить химический состав щелочного раствора, а также влияние температуры, давления и величины щелочности (pH) на возможные изменения раствора.

Начальному этапу синтеза кварца — растворению шихтового материала — посвящено наибольшее число работ. Обзор работ по формам перехода кварца в раствор проведен авторами [127, 128]. Ряд источников указывает на то, что растворение кремнезема в воде приводит к образованию мономерной ортокремневой кислоты [129, 130], причем некоторые исследователи [131, 132] принимают существование полимерных её форм вида $[Si(OH)_4]_n$. Исследования [128, 133] доказывают существование ортокремневой кислоты в ионной форме, отвечающей различным ступеням её диссоциации: $H_4SiO_4 \rightarrow H_3SiO_4^- \rightarrow H_2SiO_4^{2-} \rightarrow SiO_4^{4-}$. Ионные формы растворенного SiO_2 весьма разнообразны: так, при анализе взаимодействия нескомпенсированных силоксановых связей в кварце с диполями воды было установлено [54, 55, 134, 135] существование комплексов вида $[Si(OH)_6]^-$ и $[Si(OH)_6]^{2-}$, а при изучении плотности растворов показана возможность присутствия в однофазной флюидной области ионов SiO_3^{2-} (в растворе Na_2CO_3) и $Si_3O_7^{2-}$ (в растворе

NaOH). Большинство вышеупомянутых исследований выполнено при стационарных давлениях и температурах, не превышающих 300°C (573 K).

В работе [137] предложена следующая модель равновесного существования растворенного кварца в щелочных растворах различного состава при температурах до 250°C и давлениях насыщенного пара:



Образующиеся при растворении кварца кремнекислородные частицы в процессе диффузии и переноса массы под влиянием градиента температур, плотности и pH раствора изменяют свой состав. Единого мнения о характере пересыщенного раствора, участвующего в переносе и росте кварца, не существует. Классификация растворов по числу кремнекислородных тетраэдров в анионном комплексе, предложенная для силиката натрия состава $Na_{2n}Si_mO_{n+2m}$ авторами [138], не определяет всего многообразия факторов, влияющих на кристаллизацию кварца. Авторы [132] утверждают, что раствор кварца можно рассматривать как мономерный, причем содержание ионных форм в нем незначительно. Исследователи [139] считают, что для растворов с мольным соотношением $SiO_2{:}Na_2O \approx 3{:}1$ и pH выше 10.5 экспериментальные данные не требуют постулирования присутствия полимерных частиц. В работе [140] термодинамическим расчетом при нормальных условиях показана устойчивость ионов ортокремневой кислоты $H_3SiO_4^-$ и SiO_4^{4-}, а также димера $Si_2O_5^{2-}$, но при pH ниже 12—13 полимерные формы, по мнению авторов, можно не учитывать. Другие исследователи, учитывая склонность силикатных ионов к агрегированию, допускают образование полимерных форм. Например, по данным потенциометрического титрования в растворе $NaClO_4$ установлено преобладание иона $H_2Si_4O_{10}^{2-}$. Авторы [55, 107, 134, 140, 141] из-за постулирования образования агрегатов, содержащих кремнекислородные

ионы, группы OH^-, молекулы H_2O принимают существование высокомолекулярного истинного раствора. В условиях недостаточно высоких давлений и температур авторами [5, 142] обнаружено расслоение раствора на два – с различным содержанием SiO_2 (до 3 % и 35–50 %, соответственно), но при высоких значениях P, T и низких концентрациях растворителя образования «тяжелой фазы» не происходит. Экспериментальные данные о структуре щелочных растворов в области практических P, T не существуют. Тем не менее, многочисленные косвенные факты о характере раствора: пассивирование («остекловывание») стенок автоклава, образование неструктурных примесей с полисиликатными составляющими в кристалле свидетельствуют о его возможном коллоидном состоянии [12, 16, 54, 134, 143–147]. Число работ, посвященных виду кремненесущих частиц, участвующих в химической реакции, сопровождающей рост монокристаллов, за исключением диссертаций И. Г. Ганеева, В. Е. Хаджи, Л. В. Брятова, работ [12, 58, 141, 148] значительно меньше, чем по растворимости. Предполагается, что рост происходит из координационно ненасыщенных ионов с отрицательным зарядом.

Расчет изобарно–изотермического потенциала возможных реакций перехода SiO_2 в раствор, изменения растворенных форм в ходе переноса массы между зонами автоклава и превращения в кварц на затравке проведен по методике, предложенной А. Г. Булахом [149]:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G^0_{298P} - \int_{298}^{T} S dT + \int_{P_1}^{P_2} v dP \approx$$

$$\approx \Delta G^0_{298P} - [\Delta S(T - 298) + \Delta C_p \cdot A_z] \cdot 10^{-3} + \Delta v (P_2 - P_1),$$

где ΔS, ΔC_p, Δv – изменение энтропии, теплоемкости, объема участников реакции. Значение потенциала Гиббса (ΔG^0_{298P}) в стандартных условиях определялось как усредненное между величинами, рассчитанными по правилу аддитивности конечных и исходных компонентов и по формуле $\Delta G^0_{298P} = \Delta H^0_{298P} - 298 \cdot \Delta S^0_{298P}$. Отсутствующие в справочниках стандартные термодинамические функции рассчитаны по опорным схемам [148] и приведены в табл. 11. Величины мольных объемов взяты из работ [66, 149].

Расчет значений изобарно–изотермического потенциала реакций проведен в диапазоне давлений от 1 до 1200 атм (шаг 100 атм) и температур 298–673 К. Чтобы не загромождать текст цифровым материалом, результаты расчета приведены для пяти характерных термобарических точек в табл. 12. Положительные величины $\Delta G_{T,P}$ реакций 2, 3, 5, 28, 29, 36, 37, 39–42 указывают на невозможность их протекания в прямом направлении. Тенденция к замедлению

Таблица 11
Рассчитанные значения стандартных термодинамических функций

Ион	ΔH^0_{298}, кДж/ион	ΔG^0_{298}, кДж/ион	S^0_{298}, Дж/ион·град	C_{p298}, Дж/ион·град
SiO_3^{2-}	−1092.28	−996.92	137.24	85.19
$Si_3O_7^{2-}$	−2828.13	−2577.85	97.91	303.34
$Si_2O_7^{6-}$	−2330.20	−2119.15	439.32	273.01
$Si_2O_6^{4-}$	−2174.76	−2025.31	375.05	242.67
$(H_2O)Si(OH)_5^-$	−1998.49	−1725.36	240.33	121.84

Таблица 12
Значения изобарно–изотермического потенциала реакций ($\Delta G_{T,P}$, кДж/моль)

№	Реакция	Давление, атм				
		1	400	600	900	1100
		Температура, К				
		373	473	573	623	673
1	$SiO_2 + OH^- = SiO_3^{2-} + H^+$	6.9	−10.95	−32.65	−47.82	−58.39
2	$SiO_2 + 2OH^- = SiO_4^{4-} + 2H^+$	162.8	192.01	207.16	211.93	214.43
3	$2SiO_2 + OH^- = Si_2O_5^{2-} + H^+$	120.7	116.16	94.84	81.01	71.02
4	$SiO_2 + 2OH^- = H_2SiO_4^{2-}$	−15.6	−16.84	−16.42	−16.39	−16.26
5	$SiO_2 + 2H_2O = H_3SiO_3^{2-} + H^+$	78.02	81.01	79.34	75.95	73.11
6	$SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$	20.19	17.85	15.26	12.2	9.91
7	$SiO_2 + 3H_2O + OH^- = (H_2O)Si(OH)_5^-$	0	−1.21	−5.39	−8.44	−10.53
8	$2SiO_2 + 3OH^- = Si_2O_7^{6-} + 3H^+$	31.11	−25.12	−91.88	−137.06	−168.45
9	$2SiO_2 + 2OH^- = Si_2O_6^{4-} + 2H^+$	−24.3	−60.52	−118.04	−157.46	−184.92
10	$4SiO_2 + 2OH^- = H_2Si_4O_{10}^{2-}$	−7.94	−16.51	−44.81	−68.89	−86.53
11	$3SiO_2 + 2OH^- = Si_3O_7^{2-} + H_2O$	57.2	32.02	−5.73	−34.03	−54.21
12	$Si(OH)_4 + OH^- + H_2O = (H_2O)Si(OH)_5^-$	−20.35	−21.99	−22.61	−32.45	−24.12
13	$Si(OH)_4 + OH^- = H_3SiO_4^- + H_2O$	−23.5	−22.78	−20.02	−17.35	−15.22
14	$H_3SiO_4^- + OH^- = H_2SiO_4^{2-} + H_2O$	−9.4	−5.02	−0.84	1.96	3.93
15	$H_2SiO_4^- + OH^- = HSiO_4^{3-} + H_2O$	−67.06	−114.57	−174.43	−215.98	−245.41
16	$Si(OH)_4 + OH^- = Si(OH)_5^-$	−20.19	−20.40	−19.44	−18.68	−18.14

Таблица 12 (*окончание*)

№	Реакция	Давление, атм				
		1	400	600	900	1100
		Температура, K				
		373	473	573	623	673
17	$H_3SiO_4^- + H_2O = Si(OH)_5^-$	3.34	2.38	0.54	−1.38	−2.88
18	$H_2SiO_4^{2-} + 2H_2O = Si(OH)_5^- + OH^-$	12.73	7.36	1.38	−3.39	−6.86
19	$H_2SiO_4^{2-} = HSiO_4^{3-} + H^+$	17.65	−11.70	−51.54	−79.54	−99.48
20	$2H_3SiO_4^- + 2OH^- = Si_2O_6^{4-} + 4H_2O$	−177.76	−222.67	−259.70	−277.22	−291.51
21	$2SiO_3^{2-} + 2OH^- = Si_2O_7^{6-} + H_2O$	−67.90	−110.69	−161.22	−195.3	−219.20
22	$2SiO_3^{2-} + OH^- = Si_2O_7^{6-} + H^+$	15.40	10.28	41.88	63.08	77.92
23	$4H_3SiO_4^- + 2H^+ = H_2Si_4O_{10}^{2-} + 6H_2O$	−150.32	−177.36	−214.10	−239.14	−256.90
24	$2SiO_4^{4-} + H_2O = Si_2O_7^{6-} + 2OH^-$	−216.77	−301.71	−419.88	−472.59	−506.83
25	$2Si(OH)_4 + 6OH^- = Si_2O_7^{6-} + 7H_2O$	−274.4	−375.87	−505.86	−591.89	−651.83
26	$2Si(OH)_5^- + 4OH^- = Si_2O_7^{6-} + 7H_2O$	−232.5	−335.03	−466.95	−554.48	−615.55
27	$3Si(OH)_5^- + H^+ = Si_3O_7^{2-} + 8H_2O$	−28.51	−63.16	−116.12	−151.06	−175.52
28	$Si_2O_5^{2-} + SiO_3^{2-} + H_2O = Si_3O_7^{2-} + 2OH^-$	102.6	136.23	177.86	205.70	225.09
29	$2SiO_3^{2-} + H_2O = Si_2O_5^{2-} + 2OH^-$	198.7	237.26	283.11	313.08	333.81
30	$Si(OH)_5^- + H^+ = SiO_2 + 3H_2O$	−87.82	−100.32	−118.71	−129.96	−137.73
31	$Si_2O_7^{6-} + 6H^+ = 2SiO_2 + 3H_2O$	−294.6	−277.09	−262.18	−251.39	−243.94
32	$H_2Si_4O_{10}^{2-} + 2H^+ = 4SiO_2 + 2H_2O$	−176.4	−189.19	−200.93	−203.98	−205.36
33	$2HSiO_4^{3-} = Si_2O_6^{4-} + 2OH^-$	−35.3	−30.85	−17.43	−5.68	3.26
34	$2HSiO_4^{3-} = Si_2O_7^{6-} + H_2O$	−67.25	−92.59	−118.5	−133.72	−143.79
35	$H_2SiO_4^{2-} + SiO_4^{4-} = 4Si_2O_7^{6-} + H_2O$	−215.4	−323.53	−442.04	−516.90	−568.02
36	$SiO_3^{2-} + H_2O = H_2SiO_4^{2-}$	67.4	103.91	150.02	181.16	202.98
37	$HSiO_4^{3-} + OH^- = SiO_4^{4-} + H_2O$	78.96	120.38	152.23	171.67	184.21
38	$SiO_4^{4-} + 4H_2O = Si(OH)_5^- + 3OH^-$	−3.8	−4.14	−23.53	−40.92	−54.38
39	$Si(OH)_4 = H_3SiO_4^- + H^+$	63.41	80.09	102.83	119.13	130.71
40	$H_3SiO_4^- = H_2SiO_4^{2-} + H^+$	78.08	97.85	122.06	138.40	149.89
41	$HSiO_4^{3-} = SiO_4^{4-} + H^+$	163.6	204.8	238.92	256.40	267.18
42	$HSiO_4^{3-} + 3H_2O = Si(OH)_5^- + 2OH^-$	82.76	121.93	175.77	212.64	238.59

реакций 13, 14, 16, 31 с ростом температуры очевидна. Вместе с тем, повышение температуры в большей степени, чем повышение давления, снижает величину $\Delta G_{T,P}$ реакций с образованием $|Si(OH)_5|^-$, SiO_4^{4-}, $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$. Вывод о слабом влиянии давления по сравнению с температурой совпадает с экспериментальными данными по растворимости кварца [152, 153]. Анализ изменения потенциала Гиббса с повышением значений T и P указывает на возможность присутствия в растворе нескольких кремнеземсущих структур одновременно. Слабая зависимость термодинамических параметров от температуры позволяет предположить протекание реакций 4, 5, 12, 16 в диффузионной области и, напротив, значительная температурная зависимость для реакций 8–11, 15, 19–21, 24–27, 34, 35 указывает на кинетико-диффузионный характер процесса. На сложность механизма взаимодействия SiO_2 с растворителями в условиях повышенных параметров указывают и результаты расчета дифференциальной теплоты растворителя (Q) и порядка реакций (n) (табл. 13). По величине $\Delta G_{T,P}$ реакций вычисляли константы равновесия (K_T) реакций, вероятно описывающих растворение при давлении 500 атм, затем определяли дифференциальную теплоту по формуле:

$$Q = R \frac{\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1}}{T_2^{-1} - T_1^{-1}},$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Таблица 13
Дифференциальная теплота растворения (Q) и порядок реакций (n)

Реакция	Q, ккал		n	
	473–573 K	573–623 K	(силик. ион)	(OH^-)
$SiO_2 + OH^- = SiO_3^{2-} + H^+$	−21.358	−12.716	−0.890	0.750
$SiO_2 + 2OH^- = H_2SiO_4^{2-}$	5.317	5.001	−0.910	0.500
$SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$	−6.272	−5.566	−0.730	–
$SiO_2 + 3H_2O + OH^- = (H_2O)Si(OH)_5^-$	−3.967	0.277	−0.860	0.830
$2SiO_2 + 3OH^- = Si_2O_7^{6-} + 3H^+$	−58.522	−99.970	−0.960	0.500
$2SiO_2 + 2OH^- = Si_2O_6^{4-} + 2H^+$	−36.841	−86.707	−0.890	0.750
$4SiO_2 + 2OH^- = H_2Si_4O_{10}^{2-}$	−25.784	−37.991	−0.640	–
$3SiO_2 + 2OH^- = Si_3O_7^{2-} + H_2O$	−49.126	−59.986	−0.870	2.100

Близкие значения Q реакций 4, 6, 7 и известных значений теплоты растворения: 5.38–9.5 ккал [129]; 1.03; 1.82 и 2.68 ккал [154] указывают на реальность этих реакций.

Для вычисления порядка реакций по силикатным ионам и гидроксил-иону были использованы кинетические кривые, полученные В. Н. Румянцевым [155] при гидротермальном растворении SiO_2 в 1 М растворе NaOH при температурах 473–573 К.

Таким образом, растворение происходит как совокупность нескольких реакций разного порядка, использование уравнений первого порядка возможно с некоторым приближением. Относительно низкие $\Delta G_{T,P}$ реакций 20, 21, 24–26, 33, 35 и рост энтропии свидетельствует о возможности почти полного превращения мономерных (с одним атомом Si) форм в $Si_2O_6^{4-}$, $Si_2O_7^{6-}$ с возрастанием их устойчивости.

Укрупнение силикатных ионов может происходить не только в процессе переноса массы за счет взаимодействия растворенного SiO_2 со свободными OH^--группами (реакции 20, 21, 24, 25, 26), но и за счет комплексообразования:

$$Si(OH)_5^- + n(H_2O) = [Si(OH)_5]^- \cdot nH_2O,$$

$$Si(OH)_4 + n(OH)^- = [Si(OH)_4] \cdot nOH^-,$$

полимеризации с отщеплением либо OH^--групп: реакция 33 и

$$H_2SiO_4^{2-} + H_3SiO_4^- = H_4Si_2O_7^{2-} + OH^-,$$

либо H_2O: реакция 34, 35 и

$$2Si(OH)_4 = (HO)_3SiOSi(OH)_3 + H_2O,$$

$$2Si(OH)_5^- = [Si_2O(OH)_8]^{2-} + H_2O,$$

$$H_3SiO_4^- + H_2SiO_4^{2-} = H_3Si_2O_7^{3-} + H_2O,$$

$$H_3SiO_4^- + HSiO_4^{3-} = H_2Si_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Изменения температуры в верхней зоне сосуда, концентрационная неоднородность раствора вблизи затравок, пересыщение переводят раствор в метастабильное состояние. Это способствует переходу высокомолекулярных частиц в коллоидный раствор. Состав мицелл золей условно можно представить:

$$\{m(SiO_2) \cdot nA^{z-}(zn - x)Na^+\}^{x-} \cdot xNa^+,$$

где A = $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, $HSiO_4^{3-}$, SiO_3^{2-}, $Si_3O_7^{2-}$, $Si(OH)_5^-$, $Si_2O_6^{2-}$, $Si_2O_7^{6-}$, $H_2Si_4O_{10}^{2-}$.

Из-за щелочной среды, высоких пересыщений, продолжительности и флуктуации температуры полимерные частицы теряют

свою агрегативную устойчивость при соприкосновении с поверхностью затравки. При этом малоподвижные золи могут коагулировать, образуя неструктурную примесь. Доказательством служат включения сферической формы размером 200—300 Å, наблюдаемые авторами [57], а образование пор в кристаллах после отжига свидетельствует о вхождении дисперсионной среды. Следует отметить, что процессы укрупнения и распада частиц, участвующих в росте, зависят также от природы катионов, присутствующих в растворе.

После адсорбции кремнекислородных частиц возможно протекание реакций 2, 3, 5, 30—32. Образующиеся вблизи затравки группы OH^-, молекулы воды будут регулировать поступление питательной среды, участвуя в переносе частиц и физико-химическом взаимодействии с ними по рассмотренным выше реакциям. Управляя величинами pH раствора и активностью силикат-ионов, можно предсказать образование конкретных соединений в соответствии с графиками их устойчивости, примеры которых приведены в [148].

Таким образом, состав щелочного раствора представлен как мономерными, так и поликремниевыми частицами: $Si(OH)_4$, $H_2SiO_4^{2-}$, $(H_2O)Si(OH)_5^-$, $Si_2O_6^{4-}$, $Si_2O_7^{6-}$, $H_2Si_4O_{10}^{2-}$, $Si_3O_7^{2-}$. При колебаниях температуры, давления, величины pH происходит изменение активности кремнесущих частиц, т. е. состава раствора, влияющего на процесс синтеза кварца.

УДК 548.1+548.7

Глава 7
РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА (ДИСЛОКАЦИИ, ДВОЙНИКИ, ВКЛЮЧЕНИЯ)

М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер, Л. А. Гордиенко

Структура и некоторые физические характеристики α–кварца

Низкотемпературный α–кварц относится к тригонально–трапецоэдрическому классу симметрии 32 (D_3) и кристаллизуется с равной вероятностью в виде двух энантиоморфных разновидностей — правой и левой. Структура α–кварца впервые была определена в 1925 г. У. Брэггом и Дж. Гиббсом [156] и с тех пор многократно подтверждалась и уточнялась. Структура описывается в двух федоровских группах $p3_121$ и $p3_221$ и характеризуется следующими данными. Гексагональная элементарная ячейка при температуре 25°С имеет параметры $a = 0.49039$ нм, $c = 0.53943$ нм, $c/a = 1.1000$ и содержит 3 молекулы SiO_2. Атомы кремния расположены в однопараметрическом положении ($u = 0.470$), а атомы кислорода — в общем положении ($x = 0.4145$, $y = 0.2662$ и $z = 0.1189$).

На рис. 73 представлены проекции структуры кварца на плоскость (0001) и $(11\bar{2}0)$. Структура представляет собой трехмерный каркас из кремнекислородных тетраэдров. Тетраэдры расположены на трех уровнях вдоль оси z и «нанизаны» атомами кремния на систему пересекающихся осей L_2 таким образом, что образуют спирали — правые в группе $p3_121$ и левые в группе $p3_221$*.

Прецизионные исследования при различных температурах показали, что тетраэдр, хотя и близок к идеальному, но все же несколько отличается от такового. Две связи Si—O, обращенные к более «круто» наклоненному (в проекции на плоскость (0001) более короткому) ребру O—O, оказались несколько короче (~ 0.1597 нм), чем связи, обращенные к противоположному более пологому ребру (0.1617 нм). Указанная неправильность тетраэдра весьма интересна с точки зрения возможного объяснения некоторых особенностей роста кристаллов кварца, распределения зарядов при пьезоэффекте

* Чтобы исключить недоразумения, отметим, что правой мы называем спираль, вдоль которой, следуя сверху вниз, как по винтовой лестнице, надо все время поворачивать по часовой стрелке, т. е. направо.

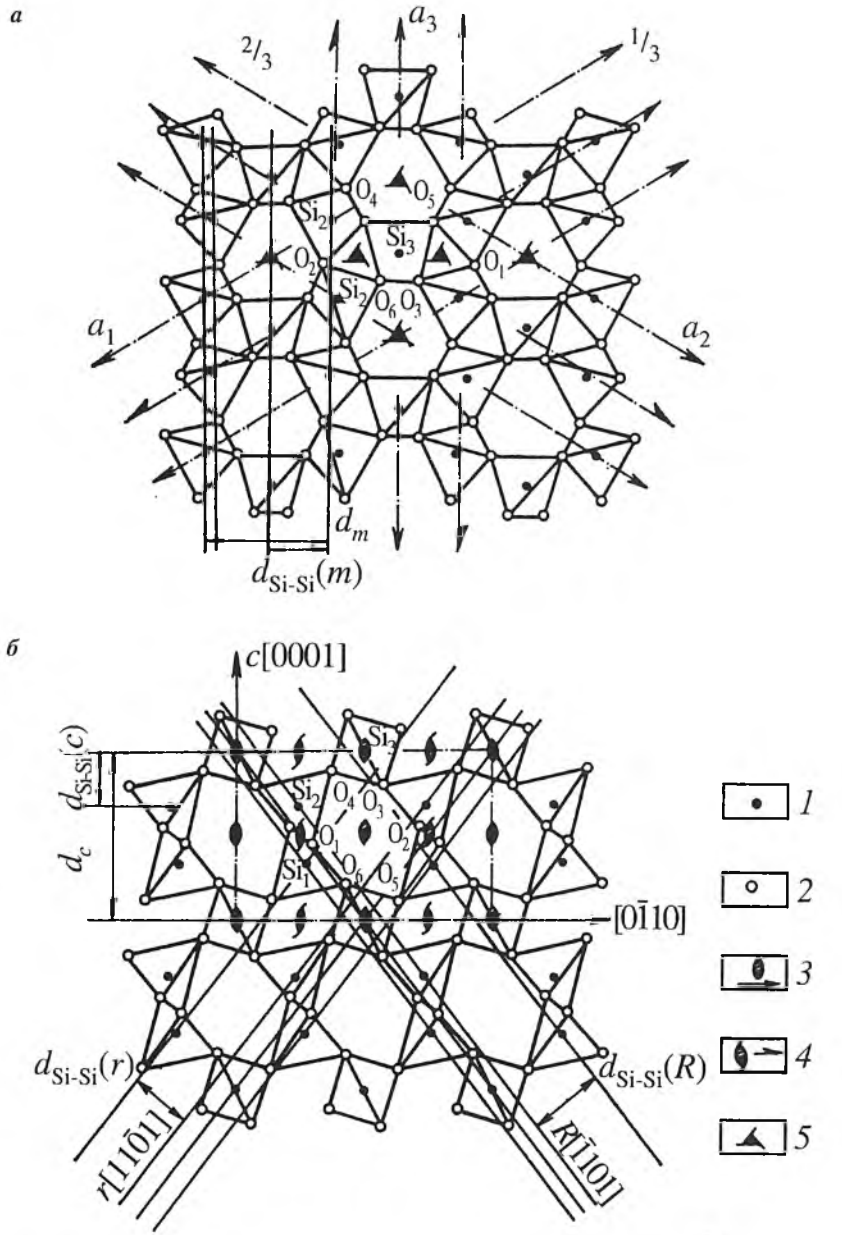


Рис. 73. Проекции структуры кварца на плоскость (0001) (*а*) и ($11\bar{2}0$) (*б*): *1—2* — атомы Si (*1*) и O (*2*); *3* — оси второго порядка; *4—5* — винтовые оси второго (*4*) и третьего порядков (*5*); координаты атомов: Si_1 — (0.53; 0; 0); Si_2 — (0; 0.53; 0.67); Si_3 — (0.47; 0.47; 0.33); O_1 — (0.59; 0.73; 012); O_2 — (0.27; 0.86; 0.79); O_3 — (0.14; 0.41; 0.45); O_4 — (0.86; 0.27; 0.88); O_5 — (0.41; 0.14; 0.21); O_6 — (0.73; 0.59; 0.55).

и также при изучении парамагнитных характеристик кварца, о чем более подробно сказано ниже. Углы O–Si–O также близки к идеальному тетраэдрическому и составляют $O_1Si_1O_2$ — 110.39°. Угол Si–O–Si при комнатной температуре равен 143.9°.

Прежде чем приступить к более детальному анализу взаимосвязи структуры и физических характеристик кварца, остановимся на некоторых неоднозначностях его морфологической и стуктурной установок, с которыми связаны многочисленные недоразумения в истории исследования этого минерала.

Как уже отмечалось, кварц образует две энантиоморфные модификации. В связи с этим возникает проблема «абсолютной конфигурации», т. е. установления корреляции между структурными спиралями (принадлежность кристалла к одной из групп: $p3_121$ или $p3_221$) и морфологическим проявлением энантиоморфизма. В 1956 г. А. де Врисом методом аномального рассеяния рентгеновских лучей установлено, что морфологически левый кристалл кварца (т. е. кристалл, у которого трапецоэдр расположен слева под гранью R) имеет структуру с правыми спиралями (т. е. относится к группе $p3_121$). Соответственно морфологически правые кристаллы имеют левые структурные спирали. Еще две неоднозначности связаны с тем, что в структуре кварца сочетаются тригональная группа симметрии (D_3) и гексагональная решетка. Это приводит к неоднозначности выбора положительных направлений осей x (a), совпадающих с полярными осями L_2, и основного ромбоэдра среди двух ромбоэдров с одинаковыми межплоскостными расстояниями.

Задолго до появления рентгеноструктурного анализа и расшифровки структуры кварца при кристаллографических описаниях кристаллов этого минерала были приняты следующие соглашения. Один из основных ромбоэдров, а именно тот, который был сильнее развит на кристаллах, назван большим (или положительным) и ему приписан символ $\{10\bar{1}1\}$ — R (с соответствующей перестановкой индексов по ромбоэдрическому закону). Соответственно другой ромбоэдр назван малым (отрицательным) — $\{01\bar{1}1\}$ — r. Для описания и кристаллографических расчетов кристаллов кварца применялись две системы координат: морфологически правые кристаллы описывались в правой, а левые — в левой системе координат. Положительные концы полярных осей x (x_2) выбирались в направлении на то ребро гексагональной призмы, которое не притуплялось гемиэдрическими гранями дипирамиды (и тригонального трапецоэдра). Отрицательные концы осей x в этом случае переходили через противолежащие ребра гексагональной призмы, притуплявшиеся гемиэдрическими гранями. При такой установке

кристалла кварца грани большого и малого ромбоэдров получали указанные выше символы.

После того как была определена структура кварца, появилась необходимость согласования морфологической и структурной установок. В результате всестороннего анализа структурных данных в последнее время была предложена следующая корреляция между структурными и морфологическими данными. Морфологические левые (правые)* кристаллы кварца кристаллизуются в пространственной группе $p3_121$ ($p3_221$). Структурные спирали в таких кристаллах закручены по правому (левому) винту. Эти кристаллы вращают плоскость поляризации света вдоль оси z в соответствии с направлением вращения структурных спиралей, т. е. также по часовой стрелке (против часовой стрелки), если смотреть вдоль луча от источника света, как это и принято по новому определению правой и левой поляризации. Во всех старых работах такие кристаллы относили к левовращающим (правовращающим), поскольку вращение плоскости поляризации рассматривалось в направлении на источник света. Описание кристаллического многогранника кварца и его структуры следует проводить в левой (правой) системе координат. Положительные направления осей x при этом проходят через ребра гексагональной призмы, не притупленные гемиэдрическими гранями. В кристаллах синтетического кварца этим направлениям соответствуют поверхности положительной тригональной призмы ($+x$). В структуре кварца эти направления выходят из более «длинных» (менее круто наклоненных к плоскости (0001) ребер тетраэдра). При таком выборе направления осей большой ромбоэдр, как это уже отмечалось, приобретает символ {1011}, а малый — {0111}. Необходимо отметить, что при растяжении образцов кварца вдоль осей x на поверхностях, соответствующих выходу таким образом выбранных положительных концов координатных осей, будет возникать отрицательный электрический заряд.

Трехмерная периодичность любого кристалла позволяет рассматривать его структуру в трех аспектах: 1) совокупность элементарных ячеек; 2) совокупность структурных рядов; 3) совокупность структурных слоев. Конечно, в двух последних случаях структурный ряд или структурный слой является периодическим образованием (в случае ряда — одномерно периодическими, а в случае слоя — двумерно) и поэтому несет в себе избыточную информацию. Од-

* Здесь и далее в скобках проставлены определения, необходимые для приложения этого правила к другой энантиоморфной разновидности.

нако, если нас интересует влияние структуры на макроскопические характеристики кристалла, то рассмотреть весьма полезно в том отношении, что оно дает возможность понять некоторые связи, плохо различимые при анализе геометрии лишь одной элементарной ячейки. Здесь уместна аналогия из области структурной микрокристаллографии. Известно, что примитивная ячейка или, вернее, ее независимая часть, хотя в ней и заключена вся информация о структуре кристалла, во многих случаях не позволяет составить представление его истинной симметрии; для этого нужно рассмотреть ячейку Бравэ. Точно так же анализ геометрии структурных рядов и слоев способствует наглядному анализу трансляционной симметрии кристалла.

При геометрическом анализе структурных рядов и слоев следует, конечно, ограничиваться рядами и слоями, соответствующими наиболее рациональным узловым прямым и сеткам решетки. Только в этом случае можно надеяться, что в рассматриваемый ряд или слой целиком войдут структурные элементы данного соединения. В случае кварца таким элементом является кремнекислородный тетраэдр. Поскольку размер тетраэдра составляет 0.26 нм, анализ структурных слоев с меньшими межплоскостными расстояниями, очевидно, не имеет смысла: такие слои будут состоять из «кусков» тетраэдров и, следовательно, не будут составлять единый структурный мотив.

Структурные слои. Наиболее важные структурные слои кварца расположены в двух зонах, оси которых параллельны основным векторам решетки a_0 и c_0. В зоне $[1120]$ a_0 расположены четыре важных структурных слоя: пинакоид $\{0001\}$ — c, гексагональная призма $\{10\bar{1}0\}$ m, большой (положительный) ромбоэдр $\{10\bar{1}1\}$ R и малый (отрицательный) ромбоэдр $\{01\bar{1}1\}$ r.

Слой пинакоида состоит из трех тетраэдрических подслоев. Винтовые оси третьего порядка, перпендикулярные к этому слою, максимально «дезинтегрируют» три атома кремния и шесть атомов кислорода, размещая их на трех равноотстоящих уровнях так, что фактически здесь невозможно выделить структурный слой. Начало и конец слоя можно приурочить к любому из трех равноотстоящих уровней (см. рис. 73, *б*).

Структурный слой гексагональной призмы включает два подслоя: один (более плотный) состоит из полярных цепочек тетраэдров, соединенных винтовыми осями второго порядка, Другой — из одиночных тетраэдров, «нанизанных» на оси второго порядка, параллельные рассматриваемому слою. Эти одиночные тетраэдры отстоят друг от друга на вектор a_0, так что между ними образуется значительное пустое пространство (см. рис. 73, *а*).

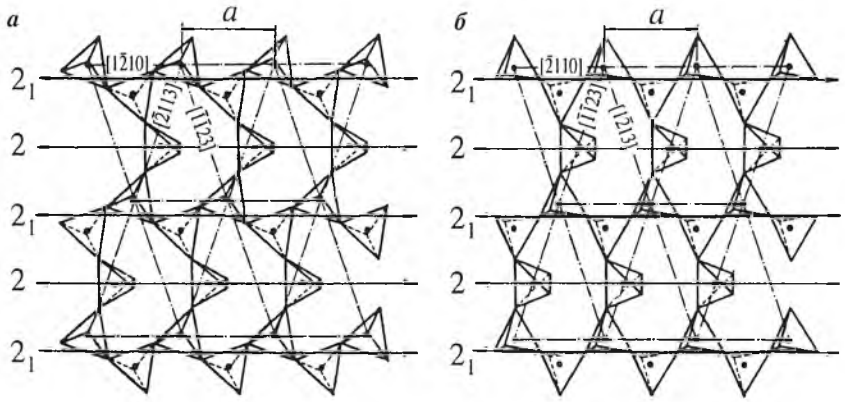


Рис. 74. Фронтальные проекции структурных слоев большого ромбоэдра R (*а*) и малого r (*б*).

Различие и сходство структурных слоев большого и малого ромбоэдров (рис. 74) проще всего понять, рассмотрев «генетическую» связь между структурами α– и β–кварца. Структура высокотемпературного β–кварца в топологическом отношении полностью совпадает со структурой α–кварца, но имеет более высокую симметрию (группы $p6_222$ и $p6_422$). В β–кварце кремнекислородный тетраэдр расположен в высокосимметричной позиции на пересечении трех осей второго порядка: $2x$, $2y$ и $2z$. Превращение β–кварца в α–кварц происходит путем дисимметризации структуры, которая сводится к коллективному повороту тетраэдров вокруг осей $2x$ на одинаковый угол и одновременному небольшому смещению тетраэдров вдоль этих осей. При такой дисимметризации происходит исчезновение осей $2y$ и $2z$, а оси 6_2 и 6_4 переходят соответственно в 3_1 и 3_2. Пространственные группы $p6_222$ и $p6_422$ переходят в $p3_122$ и $p3_222$. В гексагональном β–кварце вместо двух основных ромбоэдров α–кварца имеется одна простая форма— гексагональная дипирамида. При указанной дисимметризации она распадается на два основных ромбоэдра α–кварца, которые ниже точки $\alpha \rightarrow \beta$–перехода становятся кристаллографически неэквивалентными (одинаковое межплоскостное расстояние этих ромбоэдров — следствие гексагональной решетки). При повороте тетраэдра атомы кремния в одном из ромбоэдрических слоев, а именно в R–слое, сближаются, и он становится более «плотным», чем его предшественник в β–кварце — структурный слой дипирамиды. В другом ромбоэдре, наоборот, происходит расхождение кремниевых атомных сеток, и слой становится менее плотным (см. рис. 73, *б*).

Этому ромбоэдру морфологически соответствует малый ромбоэдр *r*. Для подтверждения этого была проведена рентгеновская идентификация ромбоэдрических структурных конфигураций морфологическим *R*– и *r*–граням. Расчеты показали, что более плотной конфигурации соответствует больший структурный фактор. Затем методом рентгеновской топографии на крупном дофинейском двойнике установлено, что интенсивность отражения от морфологически идентифицированного большого ромбоэдра больше, чем от малого. Таким образом, было еще раз показано, что конфигурация с более плотным расположением атомов кремния соответствует плоскости *R*, а с менее плотным — плоскости *r*. Следует отметить, что указанное различие хорошо подтверждается и лучшей спайностью вдоль плоскостей (большее расстояние между наиболее далеко отстоящими «кремниевыми» сетками) и большей скоростью роста малого ромбоэдра (на рис. 73, *б* хорошо видно, что слой *r* имеет гораздо большую атомную «шероховатость», чем слой *R*).

В зоне [0001], параллельной оси *z*, расположены два важных структурных слоя: в этой зоне пересекаются три слоя гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$, которые мы уже рассматривали, и три слоя тригональной призмы $+x$ $(-x)$. Слой тригональной призмы в проекции на плоскость *z* имеет волнистую конфигурацию и состоит из «торцевых» и «наклоненных» тетраэдров (см. рис. 73, *а*).

Структурные ряды. Наиболее важные структурные ряды проще всего рассматривать как пересечения наиболее важных структурных слоев. При этом одновременно на пересечении «пустых» промежутков в структурных слоях образуются наиболее широкие структурные каналы.

Структурные ряды (каналы) [0001]. При пересечении трех плоскостей $\{10\bar{1}0\}$ образуются однозаходные тригональные спирали с периодом c_0, между которыми на скрещивании пустых промежутков между тетраэдрами из второго подслоя *m* формируются известные широкие структурные каналы, с которыми связана повышенная ионная проводимость кварца вдоль оси *z*. Эти каналы оконтурены двухзаходными спиралями с периодом $2c_0$. Указанные спирали имеют противоположное направление вращения по сравнению с упомянутыми выше однозаходными тригональными спиралями.

Структурные каналы $[11\bar{2}0]$. На пересечении структурных *R*– и *r*–слоев, параллельных одной и той же оси *x*, образуются два типа структурных каналов: малые четырехугольные и большие шестиугольные (см. рис 73, *б*). Атомы кислорода, оконтуривающие малые каналы, образуют в кварце отчетливо выраженную однозаходовую спиральную конфигурацию с шагом, равным a_0, и с противоположным знаком вращения по сравнению с однозаходными

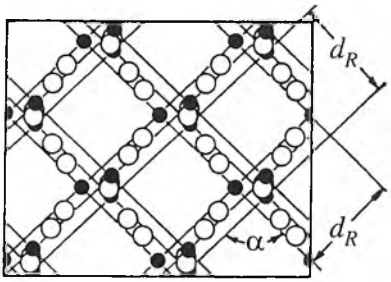


Рис. 75. Проекция структуры кварца вдоль направления [0$\bar{1}$11].
d_R — межплоскостные расстояния.

спиралями вдоль оси z в этой же структуре. Вдоль широких шестиугольных каналов можно выделить двухзаходные спирали с шагом $2a_0$.

Структурные ряды (каналы), образующиеся на пересечении ромбоэдрических слоев. На пересечении структурных слоев основных ромбоэдров формируются важные структурные ряды и каналы. Особенно интересны ряды и каналы, образующиеся на пересечении двух смежных слоев большого ромбоэдра. В этом случае образуются тройки тетраэдров, почти предельно вытянутых в направлении ребра R/R. Поскольку в R–слоях все три тетраэдра стянуты к одной плоскости и между этими плоскостями имеется большой «пустой» промежуток, при пересечении таких слоев образуются достаточно широкие структурные каналы почти квадратного сечения (двугранный угол между смежными R–плоскостями составляет $\simeq 94°$, а сам ромбоэдр близок к кубу) (рис. 75). R/R–каналы (ряды) образуют три системы (соответственно трем ребрам ромбоэдра, сходящимся у тройной оси), наклоненные к оси z под углами $\approx 57.5°$. Аналогичные ряды и каналы образуются и на пересечении смежных r–слоев. Однако в этом случае вследствие особенностей строения r–слоя (тетраэдры больше, чем в R–слое, рассредоточены в межплоскостном промежутке, и поэтому там меньше «пустого» пространства) тройки тетраэдров гораздо сильнее «свернуты», а r/r–каналы имеют гораздо меньший диаметр. Достаточно широкие каналы образуются также на пересечении R/r–слоев (угол пересечения ~ 47°). В структуре имеется шесть систем R/r–каналов, наклоненных к оси z под углом ~ 42.3°.

Структура кварца и направление спайности. В простейшем случае, когда кристалл можно представить как одну решетку, способность его раскалываться по различным кристаллографическим плоскостям должна быть пропорциональна значению межплоскостных расстояний d_{hkl}: чем дальше отстоят плоскости друг от друга, тем слабее связь между ними и тем легче вдоль этих направлений должен раскалываться кристалл при механических воздействиях. В более сложных кристаллах, как известно, структура состоит из нескольких (часто разносортных) решеток, вставленных одна в другую. Структура кварца с этой точки зрения составлена из трех «кремниевых» и шести «кислородных» решеток. В этом случае при

Таблица 14
Основные кристаллографические данные

Кристаллографическая плоскость–символ, буквенное обозначение	Межплоскостное расстояние, нм	d_{Si-Si} нм	n	d_{Si-Si}/n, нм	Вероятность спайности, по О. Браве	Вероятность спайности
Большой ромбоэдр $(10\bar{1}1)R$	0.334	0.2463	2	0.12315	3	1
Малый ромбоэдр $(01\bar{1}1)$ r	0.334	0.1995	2	0.09975	3	2
Пинакоид (0001) c	0.5405	0.1801	2	0.09005	1	3
Гексагональная призма $(10\bar{1}0)$ m	0.425	0.1978	3	0.06593	2	4
Тригональная призма (1120) $(-x)$	0.2456	0.1486	4	0.03715	4	5

отыскании качественной зависимости направления спайности от структуры разумно рассматривать наиболее далеко отстоящие друг от друга атомные сетки кремния d_{Si-Si}, а также число (n_0) связывающих «кислородных» сеток, расположенных между этими максимально удаленными «кремниевыми» сетками. В первом приближении вероятность спайности будет при этом пропорциональна значению d_{Si-Si}/n_0 (табл. 14; см. рис. 73).

Из табл. 14 видно, что эти величины дают последовательность возможной спайности для различных плоскостей, хорошо согласующуюся с тем, что наблюдается в действительности.

Структура и оптическая активность. Известно, что кристаллы кварца вследствие спирального строения являются оптически активными. Как уже отмечалось, вращение плоскости поляризации вдоль оси z находится в соответствии с направлением закручивания структурных спиралей из атомов кислорода или кремния, проходящих вокруг винтовых осей третьего порядка. Известно также, что один и тот же кристалл кварца обладает способностью вращать плоскость поляризации света в разных направлениях (это так называемая антисимметрия тензора гирации). Так, кристалл, вращающий плоскость поляризации света вдоль оси z по правой спирали, в перпендикулярном направлении вращает плоскость поляризации по левому винту, а в промежуточном направлении становится вообще оптически неактивным. Однако до сих пор не обращали внимания на то, что этот эффект в кварце имеет простое объяснение с точки зрения структурных позиций. Действительно, как это уже отмечалось, в кислородном мотиве структуры кварца, наряду с уже упоминавшимися спиралями вдоль оси z, можно выделить спиральные образования противоположного направления вращения,

ориентированные вдоль осей x, хотя вдоль этих направлений проходят винтовые оси второго порядка, которые сами по себе не порождают спиральных образований, но расположение атомов в указанных направлениях имеет четко выраженный спиральный характер (такие конфигурации можно назвать квазиспиралями). Таким образом, можно сделать вывод, что плоскость поляризации света при его прохождении через кристалл в разных направлениях вращается в соответствии с особенностями спирального строения его структуры в соответствующих направлениях.

Проанализировав геометрические особенности структуры кварца, можно дать качественное объяснение многим физическим характеристикам этого минерала. Так, например, анализ тонких особенностей строения R–слоя позволяет предложить модель бразильских двойников. Особенности дисимметризации структуры при переходе от β–кварца к α–кварцу позволяют объяснить механизм формирования дофинейских двойников.

Исследование дислокационной структуры и морфологических особенностей методом рентгеновской топографии

В настоящем разделе рассмотрены корреляция между рельефом поверхности пинакоида и дислокационным строением кристалла, основные источники ростовых дислокаций в пирамидах <c> и некоторые особенности реальной структуры кристаллов синтетического кварца.

Кристаллы оптического кварца, как известно, выращиваются в виде односторонних блоков, т. е. наращивание производится по одну сторону от затравочной пластины. Другая сторона затравки обычно закрывается металлическим экраном, и рост в этом направлении не происходит. В практике выращивания используют затравочные пластины z– и x–срезов (для x–среза наращивание производится в положительном направлении оси x). Съемка преимущественно образцов из z–блоков оптического кварца производилась на камерах КРС с использованием монохроматического излучения трубки БСВ–7 с Мо–анодом.

Основные типы рельефа поверхности пинакоида. Проведенными исследованиями установлено, что одними из основных и наиболее трудно выявляемых дефектов, ухудшающих однородность пирамид <c> кристаллов синтетического кварца, являются ростовые дислокации. Выявление других дефектов, влияющих на оптическую однородность пирамид <c>, не составляет особых трудностей. «Паразитные» пирамиды поверхностей вырождения акцессорного рельефа легко локализуются по морфологическим признакам. Зо-

нарные неоднородности хорошо выявляются на облученных (или подвергнутых отжигу) контрольных срезах, а механические и газожидкие включения — непосредственным просмотром кристаллов или приготовленных из них контрольных блоков (в случае необходимости — с применением иммерсионных жидкостей).

Дислокации создают локальные напряжения в кристаллической решетке. Кроме того, на них обычно скапливаются примеси (в случае кварца подтверждением этого служит обнаруженное ранее явление декорирования дислокаций частицами неструктурной примеси при высокотемпературном отжиге кристаллов). Поэтому высокая плотность дислокаций в отдельных участках кристалла приводит к заметному ухудшению оптической однородности и появлению специфических дефектов — свилей.

Поскольку дислокации, особенно винтовые, тесным образом связаны с процессом роста кристаллов, интересно было изучить, не отражается ли дислокационное строение пирамиды <*c*> в морфологических особенностях рельефа поверхности роста пинакоида и, если подобное соответствие имеется, то нельзя ли использовать его в качестве критерия оценки распределения (а возможно, и плотности) дислокаций в кристалле. Оказалось, что для поверхности базиса в условиях нормального однородного роста характерно образование двух морфологически различных типов рельефа.

Методом рентгеновской топографии мы выявили, что рельеф типа «булыжной мостовой» в чистом виде характерен для практически бездислокационных *z*—кристаллов, в то время как кристаллы, поверхность пинакоида которых покрыта акцессориями роста с активными вершинами, обязательно содержат ростовые дислокации и часто в значительных количествах. Кроме того, установили, что большинство дислокаций в кристаллах со вторым типом рельефа локализовано в ложбинах между акцессориями роста и что в вершине каждой активной акцессории обязательно выходит одна ростовая дислокация с винтовым компонентом вектора Бюргерса. Наличие ростовых дислокаций в вершинах и между акцессориями роста однозначно подтверждается результатами избирательного травления кристаллов кварца. Это дает основание предполагать, что конусовидные акцессории роста на поверхности базиса являются классическими дислокационными холмиками роста, нарастающими по известному механизму Франка.

Таким образом, естественным, присущим кварцу с его кристаллической структурой механизмом отложения вещества на поверхности базиса, является нормальный механизм роста. Причина, по которой на базисе имеет место нормальное отложение вещества, равно, как и причина, по которой на гранях гексагональной при-

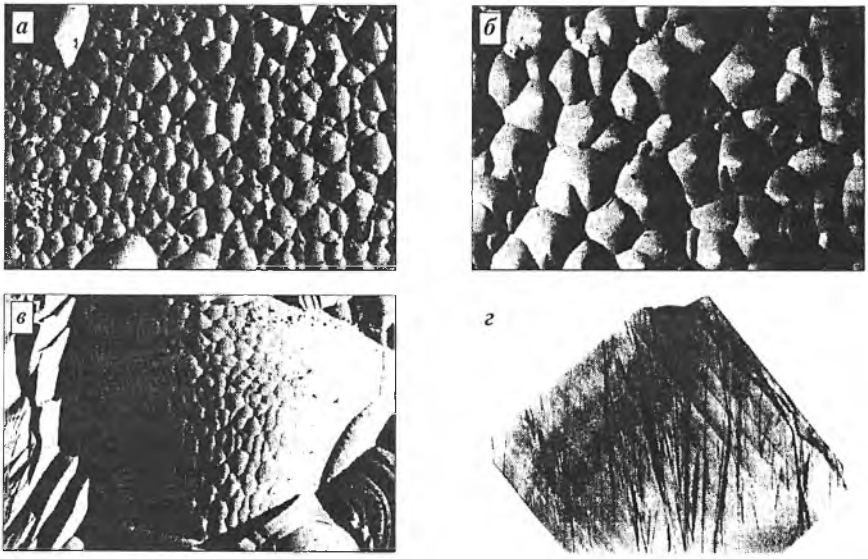


Рис. 76. Рельефы пинакоида.
а — типа «булыжная мостовая»; *б* — с активными акцессориями роста; *в* — промежуточного типа; *г* — рентгеновская топограмма образца, изображенного на рис. 76, *б*. Рефлекс 10$\bar{1}$1. Ув. 1.5.

змы кристаллизация происходит только по тангенциальному механизму, заключается, очевидно, в молекулярной природе отложения кремнезема.

Если же в кристалле имеются ростовые дислокации, то на фоне ячеистой поверхности начинают образовываться активные дислокационные холмики роста, которые при условии достаточно большой плотности дислокаций и соответствующей их локализации постепенно покрывают всю поверхность пинакоида, полностью вытесняя ячейный рельеф. Установлено, что для поверхности пинакоида дислокационный механизм не дает существенного выигрыша в скорости отложения вещества по сравнению с нормальным, хотя некоторое увеличение скорости ($\simeq 10-15$ %), несомненно, имеет место.

Все сказанное выше о соответствии между характером рельефа поверхности пинакоида и дислокационным строением пирамид роста, казалось бы, позволяет предложить надежный морфологический критерий оценки однородности этих кристаллов. В действительности, однако, все обстоит значительно сложнее. По мере отработки технологии выращивания кристаллов оптического кварца было установлено, что трудно избежать образования ростовых дислокаций в кристалле в процессе роста. Образование рельефа типа

«булыжная мостовая» в «чистом виде» является лишь предельным случаем. Более характерно — формирование различных комбинированных типов рельефа.

Анализ особенностей морфологии базисных рельефов роста и дислокационного строения пирамид <*c*> для указанных участков позволяет выделить четыре основных типа рельефа на поверхности пинакоида: 1) рельеф типа «булыжная мостовая» (рис. 76, *а*). Соответствующие пирамиды роста, как правило, полностью бездислокационные; 2) рельеф, составленный активными акцессориями роста (см. рис. 76, *б*). Все акцессории примерно одного размера и, очевидно, относятся к одной и той же генерации (относительно одного и того же времени зарождения). Для таких кристаллов характерна некоторая средняя плотность ростовых дислокаций (порядка 10^2 см$^{-2}$). Подавляющее большинство ростовых дислокаций приурочено к граничным участкам между акцессориями роста (см. рис. 76, *б*). К вершине каждой акцессории обязательно приурочена дислокация с винтовым компонентом вектора Бюргерса. Такой тип рельефа характерен для большинства кристаллов синтетического кварца, поставляемого промышленностью в качестве пьезокварца; 3) рельеф промежуточного типа (между типами 1 и 2). Основная часть поверхности представлена рельефом типа «булыжная мостовая», на фоне которого располагаются (отдельно или группами) активные акцессории роста, обычно близкие по размеру. Расположение активных акцессорий может быть самым разнообразным. Плотность ростовых дислокаций в таких кристаллах — промежуточная (между типами 1 и 2). Распределение дислокаций по объему кристалла резко неравномерное: в основном они приурочены к участкам, покрытым активными акцессориями, и локализованы преимущественно по границам между активными акцессориями, а также между активными акцессориями и поверхностью типа «булыжная мостовая» (см. рис. 76, *г*); 4) для кристаллов, полученных в длительных циклах выращивания, можно выделить еще один тип рельефа, по своей морфологии близкий к предыдущему. Для этого типа также характерно сочетание активных акцессорий и поверхностей типа «булыжная мостовая». Однако, если в третьем случае поверхность типа «булыжная мостовая» выступает в качестве «однородного фона», на котором располагаются активные акцессории, то в четвертом ячеистый рельеф формирует достаточно крупные (до 40 мм) куполовидные обособления (см. рис. 76, *в*). При этом активные акцессории часто имеют сглаженные, а не точечные вершины. Плотность ростовых дислокаций для таких кристаллов относительно невелика, примерно того же порядка, что и для кристаллов с третьим типом рельефа. Большинство дислока-

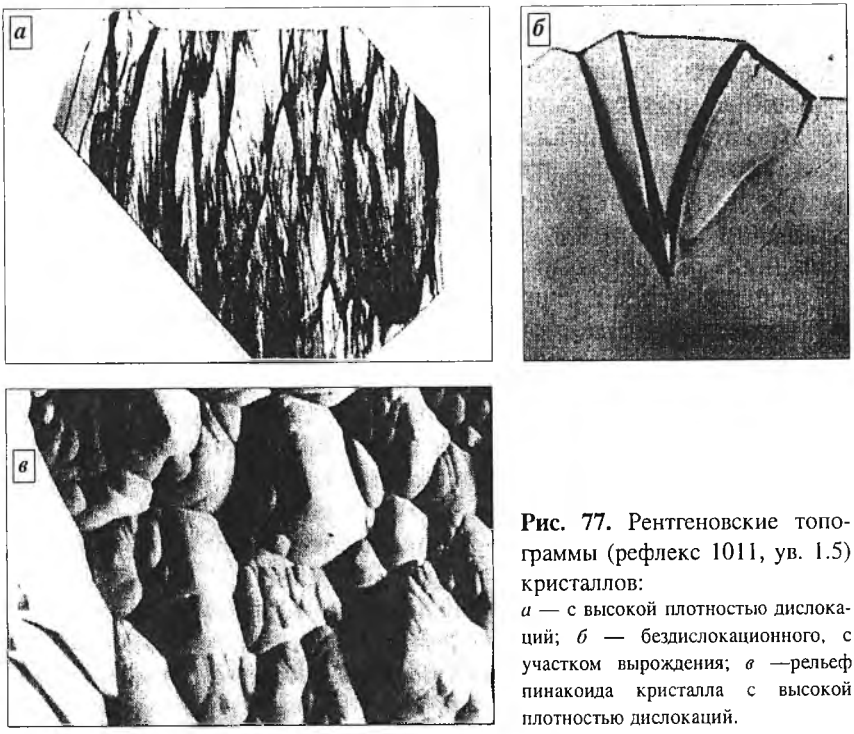


Рис. 77. Рентгеновские топограммы (рефлекс 1011, ув. 1.5) кристаллов:
а — с высокой плотностью дислокаций; *б* — бездислокационного, с участком вырождения; *в* —рельеф пинакоида кристалла с высокой плотностью дислокаций.

ций также приурочено к граничным участкам и к активным акцессориям роста. Однако небольшое количество дислокаций (10 $см^{-2}$) выходит и на куполовидных обособлениях с ячеистым рельефом.

Иногда в результате отклонений от технологических параметров синтеза в кристаллах наблюдается массовое зарождение дислокаций (рис. 77, *а*). Такие кристаллы обычно резко неоднородны, что легко устанавливается как теневым методом, так и путем просмотра полированных z–срезов в скрещенных поляроидах. Для таких кристаллов характерен особый тип рельефа, составленный из множества активных акцессорий роста, резко различающихся по размеру: на склонах относительно крупных акцессорий расположено множество мелких акцессорий и промежуточного размера (см. рис. 77, *в*).

Помимо указанных типов рельефа, на пинакоиде могут образовываться так называемые поверхности вырождения (см. рис. 77, *б*). Ориентировка этих поверхностей чаще всего близка к грани положительной дипирамиды $\{\bar{1}121\}$. Основными известными в настоящее время причинами появления таких вырождений являются следующие: пониженная щелочность раствора, высокие температуры

выращивания, недостаточный массообмен, повышенное содержание примеси алюминия в системе. По мере нарастания кристалла такие поверхности образуют «паразитные» пирамиды, которые (вследствие того, что они гораздо сильнее, чем основная пирамида <*c*>, поглощают структурную примесь алюминия) резко контрастируют на рентгеновских топограммах (см. рис. 77, *б*) и хорошо визуализируются γ–облучением. Паразитные пирамиды представляют собой оптический дефект, и соответствующие им участки должны выбраковываться при разделке кристалла на изделия. Установлено также, что поверхности вырождения образуются преимущественно при длительном наращивании кварца и поэтому в основном приурочены к наружным (прилегающим к поверхности роста) участкам кристалла. Очевидно, их формированию, помимо указанных выше «внешних» причин, способствует также процесс «огрубления» акцессорного рельефа по мере роста кристалла. Увеличение размера акцессорий, которое, несомненно, происходит с увеличением длительности цикла выращивания, должно сопровождаться возрастанием крутизны их склонов, что в свою очередь, может способствовать формированию поверхностей вырождения.

Результаты рентгеновского исследования подтверждают, что образование поверхностей вырождения не связано с дислокационным строением кристаллов. Если же в кристалле имеются ростовые дислокации, то, попадая на границу между поверхностью вырождения и поверхностью базиса, они собираются в этой границе аналогично тому, как они собираются в наиболее глубоких «ложбинах» между акцессориями роста.

Дислокационная структура и процессы роста. Собирание ростовых дислокаций в «жгуты» и «стенки» по мере развития акцессорного рельефа — весьма характерный процесс для пинакоидальных кристаллов кварца. Как уже отмечалось, дислокации не являются причиной формирования ячеистого рельефа. Такой рельеф образуется и на полностью бездислокационных кристаллах как форма проявления неустойчивостей при нормальном механизме отложения вещества. Характерная особенность рельефа типа «булыжная мостовая» — наличие нескольких порядков ячеистости. Это наблюдалось во всех без исключения исследованных кристаллах с таким видом рельефа. На толстых кристаллах наблюдается до трех порядков ячеистости, причем самые мелкие ячейки имеют размер 0.5–1.5 мм. Можно предполагать, что именно этот размер и будет характерным. Существование более крупных (более ранних по времени образования) ячеек связано с тем, что границы между ними, очевидно, «закреплены» скопляющейся там примесью.

Попадая в ложбины ячеистого рельефа, в более глубокие ложбины между активными акцессориями дислокации обычно остаются там, «предпочитая» это компромиссное положение изменению ориентации (чтобы оставаться нормальными либо одному, либо другому склону «ложбины»). Кроме того, дислокации (особенно краевые) активно адсорбируют примесь, что, очевидно, приводит к еще большему снижению скорости роста в этих участках, увеличению глубины межакцессорных «ложбин» и возрастанию крутизны их склонов. Этот процесс, в свою очередь, ведет к прогрессирующей локализации дислокаций в пространстве между акцессориями и собиранию их в «жгуты» и «стенки». Особенно хорошо это явление заметно на кристаллах с большей плотностью дислокаций (см. рис. 77, *а*). В таких кристаллах кварца собирание дислокаций в «жгуты» и «стенки» порождает свилеватое строение, т. е. то, что для других кристаллов обозначается термином «блочность». Значительная разориентация отдельных частей свилеватых кристаллов является причиной, не позволяющей получить достаточно хороший контраст одновременно для всей площади сканируемого образца.

Как ранее было установлено, лишь 15 % ростовых дислокаций в пирамиде <*c*> имеют винтовой компонент и не гаснут в рефлексе 0003. Остальные дислокации являются краевыми. Каждая винтовая дислокация в принципе может формировать активный холмик роста, однако морфологические наблюдения показывают, что активные акцессории порождаются лишь небольшим числом винтовых дислокаций. Причина такого несоответствия остается пока невыясненной. Возможно, здесь сказывается «отравляющая» роль примесей, а также то, что дислокации, локализованные между акцессориями, теряют способность быть активными источниками слоев роста.

Данные рентгеновской топографии показывают, что если на поверхности пинакоида присутствуют конусовидные акцессории, то кристалл обязательно содержит ростовые дислокации, причем подавляющее большинство из них расположено по границам активной акцессории с другими такими же акцессориями или с поверхностью типа «булыжная мостовая», и лишь одна из них точно локализована и выходит в вершине данной акцессории роста. Таким образом, морфологические признаки дают лишь качественную оценку дислокационного строения кристалла.

В литературе до сих пор появляются сообщения, в которых пытаются поставить под сомнение дислокационную природу линейных дефектов в синтетическом кварце. В качестве основных доводов выдвигаются чрезмерно большая ширина этих дефектов и их необычно сильная «травимость» в таких растворах, как плавиковая

кислота, приводящая к образованию протяженных каналов длиной до нескольких десятков миллиметров. Однако оба указанных эффекта могут получить разумное объяснение, если предположить, что ростовые дислокации активно адсорбируют такие примеси, как вода и щелочные металлы, что должно привести к резкому локальному повышению растворимости в области, прилегающей к ядру дислокации. Основным аргументом, подтверждающим дислокационную природу линейных дефектов, является, конечно, наблюдающийся дифракционный контраст. Приведем еще одно наблюдение, свидетельствующее о дислокационной природе этих дефектов. Часто в начальный период ввода автоклава в режим роста наблюдается интенсивное растворение затравочных пластин. Причем растворяются в основном области, прилегающие к линейным дефектам, пронизывающим затравку. Растворение может быть столь интенсивным, что в затравочной пластине образуется множество «дырок», так что она приобретает вид ажурного дырчатого образования. Последующее наращивание кристалла приводит к залечиванию большинства повреждений и формированию весьма совершенных кристаллов. При этом, если травление было сильным, то часть дислокационных «дырок» остается в виде вытянутых газожидких включений. Однако, если отдельное включение порождается одиночным линейным дефектом в затравке, то, как правило, в нарастающем кристалле от этого включения также исходит лишь один линейный дефект, что, несомненно, свидетельствует в пользу его дислокационной природы.

В кристаллах синтетического кварца наблюдаются два рода механических включений, порождающих ростовые дислокации:

а) макроскопические включения, именуемые в практике выращивания «присыпкой», которые под оптическим микроскопом и путем непосредственного извлечения из кристалла идентифицируются как агрегаты микрокристаллов акмита, оксидов железа и кварца; б) тонкодисперсные механические включения пока еще не идентифицированной фазы, образующие белесоватые налеты, выпадающие в подавляющем большинстве случаев на поверхности затравочных пластин. Размеры этих включений столь малы, что они не поддаются изучению под оптическим микроскопом.

Для включений первого рода характерно то, что они захватываются кристаллом в различные периоды роста как вблизи затравки, так и вдали от нее. На этих включениях часто образуются пучки ростовых дислокаций (рис. 78, *а*). Однако примерно так же часто можно наблюдать на рентгеновских топограммах, как захват подобных включений не сопровождается образованием дислокаций. Выпадение тонкодисперсных включений на поверхности затравки

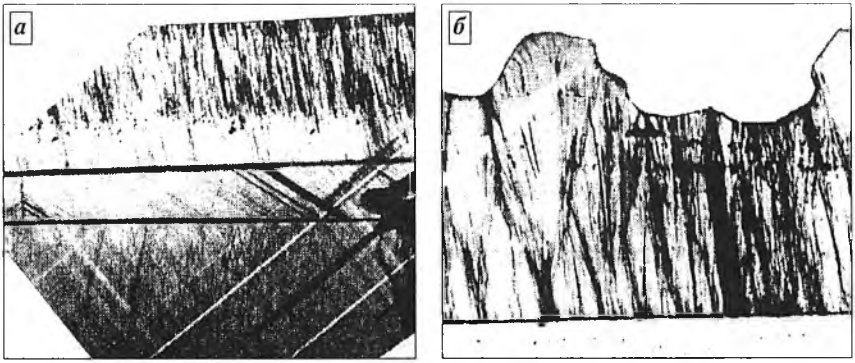


Рис. 78. Рентгеновские топограммы (рефлекс $10\bar{1}1$):
а — зарождение ростовых дислокации на твердых включениях (ув. 1.5); *б* — участок растворения и роста под «экраном» (ув. 6).

обычно сопровождается массовым зарождением ростовых дислокаций, плотность которых составляет до 10^5 см$^{-2}$, а в отдельных случаях превосходит таковую. Кристаллы (или участки кристаллов) с такой плотностью дислокаций имеют резко неоднородное свилеватое строение. Таким образом, мелкодисперсные включения являются одним из наиболее «опасных» дефектов) синтетического оптического кварца. Приуроченность упомянутой фазы к поверхности затравок свидетельствует о том, что ее выделение происходит в начальный период процесса, вероятно, при вводе автоклава в режим. Отмечались случаи выпадения включений, порождающих дислокации в средней части наросшего слоя. После высокотемпературного отжига образца зона, от которой начинаются дислокации, помутнела. Образование примесной зоны в данном случае было связано с запрограммированным «срывом» режима выращивания (температура в течение нескольких часов упала на 150°С); однако дислокации зародились лишь в местах врастания макрочастиц, а не на всей плоскости, адсорбировавшей «тяжелую фазу». В некоторых кристаллах массовое зарождение дислокаций зарегистрировано на покрывающей затравку примеси темного цвета и явно другой (не силикатной) природы.

Кристаллы оптического кварца наращивают на обращенной вниз стороне горизонтально расположенной затравочной пластины. Обращенная вверх сторона затравки обычно закрывается металлическим экраном, и поэтому толщина наросшего на ней слоя составляет несколько миллиметров (величина зазора между затравкой и экраном). Данные рентгеновской топографии показывают, что в этом расположенном под экраном и нараставшем вверх участке

кристалла обычно наблюдается массовое зарождение ростовых дислокаций на механических включениях (см. рис. 78, *б*). Маловероятно, чтобы эти включения в столь больших количествах и почти во всех циклах выращивания заносились под экран потоками раствора. Остается предположить, что включения эти представляют собой продукт взаимодействия раствора с экраном (оксиды или силикаты железа или иных компонентов), отслоившийся от него и осевший на поверхность кристалла. Экспериментальная проверка этого предположения легко может быть проведена путем выращивания контрольного кристалла, экранированного пластиной из благородного металла.

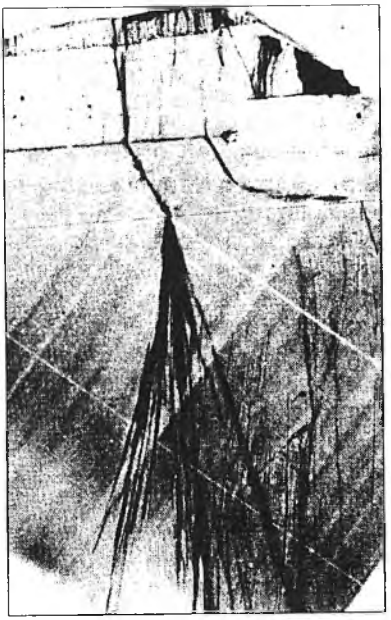


Рис. 79. Рентгеновская топограмма. Рефлекс $10\bar{1}1$. Ув. 2.

Механические повреждения затравочной пластины, такие, как трещины, а также искусственно образованные отверстия и запилы, являются источниками дислокаций. Многочисленные подтверждения этому были получены при съемке рентгеновских топограмм. На рис. 79 видны пучки дислокаций, исходящие от трещины в затравочной пластине. На поверхности пинакоида этого кристалла на фоне рельефа «булыжной мостовой» в участке над трещиной расположена гряда активных акцессорий роста.

Некоторые особенности реальной структуры кристаллов синтетического кварца по данным рентгеновской топографии

Стремление к минимальной энергии заставляет ростовые дислокации ориентироваться в направлении, близком к вектору скорости роста данной грани. Это хорошо иллюстрируется многочисленными примерами преломления ростовых дислокаций при переходе из одной пирамиды роста в другую. Зачастую это свойство дислокаций может быть использовано для распознавания поверхности роста на поверхности растворения. При выращивании кристаллов оптического кварца в некоторых случаях под экраном в результате

затрудненной диффузии раствора процессы роста чередуются с процессами растворения. В результате образуется поверхность со сложным рельефом и с глубокими «ложбинами», образовавшимися, очевидно, в результате частичного растворения кристалла. Рентгеновская топограмма такого образца показывает, что в отдельных участках действительно имело место растворение: ростовые дислокации срезаются поверхностью растворения под различными, часто весьма острыми углами (см. рис. 78, *б*). В других же местах после периода растворения последовал период роста: ростовые дислокации изгибаются так, что их направление становится примерно перпендикулярным к поверхностям граней регенерации (см. рис. 78, *б*). Места изгиба дислокаций соответствуют тому уровню, до которого происходило растворение и от которого началась регенерация кристалла.

Как известно, грани положительной тригональной призмы на полярной диаграмме скоростей роста кристалла кварца соответствует седловая точка: в сечении xz ей соответствует минимум, тогда как в сечении, перпендикулярном к оси z, — резкий максимум. Это обстоятельство приводит к неустойчивости этой грани. При малейшем отклонении от точной ориентировки, соответствующей кристаллографической плоскости $(1\bar{1}20)$, на ней появляются ступеньки граней других индексов. Обычно образуются ступеньки сингулярных граней гексагональной призмы и граней положительной тригональной дипирамиды <+*s*>. По мере нарастания кристалла такие грани образуют «паразитные» пирамиды <+*x*>). На рис. 80 видно образование «паразитных» пирамид <+*s*> при наращивании кристаллов по плоскости $(1\bar{1}20)$ в щелочной и фторидной системах соответственно. Хорошо прослеживается укрупнение рельефа по мере роста вследствие слияния более мелких ступенек граней в более крупные. Видно также, что по мере нарастания основной грани <+*x*> ступеньки <+*s*> во фторидной системе испытывают значительное тангенциальное смещение, тогда как в щелочной системе такого смещения почти не наблюдается, что объясняется различием соотношений скоростей роста граней $+x$ и $+s$ в указанных двух системах.

При выращивании кристаллов кварца (с использованием затравок $z-$ или $x-$среза, удлиненных по оси y) на них часто образуются довольно большие по объему пирамиды роста граней положительных тригональных дипирамид <+*s*>. Истинный символ этих граней пока не установлен. Измерение их ориентации с помощью прикладного гониометра дает углы, не позволяющие приписать им простой символ. Ближе всего эти поверхности к рациональной плоскости $(1\bar{1}22)$. Эти пирамиды обычно весьма активно захваты-

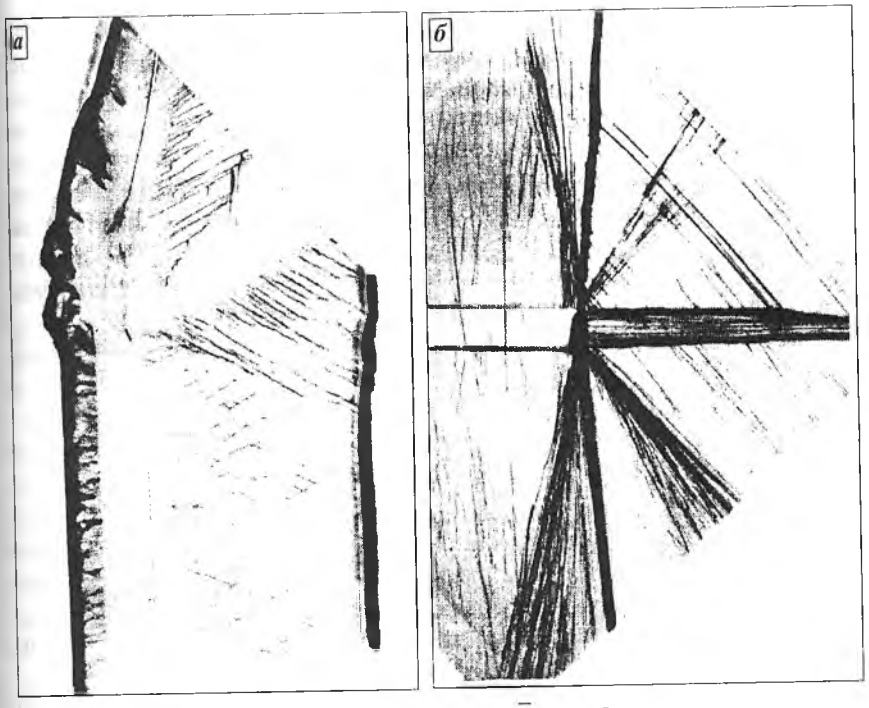


Рис. 80. Рентгеновские топограммы. Рефлекс $10\bar{1}1$. Ув. 2:
а — пирамида <+*x*>–кристалла, выращенного во фторидном растворе;
б — псевдозонарность в пирамиде <+*x*> и <+*s*>.

вают структурную примесь алюминия и при облучении интенсивно окрашиваются в дымчатый цвет. Обращает на себя внимание несколько необычный характер распределения окраски. При просмотре *y*–срезов, приготовленных из таких кристаллов, наряду с истинными четкими зонами сгущения и разряжения дымчатой окраски, которым соответствуют аналогичные зоны в пирамиде <+*x*> наблюдаются расплывчатые зонарные полосы. Замечено, что четкость этих полос возрастает при отклонении пластины на некоторый угол от того положения, при котором она обычно рассматривается, т. е. когда луч зрения перпендикулярен к плоскости *y*. Замечено также, что дымчатая окраска в указанных полосах обладает аномальным плеохроизмом, причем при одной и той же ориентации кристалла некоторые участки имеют зеленоватый, а другие — фиолетовый оттенок. Объяснение этих эффектов было найдено при анализе морфологии поверхности +*s*. Для этой поверхности характерными формами роста являются «крышеподобные образования» с «коньком крыши», вытянутым перпендикулярно к оси L_3. Разные

скаты этих «крыш», очевидно, соответствуют участкам пирамиды роста с разными оттенками дымчатой окраски. По мере роста эти образования перемещаются не только в нормальном по отношению к грани s направлении, но испытывают также тангенциальные смещения в направлении оси y. При этом в объеме кристалла остаются следы перемещения этих «скатов» в виде «паразитных» пирамид. Угол наклона этих образований определяется отношением нормальной скорости перемещения к тангенциальной. При пересечении этих образований поверхностью y–пластины они образуют полочки псевдозонарности.

Предложенная модель подтверждается данными рентгеновской топографии. Приведенная на рис. 80, *б* топограмма y–пластины снималась в R–рефлексе. Поскольку плоскость дифракции не составляет угол 90° с плоскостью пластины, топограмма представляет не истинное, а несколько искаженное ее изображение. Поэтому границы пирамид роста <+s>/<c> и <+s>/<+x> так же, как и другие секториальные границы, нормальные плоскости пластины, изображаются не одной, а двумя полосами контраста. Эти полосы соответствуют пересечению границ секторов с верхней и нижней поверхностями пластины. В пирамиде <+s> можно рассмотреть пары зонарных контрастных полос, примыкающих соответственно к разным полосам указанных выше пар, соответствующих одной и той же секториальной границе. Тот факт, что расстояние между полосами в каждой зонарной паре значительно больше, чем расстояние между парами секториальной границы, говорит о том, что соответствующие зоны расположены не под прямым, а под острым углом к плоскости пластины.

Бразильские двойники в кристаллах синтетического кварца

Бразильские двойники в кварце представляют собой закономерные срастания правого и левого кварца с параллельным расположением осей 3 и антипараллельным расположением полярных осей 2 в двойниковых индивидах. Они относятся к одному из двух (наряду с дофинейскими двойниками) наиболее распространенных типов двойников в кварце вообще. Широко распространены эти двойники и в кристаллах синтетического кварца. В последние годы применение метода дифракционного контраста в сочетании с детальным геометрическим анализом структуры кварца позволило построить модель бразильской двойниковой границы и понять условия формирования этих дефектов во время роста кристаллов. К построению модели бразильской двойниковой границы можно подойти двумя путями.

Первый путь, который условно можно назвать экспериментальным, заключается в следующем. Методом дифракционного контраста с использованием рентгеновской топографии (для макродвойников) или под электронным микроскопом (для микродвойников) исследуется контраст двойниковой границы в различных отражениях. Затем по известной методике определяется вектор относительного смещения (H) решеток двойниковых компонентов (например, для большинства бразильских двойников установлены $H_1 = \pm {}^1/_2\,[110]$, $H_2 = {}^1/_6\,[302]$ или $H_3 = {}^1/_6\,[032]$). Затем две структуры из начальной двойниковой ориентации с совпадающими решетками смещаются одна относительно другой на вектор H. После этого производится усреднение положений атомов двух структур, и такая усредненная модель приписывается двойниковой границе. Однако, как показал последующий анализ, такой «прямой» метод не всегда приводит к правильной модели. Было замечено, что в сдвинутых на векторы структурах, близких к H_1–, H_2– или H_3–структурам, совпадают два кислорода (из шести, содержащихся в элементарной ячейке) (рис. 81). Причем атомы кислорода соединяют два последовательных R–слоя структуры (см. рис. 81, *а*). Поэтому полностью когерентный переход от одного двойникового индивида к другому осуществляется именно через эти два атома. Интересной особенностью структуры α–кварца является то, что в модели бразильской двойниковой границы переходный угол Si—O—Si равен 138.5°, т. е. всегда на 5.5° меньше идеального значения этого угла в монокристалле (~144°). Поэтому бразильская граница является энергетически почти равноценной монокристаллу. Небольшое различие углов, очевидно, устраняется вхождением изоморфных примесей типа $[Al^{3+}]Li^+$ или $[Fe^{3+}]Li^+$, с которыми связана радиационная цитриновая или аметистовая окраска. Микроизоморфизм указанного типа, очевидно, изменяет стерические характеристики структуры в «нужном» направлении. Именно поэтому, очевидно, бразильские двойники широко распространены в упомянутых разновидностях кварца, особенно в аметистах.

Второй путь может быть назван кристаллографическим (или теоретическим). Как уже упоминалось, бразильские двойники характеризуются параллельным расположением осей 3 и антипараллельным расположением осей 2. Такая взаимная ориентация структур может быть получена, если в качестве двойникующего элемента симметрии выбрать одну из плоскостей отражения $\{1\bar{1}20\}$. Можно воспользоваться этим приемом, давно известным в макроскопической кристаллографии, для построения модели двойниковой границы на микроскопическом уровне. Для того, чтобы граница была когерентна, необходимо, чтобы левая структура кварца

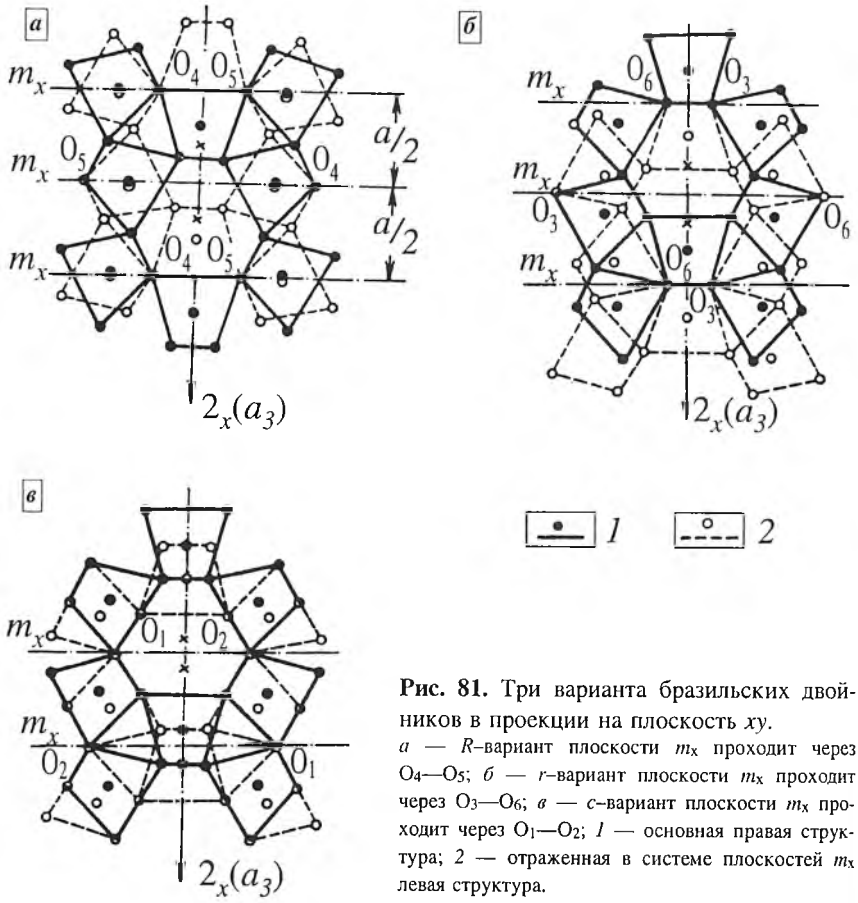


Рис. 81. Три варианта бразильских двойников в проекции на плоскость *xy*.
а — *R*–вариант плоскости m_x проходит через O_4—O_5; *б* — *r*–вариант плоскости m_x проходит через O_3—O_6; *в* — *c*–вариант плоскости m_x проходит через O_1—O_2; *1* — основная правая структура; *2* — отраженная в системе плоскостей m_x левая структура.

переходила в правую через пограничные атомы кислорода. Это условие может быть выполнено, если двойникующие плоскости проводить именно через эти атомы (тогда при отражении атомы, расположенные в этих плоскостях, останутся на месте). Выберем в качестве двойникующего элемента одну из трех возможных плоскостей m_x. При этом шесть атомов кислорода в элементарной ячейке разобьются на три пары, связанные осью $2x$, перпендикулярной к выбранной плоскости. Таким образом, у нас останутся только три варианта проведения двойникующих плоскостей через пары атомов O_5—O_4, O_3—O_6 или O_2—O_1 (см. рис. 81). Анализ структуры кварца на проекциях *xy* и *yz* показывает, что системы этих атомов соединяют в структуре кварца два последовательных *R*–, *r*– и *c*–слоя соответственно (рис. 82). В каждом из трех вариантов мысленно раз-

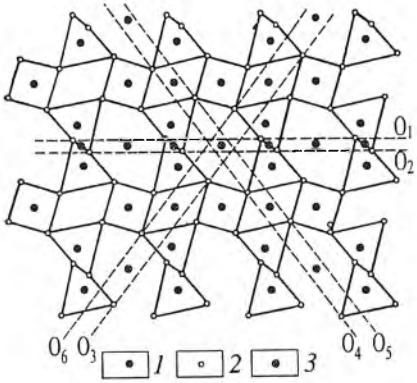


Рис. 82. Три варианта бразильских двойников в проекции на плоскость *zy*. Линии, разделяющие двойниковые области (пунктир), проведены через атомы O_4—O_5 (*R*–вариант), O_3—O_6 (*r*–вариант), O_1—O_2 (*c*–вариант). Двойникующие плоскости m_x параллельны плоскости чертежа; *1*—*2* атомы Si (*1*) и O (2); *3* — результирующие двойникующие центры инверсии.

делим структуру кварца на две части системой указанных атомов. Проведем через эти атомы систему двойникующих плоскостей m_x и отразим в них одну из частей структуры. Периодическая (с периодом $a/2$; см. рис. 81, *а*) система двойникующих плоскостей m_x при таком отражении совместится сама с собой, а граничные атомы кислорода, расположенные в плоскостях отражения, не займут определенного положения и по-прежнему (как до отражения в монокристалле) будут связывать обе части структуры, но уже в двойниковом положении. В результате такого отражения в каждом из трех вариантов мы получим модель бразильского двойника с когерентной границей.

Однако, как показал проведенный нами анализ, только один из трех вариантов, основанный на *R*–границе, является удовлетворительным по стерическим условиям. Как отмечалось выше, в этом случае переходный угол Si_n—O—Si_λ, составляет 138.5°. Это значение близко к естественному углу Si—O—Si в структуре кварца (144°), что делает такую границу мало напряженной. В случае *r*–границы переходный угол почти на 30° отличается от идеального и составляет примерно 114°. В третьем варианте — *c*–границы — построение модели приводит к сдваиванию тетраэдров по общему ребру; граничный угол Si—O—Si в такой системе близок к 70°. Очевидно, и *r*–, и *c*–варианты неприемлемы из энергетических соображений.

Контролирующим фактором правильности той или иной модели может также служить сопоставление значений векторов смещения решеток в каждом из вариантов с экспериментальными значениями этих векторов, найденными методом дифракционного контраста. Такое сопоставление (табл. 15) подтверждает корректность *R*–модели. Поскольку во всех трех вариантах двойникующие плоскос-

Таблица 15

Значения векторов смещения для ряда моделей

Модель	Теоретическое	Экспериментальное
R	0.58 [110]	±0.5 [110]
r	0.69 [110]	±0.5 [110]
c	0.11 [110]	±0.5 [110]

ти m_x не проходят через начало координат (центры шестиугольников), решетки двойниковых компонентов после отражения будут смещены относительно друг друга на вектор $2b$, где b – расстояние плоскости m_x от начала координат (см. рис. 82).

В рассматриваемой R–модели двойниковые компоненты связаны двумя последовательными преобразованиями симметрии: поворотом вокруг граничной системы осей 2 и 2_1 и отражением в системе плоскостей $\{11\bar{2}0\}$, перпендикулярных к осям. Результирующими двойникующими элементами симметрии на микроскопическом уровне будут центры инверсии, расположенные в виде ромбоэдрической сетки между двойниковыми компонентами на пересечении системы плоскостей $(11\bar{2}0)$ и осей 2 и 2_1 со сдвигом на $^1/_4a$ (см. рис. 82). Таким образом, согласно R–модели, бразильские двойники в α–кварце относятся к категории инверсионных двойников. Это согласуется с их макроскопической симметрией, поскольку $32m = 32I$.

По мере увеличения температуры (наряду с общим термическим расширением структуры кварца) наблюдается уменьшение величины c/a, что хорошо объясняется постепенным разворотом вокруг осей a. Этот разворот происходит до тех пор, пока в точке α ↔ β–перехода симметрия каждого тетраэдра не станет 222, а общая симметрия структуры – гексагональной. При этом конфигурация R– и r–слоев трансформируется в промежуточную конфигурацию гексагональной дипирамиды β–кварца. Расчет показывает, что переходный угол Si–O–Si в аналогичной модели двойниковой границы β–кварца равен 130° (в монокристалле β–кварца – 155°). Различие в 25°, очевидно, слишком велико и делает такие срастания, так же как и срастания по плоскостям r в β–кварце, энергетически неприемлемыми. Поэтому бразильские двойники никогда не наблюдаются в первично высокотемпературном кварце.

Из сказанного следует, что с повышением температуры кристаллизации вероятность образования бразильских двойников в α–кварце должна уменьшаться (уменьшается граничный угол Si–O–Si, и, следовательно, напряжение в границе возрастает). Поэтому наличие бразильских двойников в образцах природного кварца может указывать на первично низкотемпературное их происхождение

(при этом, конечно, необходимо учитывать возможное осложняющее влияние примесей). Действительно, в минералогической литературе неоднократно отмечалось, что бразильские двойники особенно часто встречаются в кристаллах кварца низкотемпературного генезиса. Об этом же свидетельствует широко известный факт приуроченности двойников к внешним участкам кристаллов. Экспериментальные исследования температурной зависимости формирования двойников (с учетом влияния примесного фона) могут оказаться весьма полезными при рассмотрении различных аспектов проблем типоморфизма α–кварца.

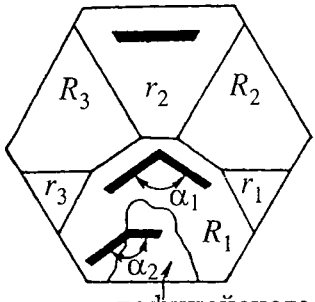


Рис. 83. Схема бразильских двойников на гранях *R*, *r* и при переходе бразильского двойника в дофинейский. Зачерненные фигуры — бразильские двойники; α_1 — 94°; α_2 — 137°.

Прямым подтверждением правильности *R*–модели бразильской двойниковой границы является непосредственное наблюдение *R*–ориентаций этих границ в природных и синтетических кристаллах кварца.

При выращивании кристаллов кварца из щелочных растворов бразильские двойники образуются практически во всех основных пирамидах роста (хотя и далеко не с одинаковой для различных пирамид вероятностью). Чаще всего двойники образуются в пирамидах основных положительных ромбоэдров <*R*> и пирамидах отрицательной тригональной призмы <–*x*>. В первом случае они имеют форму тонких пластин, ориентированных параллельно смежным с нарастающей гранью плоскостям того же положительного ромбоэдра *R*. Поэтому след выхода их на растущую грань всегда параллелен ребрам *R*/*R* (рис. 83). Иногда наблюдается объединение таких пластин в «крышеподобные» образования. Толщина бразильских двойниковых ламелей для кристаллов синтетического кварца обычно не превышает долей миллиметра. Аналогичные «крышеобразные» двойники (но с ламелями значительно большей толщины) встречаются в кристаллах природного кварца. В базисных срезах этот тип двойников представлен прямолинейными вростками, сходящимися под углом 60°. Сходные по форме бразильские микродвойниковые ламели толщиной в несколько нанометров широко распространены в природных и синтетических аметистах и подробно описаны в литературе.







Рис. 84. Бразильские двойники, выявленные травлением на поверхности $-x$:
после сошлифовки, ув. 2 (*а*) в пирамиде <*r*> на срезе *yz*, ув. 2 (*б*), на поверхности грани, ув. 3 (*в*). На рис. *а*, *б* ось *y* горизонтальна, ось *z* вертикальна; на рис. *в* ось *x* горизонтальна, ось *z* вертикальна.

Достаточно часто наблюдается формирование двойников в пирамидах <$-x$>. В этом случае они имеют характерное морфологическое проявление на поверхности $-x$, маскирующее истинную R–ориентацию самих двойниковых индивидов. Существенно более высокая скорость роста поверхности $+x$ по сравнению с $-x$ приводит к образованию входящих углов между двойником и матрицей. Зарастание таких углов и создает характерный морфологический облик таких образований. Однако после сошлифовки двойниковых акцессорий и травления четко выявляется все та же R–ориентация двойников этого типа (рис. 84, *а*).

Значительно реже, чем в пирамидах <R> и <$-x$>, двойники формируются в пирамидах <r>. В «чистом виде» образование таких двойников было отмечено лишь в одном длительном цикле выращивания, проводившемся при малых пересыщениях. В этом случае двойниковые границы ориентируются преимущественно параллельно противолежащей грани R, составляющей с нарастающей гранью угол 76.5° (см. рис. 84, *б*), а двойниковые ламели вытягиваются вдоль оси x (см. рис. 84, *в*). Этот же тип ориентации бразильских двойников более широко распространен в том случае, когда мелкие двойники на грани R (имеющие, как это было отмечено

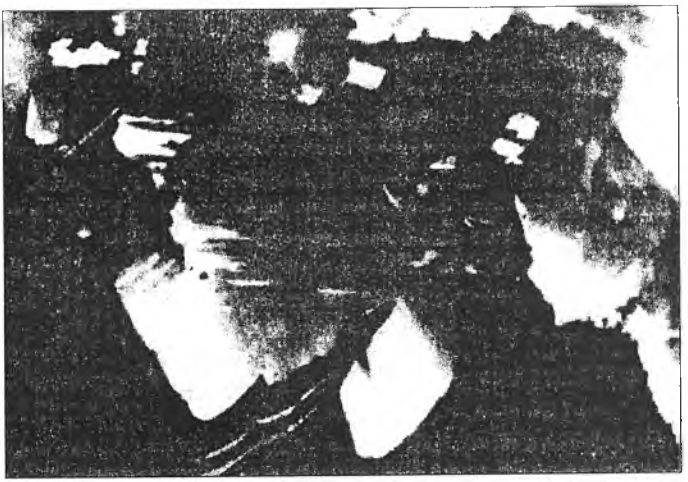


Рис. 85. Переход бразильских двойников из пирамиды <*R*> в <*r*>–компонент дофинейского двойника. Ув. 5.

выше, *R*/*R*–ориентацию) переходят в *r*–компонент дофинейского двойника, сформировавшегося и разрастающегося на основной *R*–грани (рис. 85). При этом граница, а вместе с ней и вся двойниковая ламель резко отклоняются, принимая энергетически выгодную *R*–ориентацию. Если бы двойниковая ламель сохраняла свое направление при входе в дофинейский двойник, граница вынуждена была бы проходить вдоль *r*–плоскости, что неприемлемо в свете рассмотренных нами вариантов двойниковых моделей.

Недавно спонтанные бразильские двойники были обнаружены в пирамидах <*c*> кристаллов синтетического кварца. Как отмечает В. Новоселов, эти двойники образуются относительно редко при больших скоростях роста поверхности пинакоида. Для этих двойников также характерна *R*–ориентация двойниковой границы.

Были поставлены специальные опыты по выращиванию кварца на затравках базисного среза из природного кварца, содержащих крупные бразильские двойники крышеподобной формы. Предварительное протравливание затравочных пластин показало, что все двойниковые вростки в них имеют *R*–ориентацию. Результаты травления выросших кристаллов, а также рентгеновские топограммы пластин базисной ориентации, вырезанных из затравки, и выросшего материала, показали, что большая часть двойниковых границ продолжается в выросшем кристалле вдоль *R*–плоскостей, т. е. под углом приблизительно 53° к поверхности нарастания. Однако известно, что границы дофинейских двойников, энергия которых

мало зависит от направления, в аналогичных случаях всегда ориентируется нормально к поверхности роста, как того и требует принцип минимальности энергии. Искривление границы наблюдалось лишь над участком «конька крыши», т. е. над местом стыка двойниковых R–ламелей, по которому проходят поперечные дислокации. Строение этих участков в наросшем материале пока неясно. Возможно, в этих участках происходит нарушение сплошности кристаллов.

В некоторых кристаллах синтетического кварца по мере разрастания бразильских двойников также наблюдалось искривление двойниковых границ. Макроскопическая криволинейность двойниковой границы может быть объяснена ее сложным строением аналогично тому, как это сделано при расшифровке природы «полосок Брюстера» в кристаллах аметиста. В 1982 г. А. Макларен и Д. Питкелли отметили, что макроскопически криволинейная бразильская двойниковая граница в микромасштабе составлена из плоских участков различной протяженности, параллельных двум смежным R–плоскостям. Такое зигзагообразное на микроуровне строение границы может создать иллюзию ее макроскопической криволинейности.

В заключение остановимся на вопросе зарождения бразильских двойников. Из природы этих образований следует, что они имеют чисто ростовое происхождение и не могут быть получены деформационным путем. Трудно представить, чтобы структура правого кварца трансформировалась в структуру левого в результате подвижек атомов. Если такие превращения и возможны, то, во–первых, маловероятно, чтобы они захватывали достаточно большие объемы кристалла, и, во–вторых, для своего существования они, очевидно, требуют больших энергий и поэтому вряд ли возможны в условиях роста α–кварца. Ростовое происхождение бразильских двойников подтверждается тем наблюдением, что во всех описанных случаях они образуются преимущественно на гранях, обращенных вверх во время роста кристалла. Это проще всего объяснить, предположив спонтанное зарождение энантиоморфных микрокристаллов в растворе, их оседание на обращенные вверх грани и прирастание своими R–гранями к плоским микроучасткам R–граней материнского кристалла в двойниковой ориентации. Такой способ зарождения бразильских двойников позволяет легко объяснить их образование в пирамидах $<R>$ и $<c>$, значительно труднее — в пирамидах $<r>$ и $<-x>$, поскольку представить, что на соответствующих гранях могли формироваться хотя бы микроучастки граней R, невозможно.

Дофинейские двойники и α ↔ β-переход в кварце

Природа α ↔ β-перехода кварца долгое время оставалось невыясненной. Однако в результате детального теоретического и экспериментального изучения этой проблемы в последние два десятилетия можно утверждать, что α ↔ β-переход кварца относится к типу так называемых переходов со смещением. Такого рода фазовые переходы хорошо исследованы для некоторых классов твердых тел, в частности, для сегнетоэлектриков, ферромагнетиков и так называемых ферроэластиков. При таких переходах происходит не кардинальная перестройка структуры, а лишь изменение ее симметрии в результате небольших смещений или (и) поворотов атомов. Обычно при понижении температуры более высокотемпературная и, как правило, более высокосимметричная модификация в результате потери устойчивости определенного типа присущих ей колебаний (так называемой «мягкой моды») скачком (фазовый переход I рода) или без скачка (фазовый переход II рода) уменьшает симметрию. Группа симметрии низкотемпературной фазы обязательно является подгруппой группы симметрии высокотемпературной фазы. В результате такого перехода кристалл может распасться на n закономерно ориентированных доменов (где n — индекс высокосимметричной группы по низкосимметричной подгруппе). В тех случаях, когда n=2, такие домены могут быть названы двойниками. Следует отметить, что такими доменами, на которые разбивается β-фаза при переходе в α-фазу, являются дофинейские двойники в кварце.

Как происходит подобная «иерархическая дисимметризация» кристаллических структур? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо в каждом конкретном случае сопоставить группы симметрии высокосимметричной и низкосимметричной фаз. Возможен только один путь такого изменения симметрии структуры — это небольшие (в пределах сохранения топологических особенностей структуры) смещения и (или) повороты атомов высокосимметричной фазы вдоль (вокруг) тех элементов симметрии плоскостей осей), которые сохраняются в низкосимметричной группе.

Рассмотрим это на примере β ↔ α-перехода кварца. Кристаллы α-, β-кварца описываются в двух энантиоморфных гексагональных группах $p6_422$ и $p6_222$; низкотемпературный α-кварц имеет тригональную симметрию и группы $p3_121$ и $p3_221$ соответственно. Структуры обеих модификаций по своей топологии совершенно идентичны: они состоят из почти правильных кремнекислородных тетраэдров (в α-кварце, по данным [156], длины связей Si—O со-

ставляют 0.1603 нм и 0.1611 нм, а углы O—Si—O — 108.74°, 110.16°, 110.04°, 110.08°. В β–кварце длина всех четырех связей равна 0.1594 нм, а углы 106.8°, 110.24°, 111.5°), объединенных в каркас общими вершинами. Более высокая симметрия β–фазы связана с добавлением в группу $p3_121$ ($p3_221$) системы осей $2y$ — вдоль длинных диагоналей ромба элементарной ячейки. При этом как производная возникает система осей $2z$, а оси 3_1 (3_2) переходят соответственно в оси 6_4 (6_2). В структуре β–кварца атомы кремния расположены в трехкратных беспараметрических позициях на пересечении осей $2x$, $2y$ и $2z$, а атомы кислорода — в однопараметрической позиции на осях $2y$. В структуре α–кварца атомы кремния расположены на осях $2x$ и характеризуются одним параметром, а атомы кислорода — в шестикратной позиции общего положения.

Сопоставление обеих структур показывает, что переход от структуры β–фазы к структуре α–фазы может быть совершен одновременным поворотом тетраэдров на один и тот же небольшой угол в одну сторону вокруг системы осей $2x$, на которые они «нанизаны» и которые сохраняются в α–фазе. При такой операции неизбежны также одновременные смещения тетраэдров вдоль осей $2x$. Это хорошо видно из сравнения z–проекций структуры обеих фаз. В β–фазе проекция тетраэдра на плоскость xy — прямоугольник (для правильного тетраэдра —квадрат). Поэтому вокруг оси 6_4 (6_2) наклонные ребра тетраэдров образуют в проекции правильный шестиугольник. В α–кварце тетраэдр в результате наклона вокруг оси $2x$ в xy–проекции имеет форму трапеции. Поэтому вокруг соответствующих осей 3_1 (3_2) вместо правильного шестиугольника образуется шестиугольник с углами 120°, но с чередованием более длинных и более коротких сторон. А это означает, что тетраэдры сдвинуты вдоль осей $2x$ из своих исходных положений в β–фазе (расстояния до коротких сторон шестиугольника из центра больше, чем до длинных). В результате такого одновременного поворота и сдвига всех тетраэдров вдоль системы осей $2x$ в структуре исчезают оси $2y$ и $2z$, а оси 6_4 (6_2) превращаются в оси 3_1 (3_2); оставшиеся оси $2x$ становятся полярными. Исходные группы $p6_422$ ($p6_222$) дисимметризуются до своих подгрупп $p3_121$ ($p3_221$).

Г. Гримм и Б. Дорнер [157] рассмотрели геометрию перехода структуры β–кварца в структуру α–кварца и показали, что такой переход может быть описан единственным параметром, а именно — углом поворота тетраэдров δ вокруг осей $2x$. Анализ модели показал, что при таком повороте происходит некоторое уменьшение осей a_0 и c_0. Были выведены соотношения для всех параметров

структуры кварца (параметров элементарной ячейки и координат атомов) в зависимости от угла δ как в предположении жестких и идеально правильных тетраэдров, так и для несколько искаженных реальных тетраэдров, установленных рентгеноструктурными исследованиями кварца.

Эти модельные соотношения достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным, полученным для структуры кварца при различных температурах.

Основываясь на теории фазовых переходов, Л. Ландау, Г. Гримм и Б. Дорнер [157] получили также температурную зависимость угла поворота δ:

$$\delta^2 = 2/3\delta_0^2 (1 + \sqrt{1 - 3/4[(T - T_c)/(T_0 - T_c)]}),$$

где $T_0 = 573°C$, $T_0 - T_c = 10°C$, а $\delta_0 = 7.5°$ (скачок угла в точке фазового перехода). В точке фазового перехода угол испытывает скачок в 7.3°, что позволяет отнести $\alpha \leftrightarrow \beta$–переход к переходам I рода. При комнатной температуре значение угла δ составляет примерно 16.3°.

Из рассматриваемой модели видно, что поворот тетраэдров из исходного положения в β–фазе может быть осуществлен в две стороны (по часовой и против часовой стрелки при заданной ориентации структуры) и что обе структуры, полученные поворотом тетраэдров на углы +δ и −δ, могут быть совмещены поворотом на 180° вокруг осей $2y$ или $2z$ (т. е. вокруг тех элементов симметрии, которые «исчезли» при дисимметризации группы $p622$). Однако известно, что сросток двух индивидов кварца одного знака энантиоморфизма с параллельными решетками, развернутых друг относительно друга на 180° вокруг оси $2y$ или $2z$, является ничем иным как дофинейским двойником.

Таким образом, модель $\beta \leftrightarrow \alpha$–перехода одновременно может быть моделью образования дофинейских (механических) двойников кварца. Из этой модели ясно, что для образования дофинейского двойника все тетраэдры в структуре исходного индивида должны совершать коллективный поворот вокруг системы осей $2x$ на угол 2δ и небольшой сдвиг вдоль этих осей. При такой трансформации вся двойникующаяся структура должна пройти через конфигурацию β–фазы, что, очевидно, требует затраты энергии. При комнатной температуре угол поворота 2δ составляет 32.6°, а сдвиг — приблизительно 0.3 нм. Зависимость угла δ от T вблизи точки фазового перехода объясняет хорошо известное и многократно описанное влияние температуры на образование дофинейских двойников. Столь же естественно объясняется и анизотропия образования механических двойников в кварце. А. В. Шубников и

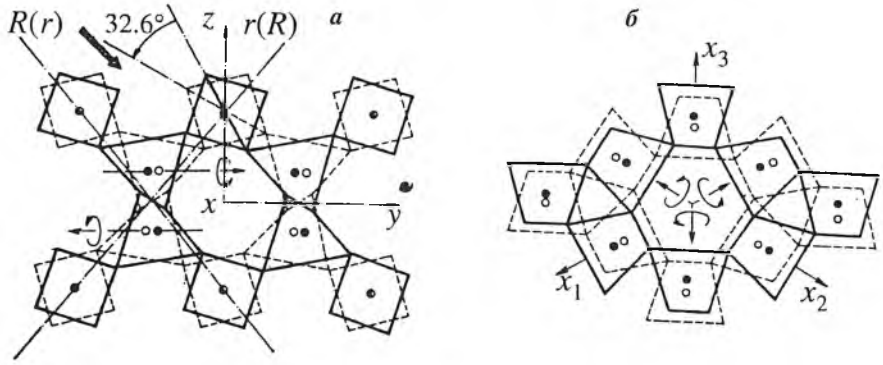


Рис. 86. Структурная схема образования дофинейского (механического) двойника в α–кварце:
а — проекция на плоскость {1$\bar{1}$20}; *б* — проекция на плоскость (0001). Жирная стрелка — одно из шести направлений эффективного механического двойникования давлением исходной структуры.

Е. В. Цинзерлинг показали, что при сосредоточенной механической нагрузке на плоскость базиса дофинейские двойники образуются в тех трех секторах, в которых давление от шаровидного индентора направлено приблизительно нормально к плоскостям отрицательного ромбоэдра *r*. Из структурной схемы образования дофинейского двойника видно, что необходимые смещения и поворот тетраэдров могут быть осуществлены при давлении именно в направлении малого (но не большого) ромбоэдра (рис. 86).

В последнее время появился ряд работ, в которых показано, что в низкотемпературной «окрестности» α ↔ β–перехода в кварце образуется сетка дофинейских двойников — доменов, размеры которых уменьшаются по мере приближения к точке перехода. С рассеиванием на этих двойниках, очевидно, связаны различные критические явления, наблюдавшиеся ранее в кварце. Установлено также спонтанное обращение двойниковых доменов вблизи точки перехода, которое легко объясняется скачком угла δ. При этом некоторые исследователи придерживаются той точки зрения, что структура β–кварца гексагональная только в среднем по тригональным α_1 и α_2 микродоменам (дофинейским двойникам на уровне элементарной ячейки). При этом атомы, лежащие по границам этих доменов, занимают положение в гексагональной структуре, а атомы внутри доменов распределены по двум тригональным позициям. «Обращение» таких микродоменов с частотой порядка 10^9 Гц, очевидно, и соответствует упоминавшейся в начале работы «мягкой моде», ко-

торая для β–кварца была обнаружена и исследована методом неупругого рассеивания нейтронов.

Дофинейские двойники и «фигура удара» в кварце

А. В. Шубников и Е. В. Цинзерлинг установили, что в результате резкого и сосредоточенного удара по поверхности кристалла кварца в его объеме образуется так называемая «фигура удара» — система трещин, имеющая в первом приближении форму параболоида вращения, поверхность которого срезана плоскостями малого (отрицательного) ромбоэдра r. В тех случаях, когда образец имеет относительно небольшую толщину, а удар нанесен с достаточной силой, происходит полное выталкивание такой «фигуры». Аналогичная система трещин образуется и при сосредоточенном давлении на поверхность кристалла в опытах по механическому двойникованию кварца. В этом случае образуются «фигуры давления», по своей форме и симметрии полностью аналогичные «фигурам удара».

Геометрический анализ структуры кварца показал, что наиболее вероятное направление спайности у этого кристалла должно проходить вдоль плоскостей положительного ромбоэдра $\{R\}$. Эксперименты по раскалыванию тонких x–пластин также подтверждают наличие достаточно четко выраженной спайности именно вдоль плоскостей R. Поэтому преобладание в «фигурах удара» направлений раскалывания вдоль плоскостей r представляется (на первый взгляд) парадоксальным. Однако эта особенность геометрии «фигур удара» становится понятной, если учесть модель механического (дофинейского) двойникования. Можно полагать, что при ударе в месте локализации силы происходят упругое сжатие кристалла и вслед за ним обязательный «переворот» части кристалла в двойниковое положение по дофинейскому закону (исходный домен α_1 переходит в домен α_2). Следующее за этим механическое разрушение кристалла происходит в соответствии со структурой двойникового домена α_2, в котором плоскости преимущественной спайности R расположены параллельно плоскостям r в исходном домене, т. е. в основном кристалле. Зародившаяся таким образом трещина вынуждена следовать в основном (не затронутом двойникованием) кристалле вдоль плоскостей $\{r\}$, являющихся также возможными направлениями спайности кварца, хотя и менее вероятными, чем R–плоскости. При этом (по мере распространения трещин) наблюдается тенденция к развороту поверхности раскола к более естественным R–ориентациям. Так, для «фигуры удара» на

плоскости базиса (0001) характерно формирование R–площадок, притупляющих ребра трехгранной $\{r\}$–пирамиды, а также разворот основных r–плоскостей раскола с образованием на них канавок–углублений, отклоняющих r–ориентацию в сторону смежных плоскостей R.

Можно сказать, что сжатый под действием механической силы кристалл перед стадией разрушения обязательно проходит стадию двойникования. Разрушение (образование фигуры удара) инициируется в двойниковом компоненте в соответствии с присущей ему анизотропией механических свойств, а затем лишь продолжается в материале матрицы.

Пока неясно, должны ли двойниковые домены фиксироваться в кристалле при ударном воздействии или могут возвращаться в исходное состояние после снятия давления. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для получения устойчивых механических двойников давление следует прикладывать в течение достаточного времени. После кратковременного давления (удара) двойники на поверхности кварца (как будто бы) не фиксируются. Следует заметить, однако, что обнаружение методом травления мелких поверхностей двойников (а именно такого рода двойники должны формироваться при ударе) может оказаться трудно выполнимой задачей. Они могут полностью растворяться плавиковой кислотой. Дополнительные трудности их обнаружения может создавать образование самой «фигуры удара», т. е. локальное разрушение кристалла в интересующем участке поверхности. В рамках физико–химических представлений двойник является фазой. Поэтому для его образования, как и для образования любой фазы, необходимы, по крайней мере, два фактора: зародыш и время. При ударе фактор времени отсутствует, а роль зародыша выполняет кристалл, «возвращающий» двойник в исходную монокристаллическую ориентацию.

Неструктурная примесь и включения в синтетическом кварце

Одним из характерных свойств, отличающих синтетические кристаллы кварца от природных, является тиндалевское рассеяние света, обнаруживаемое чаще всего в образцах, полученных с высокими скоростями роста. Установлено, что увеличение интенсивности опалесценции сопровождается уменьшением показателя преломления и одновременным возрастанием диффузного максимума в области 3000 нм. Последующими исследованиями было показано, что в опалесцирующих областях обнаруживается повышенная концентрация натрия, достигающая в отдельных случаях десятых

долей процента, причем синтетический кварц, обогащенный натрием, необратимо мутнеет после нагревания до температуры 600—700°С. Высказывалось предположение, что молочно-белая окраска обусловлена частицами новой фазы (литиевого алюмосиликата), которые выделяются в кварце при температуре 843 К, нагретом предварительно выше точки $\alpha \leftrightarrow \beta$-превращения. Однако рентгеноструктурные исследования не подтвердили этого вывода. В отожженном молочно-белом кварце не удалось выявить новые фазы и зафиксировать изменение параметров решетки. Поэтому примесь, вызывающая опалесценцию и молочную окраску в кварце, условно была названа неструктурной.

При изучении закономерностей распределения неструктурной примеси в синтетическом кварце методом отжига кристаллов получены следующие результаты. В интенсивно опалесцирующих и мутнеющих после отжига кристаллах спектрофотометрическим методом обнаружено повышенное содержание натрия. Коэффициент захвата примеси натрия, а также интенсивность помутнения кристаллов после отжига возрастают с увеличением скорости роста и существенным образом зависят от природы грани. Вследствие этого распределение неструктурной примеси в кристалле носит отчетливо выраженный зональный и секториальный характер.

Предельные концентрации натрия, при которых кристаллы кварца не мутнеют после отжига при температуре 970—1070 К, не превышают двух-трех тысячных долей процента. Максимальные концентрации натрия в быстрорастущих пирамидах ($<c>$, $<+s>$, $<kc/c>$) достигают десятых долей процента. Такие образцы после отжига полностью теряют прозрачность и становятся фарфоровидными. Некоторые категории оптических неоднородностей в синтетическом кварце связаны с неравновесным зональным и секториальным распределением неструктурной примеси. Области с повышенной концентрацией неструктурной примеси характеризуются пониженным показателем преломления, в результате этого они могут быть визуально выявлены в полированных блоках (рис. 87).

Для каждой грани существует вполне определенная «пороговая» скорость v', при которой адсорбированные слои примеси включаются в объем соответствующей пирамиды. Величина v' определяется температурой кристаллизации, физической природой растущей поверхности и не зависит от давления. Максимальной величиной «пороговой» скорости обладает грань c, минимальной — грань $-x$. Адсорбционная активность Φ_i граней кварца по отношению к неструктурной примеси может быть охарактеризована следующим неравенством:

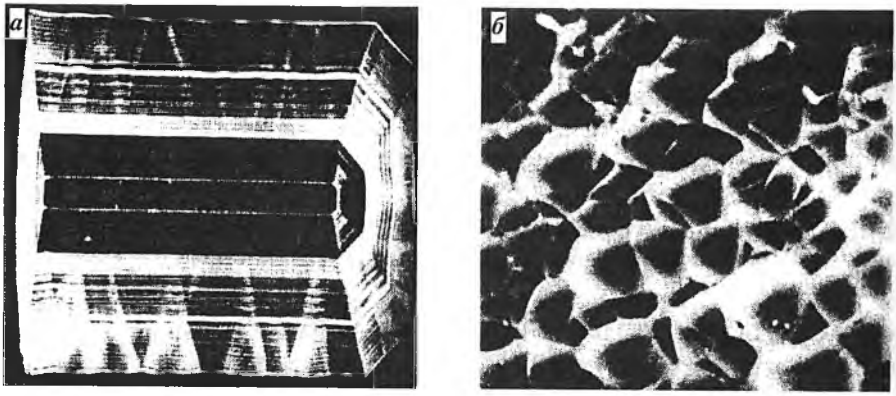


Рис. 87. Распределение неструктурной примеси в синтетическом кварце, выявленной после прокаливания при температуре 700°С в течение 1 ч:
а—б — пластины толщиной 2 мм из *с*–кристалла, ориентированные параллельно плоскости *zx* (*а*) и базису (*б*). Боковое освещение. Ув. 5.

$$\Phi_{-x} > \Phi_r > \Phi_{+s} > \Phi_{+x} \gg \Phi_c.$$

Эта зависимость позволяет определять секториальное распределение неструктурной примеси в синтетическом кварце, которое фиксируется в препаратах, ориентированных параллельно граням *c*, *m* и $+x$.

На рис. 87, *а* показан отожженный образец, вырезанный параллельно грани *m* из кристалла, синтезированного на затравке, параллельной грани *c*. В объеме базисной пирамиды неструктурная примесь декорирует зоны роста, что позволяет проследить эволюцию макрорельефа на разных стадиях кристаллизации. Причины образования подобных ритмично–зональных текстур окончательно не установлены. Наблюдения показывают, что в слое, нарастающем в течение суток, могут возникнуть 2—3 тонких примесных слоя. Более грубые ритмы иногда удается увязать с падением давления или периодическими ускорениями роста. Если выращивание проводится в термостатированных кристаллизаторах, то зональность в распределении примесей несколько сглаживается, однако не устраняется полностью.

При гидротермальном травлении выявляется, что в некоторых случаях число зон роста может достигать нескольких сотен на 1 мм толщины наросшего слоя (характерно, что столь «тонкая» слоистость синтетического кварца не фиксируется оптическими методами). Это отвечает условиям, когда образование очередного ритма происходит в течение нескольких минут, поскольку имеют место флуктуации концентрированного поля в зонах роста, обусловлен-

ные неравномерным характером конвективного массопереноса. Вполне возможно, что процесс формирования слоистости действует в соответствии с механизмом циклической химической реакции. Если скорость отложения вещества лимитируется диффузионными процессами и кристалл отбирает из пограничного слоя весь материал, необходимый для построения решетки, увеличение скорости кристаллизации способствует накоплению примеси перед фронтом роста, в результате чего диффузия питательного вещества в направлении растущей поверхности затрудняется. По мере снижения скорости кристаллизации вследствие диффузии концентрация вещества кристалла в пограничном слое снова возрастает, и реализуется возможность ускорения роста. Вероятность такого процесса должна, очевидно, возрастать в условиях высокой концентрации примеси в растворе.

Количество адсорбированных частиц примеси варьирует на различных участках поверхности акцессорий. Следствием этого является сложное макромозаичное распределение неструктурной примеси, которое наиболее отчетливо прослеживается в наружных зонах кристалла. Весьма малые (в пределах градуса) искривления поверхности базиса вызывают резкие изменения градиента концентрации примеси вдоль зон, параллельных растущей поверхности. На разрезах, параллельных плоскости x, видно, что наиболее активно примесь адсорбируется склонами акцессорий, обращенными в стороны грани отрицательного ромбоэдра. Вдоль границ секторов <c> и <x>, а также <c> и <s> часто наблюдаются примесные «шлейфы», возникающие в результате адсорбирования неструктурной примеси поверхностями положительной и отрицательной бипирамид. Такие поверхности интенсивно развиты вдоль ребер $c/-x$ и $c/+s$ на кристаллах, удлиненных вдоль оси y. Если интенсивность молочно-белой окраски на затравке выше, чем в прилегающих слоях кристалла, то это свидетельствует о более высокой концентрации неструктурной примеси в кристалле, из которого вырезаны затравочные пластины.

Затравки с неструктурной примесью не вызывают растрескивания наросшего материала. Вообще растрескиванию более подвержены кристаллы, выращенные с низкими (менее 0.20 мм/сут в направлении оси z) скоростями, т. е. без неструктурной примеси. В прозрачных после отжига (беспримесных) зонах, заключенных между слоями с высоким содержанием неструктурной примеси, иногда наблюдались секущие трещинки, напоминающие трещины гетерометрии, описанные в 1957 г. А. А. Штернбергом.

В образцах из <c>-пирамиды, ориентированных параллельно зонам роста, после отжига выявляются центры молочно-белой

окраски, которые декорируют акцессорный рельеф поверхности базиса (см. рис 87, *б*). Вследствие тиндалевского рассеяния аналогичные явления наблюдаются и в неотожженных образцах при интенсивном боковом освещении. Плотность окраски понижается к вершинам куполовидных акцессорий, что может быть вызвано оттеснением примеси к границам конусов нарастания акцессорий. О возможности такого процесса свидетельствуют также результаты съемок кварцевых препаратов методом теневой проекции. На фотографиях отчетливо выявляется ячеистое распределение неструктурной примеси. Участки, обогащенные примесью, обнаруживаются при визуальном просмотре в поляризованном свете пластин, ориентированных перпендикулярно к оптической оси. В отожженных кристаллах молочно-белые пленки нередко возникают непосредственно на поверхности базиса.

На разрезе, параллельном плоскости *m* (см. рис. 87, *а*), прослеживаются особенности зонального и секториального распределения неструктурной примеси, заключающиеся в следующем: затравка и внутренняя область пирамиды <*c*>, наращивание которой осуществлялось со скоростью 0.35 мм/сут, свободны от примеси. На протяжении этого начального этапа роста включение примеси происходило только в сектора <+*s*> и <−*x*>. В дальнейшем скорость роста грани *c* была повышена до 0.65 мм/сут, что привело к включению примеси во все пирамиды. Колебания температуры в зоне кристаллизации в течение всего цикла не превышали 2—3 °С. Этот пример показывает, что по мере возрастания скорости роста происходит последовательное изменение характера секториального распределения примеси. При очень низких скоростях (менее 0.20 мм/сут в направлении оси *z*) примесь не входит ни в один из секторов. При увеличении скорости (в изотермических условиях) неструктурная примесь включается вначале в сектор <−*x*>, затем в секторы <−*x*> и <+*s*>, в дальнейшем в <−*x*>, <+*s*> и <+*x*> и, наконец, в сектор <*c*>. Подавляющее большинство кристаллов синтетического пьезокварца неструктурную примесь содержит только в секторах <−*x*> и реже — в <−*x*> и <+*s*>. В секторе <−*x*>, реже <+*s*> и <+*x*> промышленного пьезокварца неструктурные примеси иногда выявляются отжигом только во внутренних зонах, что связано с нестабильностью скорости кристаллизации. К концу цикла выращивания скорость роста, очевидно, снижается за счет увеличения отношения поверхности растущих кристаллов к поверхности растворяющейся шихты σ. Мозаичное распределение неструктурной примеси проявляется отжигом в пирамидах нарастания «косых» срезов к плоскости базиса и в пирамидах граней *R* и *r* (рис. 88).

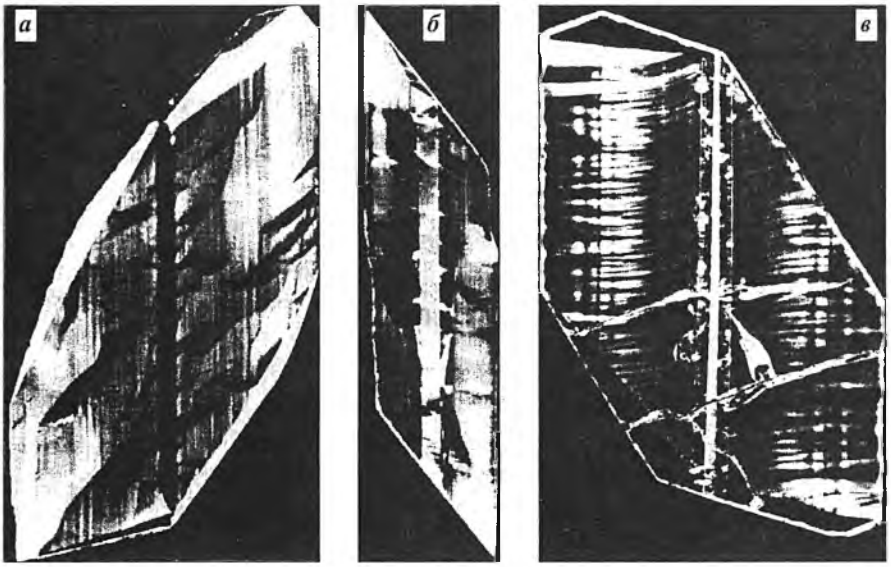


Рис. 88. Внутренняя морфология кристаллов, синтезированных на затравках, параллельных плоскостям r (*а*), R (*б*) и плоскости, развернутой на 15° от базиса в сторону R–грани (*в*).
Препараты после прокаливания. Разрез, параллельный плоскости zy. Ув. 2.

В пирамиде $<+x>$ волокнистые примесные сегрегаты возникают в результате постепенного вырождения плоскости $+x$ и вытеснения ее фрагментами граней тригональных бипирамид, которые, адсорбируя неструктурную примесь, образуют «паразитные» секторы в объеме пирамиды $<+x>$. Необходимо подчеркнуть, что на включение неструктурной примеси не оказывает никакого влияния положение растущего кристалла относительно вектора силы тяжести и направления движения конвекционных потоков раствора. Увеличение содержания неструктурной примеси в кварце с повышением скорости роста зафиксировано различными методами. В частности, происходит значительное возрастание интенсивности полос поглощения, связанных с алюминием и ОН–дефектами (наблюдается для образцов, скорости роста которых превышают значение «пороговой» скорости грани пинакоида v'_c). В случае, если выращивание осуществляется со скоростями, не превышающими значение v'_c, даже значительные колебания скорости не вызывают существенных изменений ИК–спектров $<c>$ и, наоборот, после того, как неструктурная примесь начинает входить в кварц в одном и том же секторе роста, поглощение на 3394, 3570, 3384 и 3440 $см^{-1}$ возрастает

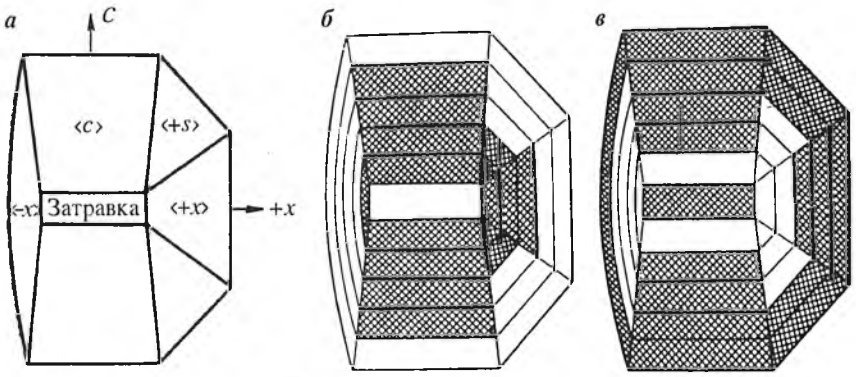


Рис. 89. Секториальное строение кварца (*а*) и влияние скорости роста на характер секториального распределения неструктурной примеси в кварце, синтезированном при постоянной температуре в камере кристаллизации, в режиме увеличения (*б*) и снижения (*в*) скорости роста.
Заштрихованные участки — области без примеси, не заштрихованные — с неструктурной примесью.

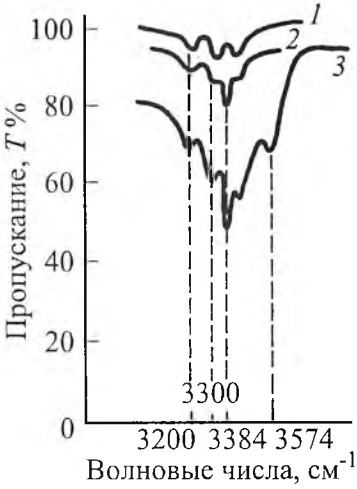


Рис. 90. Инфракрасные спектры пропускания материала различных пирамид роста:
1 — <*c*>; *2* — <+*x*>; *3* — <–*x*>.

примерно пропорционально увеличению концентрации примеси в кристалле. Увеличение скорости роста приводит к непропорциональному изменению интенсивности полос поглощения в секторах <*c*>, <–*x*>, <+*s*> и <+*x*> на различных частотах (рис. 89, 90), что, по всей вероятности, связано с некоторыми вариациями состава неструктурной примеси, входящей в соответствующие пирамиды. Это в свою очередь свидетельствует о различиях в механизме адсорбционных процессов на поверхностях растущего кристалла.

Была изучена зависимость концентрации натрия в пирамидах <*r*> и <*c*> от скорости роста и температуры кристаллизации. Анализ этих данных позволяет сделать следующее заключение: снижение температуры выращивания и увеличение концентрации раствора при постоянной скорости роста способствуют повышению содержания примеси натрия в кристалле. При прочих равных усло-

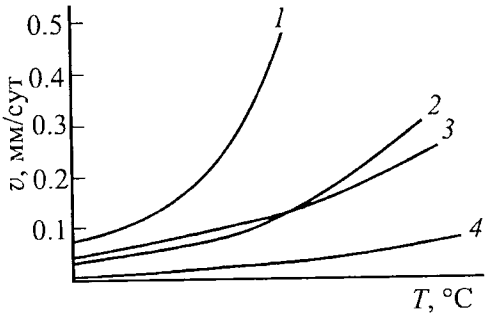


Рис. 91. Температурная зависимость «пороговой» области, при которой начинается включение неструктурной примеси в пирамиду <*c*> (*1*), –*x* (*2*), –<*r*>(*3*) и +*x* (*4*).

виях концентрация натрия в пирамиде <*c*> несколько выше, чем в пирамиде <*r*>. Для пирамиды <*c*> верхний предел концентрации примеси составляет $(2-3)\cdot10^{-1}$ %, что соответствует значениям скорости роста грани с порядка 2.0 мм/сут. Получение более высоких скоростей роста связано с трудностями принципиального характера. В высокотемпературной области происходит «вырождение» базисной плоскости. При умеренных и относительно низких температурах для достижения скоростей более 1 мм/сут необходимо создавать высокие температурные перепады, что ведет к массовому выделению кристаллов спонтанного зарождения и выводит из строя кристаллизатор.

В промышленных кристаллах пьезокварца содержание примеси натрия в пирамиде <*c*> обычно не превышает $(2-4)\cdot10^{-3}$ %. Область, предназначенная для практического использования в таких кристаллах, не мутнеет после прокаливания. В некоторых случаях концентрация натрия понижается до $5\cdot10^{-4}$ %.

Рассмотрим данные, характеризующие температурную зависимость «пороговых» скоростей включения неструктурной примеси в пирамиды <*c*>, <*r*>, <+*x*> и <–*x*>. Для пирамиды <*c*> получена количественная характеристика (рис. 91). Это оказалось возможным потому, что подавляющее большинство исследованных кристаллов было синтезировано на затравках базисной ориентации. Кривая $v'_c = f(T_k)$ отвечает граничным условиям, при которых рост кристаллов сопровождается включением неструктурной примеси в пирамиду <*c*>. Точки, расположенные в нижнем поле диаграммы, характеризуют условия, обеспечивающие выращивание кристаллов без примеси в пинакоидальной пирамиде. Эта зависимость описывается уравнением

$$v'_c = A\, e^{\alpha T_k}. \qquad (3)$$

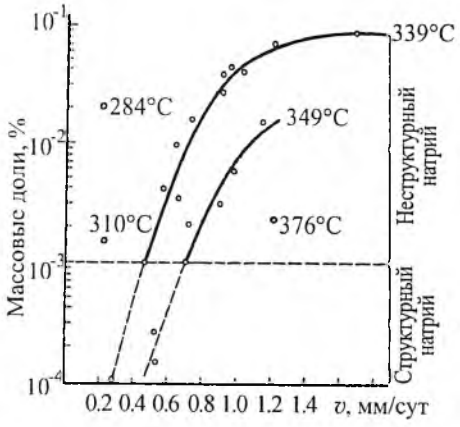


Рис. 92. Содержание натрия в пирамиде <*c*> кварца в зависимости от скорости роста v, температуры кристаллизации при P = const.

Для данного температурного интервала численные значения коэффициентов A и α равны соответственно: $A \simeq 0.13 \cdot 10^{-3}$, $\alpha \simeq 0.018$. Из рис. 92 ясно, что увеличение температуры кристаллизации способствует очистке от примеси натрия и других пирамид роста. Материал пирамиды <*c*>, синтезированный в температурном интервале 520—630 К со скоростью 1 мм/сут, не должен мутнеть после прокаливания. Однако для высокотемпературной области (> 350°C) не найдены условия стабильного роста плоскости базиса при относительно низких степенях заполнения (< 0.80). Поэтому выращивание беспримесных кристаллов кварца на промышленном оборудовании производится со значительно меньшими скоростями. Оптимальные режимы, синтеза во всех случаях выбираются с учетом зависимости (3).

Специально проведенные опыты, в которых кристаллы выращивались на затравках, ориентированных параллельно устойчивым в высокотемпературной области поверхностям роста ($-x$, $+x$, r), позволили исследовать зависимость $v'(T_k)$ в более широком температурном интервале. Для всех перечисленных граней сохраняется тенденция возрастания функции (3) с повышением температуры (см. рис. 92). При температурах выше 400°C кристаллы с неструктурной примесью получили только на затравках, параллельных грани $-x$. Скорость роста других граней не удалось повысить до предела, при котором начинается захват примеси. Последнее характерно для плоскостей ромбоэдров, которые растут без вырождения во всем температурном интервале устойчивости модификации кварца. Установленная закономерность подтверждена данными ИК-спектрометрии. Интенсивность поглощения на частотах, связанных с ОН-дефектами, снижается по мере повышения температуры выращивания (действие температурного фактора аналогично эффекту, вызываемому снижением скорости кристаллизации).

Необходимо подчеркнуть, что v' не зависит от давления. Кристаллы с неструктурной примесью можно синтезировать при давлениях свыше 200 МПа. Однако и при меньшем давлении (18—20 МПа) неоднократно получали образцы, не мутнеющие после прокаливания. Тем не менее целесообразно вести синтез при высоких давлениях, так как увеличение степени заполнения позволяет повысить температуру (и, следовательно, снизить содержание примеси) выращивания кристаллов на неустойчивых, склонных к вырождению поверхностях. Предельное значение температуры кристаллизации, при которой начинается вырожденное многоглавое развитие неустойчивых поверхностей, повышается приблизительно на 1°С на каждые 10 МПа избыточного давления. Иными словами, если при давлении 20 МПа максимально допустимая температура при выращивании затравок с перекосами и плоскости базиса $\pm 15^{\circ}$ составляет 490 К, то с увеличением давления на 100 МПа она может быть повышена до 600 К.

Одни и те же значения v'_c зафиксированы для кристаллов, выращенных из растворов карбоната натрия и гидроксида натрия. Повышение концентрации рабочего раствора, равно как и введение в систему всевозможных добавок (олеата натрия, Li, Al, Fe, Ti, Mn, Ni, Co, Ga, Cu, PO''_4, SO''_4, CO_2, H, Cl, F и др.), не изменяет величины v'_c. Избыток щелочи при взаимодействии с кремнеземом уходит из раствора вследствие образования «тяжелой фазы». Таким образом, содержание неструктурной примеси в кварце определяется преимущественно тремя переменными: скоростью роста, температурой и константой, характеризующей адсорбционную активность растущей поверхности.

Поскольку в рассматриваемых гидротермальных системах возникает так называемая тяжелая фаза обогащения, в частности натриевая (для систем SiO_2—Na_2CO_3—H_2O), то она может захватываться кристаллом в виде коллоидно-дисперсных включений. Захват таких включений, которые могут более прочно адсорбироваться на гранях, чем остальной растворитель, зависит от скорости роста и индекса грани пирамиды роста. Поэтому захват этих включений и их распределение имеют секториально-зонарный характер. Можно оценить скорость роста, при котором такие включения начинают захватываться кристаллом. При этом предполагается, что коллоидное фазовое выделение на растущей поверхности имеет по нормали к поверхности размер l и время жизни в состоянии адсорбции τ_s. Тогда время «замуровывания» коллоидной фракции, имеющей скорость перемещения v, будет $\sim l/v$. Соответственно концентрация захваченных частиц в кристалле

будет ~ $exp(-l/v\tau_s) = \exp(-v_{кр}/v)$, т. е. захват идет при скорости роста больше некоторой критической, равной l/τ_s.

Результаты микроскопических исследований

Микроскопические исследования препаратов из кристаллов с неструктурной примесью проводились на оптических (МП, МБИ, МБС) и электронном (УЕМ–6А) микроскопах. Предварительные визуальные наблюдения показали, что обнаруживаемый в некоторых отожженных молочно–белых кварцевых пластинках шелковистый блеск обусловлен светорассеянием на трещинах размером примерно 0.2 мм. В процессе исследования под оптическими микроскопами специально приготовленных препаратов (пластины толщиной от 1 до 0.1 мм ориентировались параллельно различным кристаллографическим плоскостям) при интенсивном боковом освещении было установлено, что в молочно–белом кварце присутствуют скопления микроскопических закономерно ориентированных трещин размером от 1 до 0.005 мм. Были изучены микрофотографии, которые дают представление о морфологических особенностях и распределении трещин в объеме различных пирамид роста. Подавляющее большинство трещин имеет размеры от 0.01 до 0.1 мм и ориентировано параллельно граням ромбоэдров. Реже встречаются системы, параллельные плоскостям *x*, *c*, *s* и образованные более крупными трещинами. Размеры трещин уменьшаются с увеличением их числа. Поэтому визуально они обнаруживаются лишь в зонах с пониженной концентрацией неструктурной примеси. Обычно эти системы параллельны плоскости базиса, что определяется по величине угла отражения светового пучка. Полученные данные подтверждают вывод Д. П. Григорьева, сделанный в 1967 г., о проявлении нескольких направлений спайности в кристаллическом кварце. Трещины, параллельные плоскости *x*, были встречены только в секторе <+*x*>. При увеличениях порядка 80–400 было обнаружено, что мельчайшие трещины, параллельные граням основного положительного ромбоэдра, имеют эллипсовидную форму и почти соприкасаются друг с другом, образуя сетчатый узор, подобный тому, который наблюдается, например, в «сотовом» природном кварце. С увеличением толщины препарата или при переходе к интенсивно замутненным зонам отдельные трещинки перестают прослеживаться и сливаются в расплывчатую молочно–белую вуаль. В слабо замутненных зонах можно обнаружить, что каждая эллипсовидная трещинка содержит микроскопические включения, различимые в виде светорассеивающих точек. Подобные точечные включения всегда располагаются по контуру трещи-

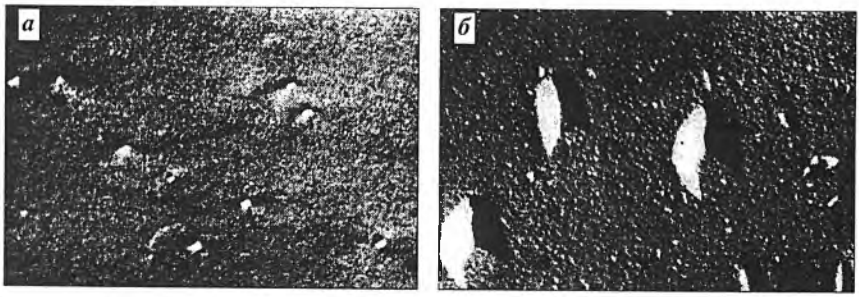


Рис. 94. Электронномикроскопические снимки поверхностей скола синтетического кварца с неструктурной примесью:
а — поверхность скола отожженного образца; *б* — тот же образец после травления в 10 %-ной плавиковой кислоте в течение 1 мин. Самооттененная угольная реплика.

гая картина наблюдается в образцах, содержащих неструктурную примесь. Здесь отчетливо выявляются включения изометричной формы, равномерно располагающиеся в плоскости препарата. Размер включений варьирует в пределах 0.02—0.04 мкм. Незначительный разброс в размерах, вероятно, объясняется различным положением включений относительно плоскости скола. Количество включений изменяется в пределах от 1.1 до $1.3 \cdot 10^9$ $см^{-2}$ (см. рис. 94).

Сколы образцов подвергались травлению в течение 1 мин в 10 %-ной плавиковой кислоте. Травление дает возможность более четко выявить обнаруженные дефекты. Положение ямок травления соответствует характеру распределения включений на свежих сколах непротравленных и неотожженных образцов (см. рис. 94). Число ямок травления примерно равно числу включений. Длительное травление, а также использование более концентрированной плавиковой кислоты (40 %-ной) приводит к тому, что ямки разрастаются тангенциально и приобретают удлиненную форму, причем все они ориентируются взаимно параллельно. Других дефектов при травлении не возникает.

Изучались также сколы образцов, предварительно отожженных при температуре 700°С в течение одного часа. Для отожженных помутневших кристаллов характерно наличие глобул изометрической (близкой к шарообразной) формы. Более мелкие (0.02—0.04 мкм) частицы исчезают. В отдельных случаях наблюдалось, что некоторые глобулы несут следы огранки, что дает основание для отнесения их к пустотам. Иногда (нагрев при температуре 400—500°С) снимки фиксируют промежуточные стадии процесса преобразования включений. По мере исчезновения мелких включений, очевидно, вследствие диффузии, примесная фаза образует в кристалле

более крупные (0.3—0.4 мкм) сегрегаты. С увеличением температуры и продолжительности отжига в центре таких сегрегатов возникают шаровидные пустоты размером от 0.03 до 0.1 мкм, от которых в одном направлении следуют взаимно параллельные ступени длиной около 0.5 мкм. Рельеф скола прокаленного кварца характеризуется напряженностью. Поверхностные неоднородности связаны, по-видимому, с более крупными микротрещинами. Количество пустот в кварце с концентрацией натрия порядка $2 \cdot 10^{-2}$ %, отожженном в течение часа при температуре 700°С, равно $8 \cdot 10^{8}$ $см^{-2}$. Травление термообработанных образцов в HF вначале превращает пустоты в трехгранные плоскодонные ямки (см. рис. 94). Увеличение экспозиции травления так же, как и для неотожженного кварца, вызывает расширение ямок и увеличение числа граней на них. Поскольку ямки плоскодонные, рассматриваемые дефекты не могут быть отнесены к каналам. Это подтверждается еще и тем, что форма дефектов не меняется на сколах различной ориентации.

Проведенные наблюдения свидетельствуют о том, что опалесцирующий синтетический кварц содержит частицы коллоидно-дисперсной примесной фазы, равномерно распределенные в кристалле. В процессе нагревания (в результате диффузии) примесь образует более крупные сегрегаты, в центре которых возникают изометрические (частично ограненные) пустоты, которые (наряду с микротрещинами) вызывают интенсивное рассеяние света.

Некоторые особенности окрашенных кристаллов кварца с неструктурными примесями

Методами ЭПР, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии было показано, что в неотожженных зеленых и бурых кристаллах содержатся включения, неструктурные фазы. В буром кварце включений не было обнаружено. Однако при отжиге первоначально бурая окраска переходит в зеленую, а на репликах наблюдаются частицы неструктурной примеси (НП). Повышение температуры отжига приводит к замутнению кварца всех сортов с образованием пор. Отсюда был сделан вывод о том, что синяя и зеленая окраски кварца связаны с коллоидно-дисперсными включениями силикатов кобальта и железа соответственно.

Электронномикроскопические, ЭПР- и оптические измерения не подтвердили предположение о структурном характере примесного кобальта в кварце. Было показано, что синяя окраска обязана ионам Co^{2+} в тетраэдрической координации, входящим в состав

коллоидной неструктурной фазы (неидентифицированный водный силикат кобальта).

В последнее время было установлено, что в определенных условиях образуются кристаллы кварца с примесью кобальта, окрашенные в желтый цвет. Отжиг таких кристаллов при $T \simeq 500°C$ приводит к изменению их окраски на синюю.

Леманном было высказано предположение, что желтая окраска связана с ионами Co^{3+} в междуузельной октаэдрической позиции (табл. 16). Действительно, в структурных z–каналах кварца на высоте 0, 1/3 и 2/3 имеются искаженные тетраэдрические, а на высоте 1/6, 1/2, 5/6 — искаженные октаэдрические позиции. По Леман-

Таблица 16
Спектроскопические характеристики кобальта в кварце

Параметры кристаллического поля, $см^{-1}$	Переход	ν, $см^{-1}$		ε, $см^{-1}$		δ, $см^{-1}$		f	
		Р	Э	Р	Э	Р	Э	Р	Э
$[Co^{3+}]_{тетр} = 90$	$5E \rightarrow 5T_2$	9 000	–	100	–	3000	–	$1 \cdot 10^{-3}$	–
$[Co^{3+}]_{окт}$	$^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$	15 000	15 800	100	8	3000	4000	$2 \cdot 10-3$	–
$D_g = 1800$	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$	25 000	25 300	200	252	3000	6700	$2 \cdot 10^{-3}$	–
$C = 3000$, $C/B = 4$	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$	31 600	30 300	100	84	3000	4500	$1 \cdot 10^{-3}$	–
$[Co^{2+}]_{окт}$	$^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$	8 500	–	16	–	3000	–	$1 \cdot 10^{-4}$	–
$D_g = 850$	$^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$	17 500	–	1	–	3000	–	$1 \cdot 10^{-5}$	–
$E\ (P - F) = 12\,500$	$^4T_1 \rightarrow {}^4T_1$	20 000	–	20	–	3000	–	$3 \cdot 10^{-4}$	–
$[Co^{2+}]_{тетр}$	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	4 000	4 000	30	–	3000	–	$4 \cdot 10^{-4}$	–
$D_g = 400$	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	7 000	6 700 (триплет)	–	–	–	–	$5 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$
$E\ (P - F) = 12\,500$	$^4A_1 \rightarrow {}^4T_1$	17 000	16 900 (триплет)	–	–	–	–	$5 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$

Примечания. Р — расчетная; Э — экспериментальная; ν — частота; ε, δ — расщепление; f — сила осциллятора.

ну, при отжиге происходит смещение иона кобальта из октаэдрической в тетраэдрическую позицию с одновременным изменением его валентности ($Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$).

Были исследованы кристаллы синтетического кварца с примесью кобальта, окрашенные в желтый цвет. Отжиг при температуре $T = 500°C$ изменяет окраску на синюю. Дальнейший отжиг при $T > 550°C$ приводит к интенсивному замутнению таких кристаллов. Спектры оптического поглощения исходного и отожженного образца приведены на рис. 95. Электронно-микроскопическое исследование желтых, синих и замутненных кристаллов показало, что в них содержится коллоидно-дисперсная неструктурная примесь размером 30—50 нм (плотность 10^{12} $см^{-2}$) в исходных и ~ 100 нм (10^{11} $см^{-2}$) в отожженных образцах.

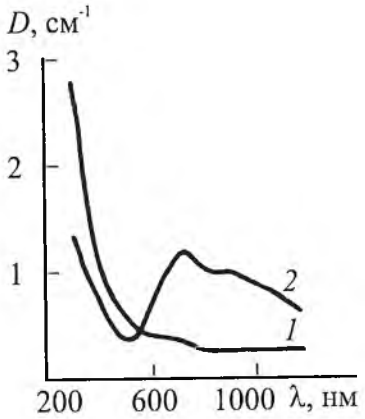


Рис. 95. Спектр оптического поглощения синтетического кварца с бурой окраской:
1 — исходный бурый образец;
2 — образец после отжига при 500°C.

Проведенные ЭПР-измерения (в том числе при температуре 4.2 K) не выявили наличия структурного кобальта в исследуемых кристаллах. Все указанные факты подтверждают высказанное нами ранее предположение о неструктурном характере вхождения примеси кобальта как в синий, так и в желтый кварц.

Анализ измеренных спектров позволяет высказать некоторые соображения о валентности и координации ионов кобальта в кварце (см. табл. 16). В спектре желтого кварца наблюдаются полосы, характерные для трехвалентного кобальта в октаэдрической координации. Величина D_g, рассчитанная для Co^{2+}, типична для октаэдрических аквакомплексов, тогда как D_g для тетраэдрических комплексов Co^{2+} (синий кварц) ближе к аналогичным величинам кислородных (безводных) соединений. Эти данные также указывают на то, что примесь кобальта при кристаллизации кварца желтого цвета захватывается в составе неструктурной фазы, содержащей значительное количество воды, это подтверждается наличием интенсивной диффузионной полосы в области 3200—3600 $см^{-1}$ во всех исследованных образцах.

Можно полагать, что отжиг сопровождается частичным разрушением аквакомплексов и отделением воды, что достаточно харак-

терно для неструктурной фазы в кварце. Для выяснения влияния роли щелочности—кислотности раствора на валентное состояние примесного кобальта в разноокрашенных кварцах были проведены опыты с добавкой в систему окислителей. Оказалось, что введение в систему $H_2O—SiO_2—K_2CO_3—CoO$ такого сильного окислителя, как $LiNO_3$, приводит к образованию кристаллов с желтой окраской.

В кристаллах кварца бурого цвета всегда наблюдается спектр ЭПР ионов Fe^{3+}, которые характеризуются гораздо меньшими начальными расщеплениями, чем ионы Fe^{3+}, изоморфно замещающие Si^{4+} в кристаллах природных и синтетических аметистов. В буром кварце интенсивность линий ЭПР Fe^{3+} при медленном нагреве до 400—450°С и осторожном охлаждении убывает незначительно, тогда как бурый цвет образцов при этом переходит в зеленоватый. Высокотемпературный отжиг (при 600—700°С) приводит к помутнению бурых и зеленых кристаллов; при этом, по данным ЭПР, интерстициальные Fe^{3+}-центры разрушаются практически полностью. В зеленых (выращенных) кристаллах наблюдается аналогичный спектр ЭПР Fe^{3+} несколько меньшей интенсивности, чем в бурых слоях из тех же кристаллов. В кристаллах кварца с бурой окраской наблюдается сильное поглощение в фиолетовой и УФ-областях. Бурая окраска дихроична, особенно в области коротких длин волн с $D_o > D_e$. Зеленая окраска отличается от бурой повышенным поглощением в области 700—1100 нм, где отчетливо выявляются полосы поглощения в области 740 и 960 нм при почти полном отсутствии дихроизма. Как уже отмечалось, при нагревании бурых кристаллов до температуры 450°С происходит необратимое изменение окраски кварца, которая переходит в зеленую, аналогичную во всех отношениях зеленой окраске, получаемой непосредственно при выращивании.

Согласно оптическим и ЭПР-данным, бурая краска, очевидно, обусловлена мелкодисперсными включениями железа, а также междуузельными ионами Fe^{3+}. Дихроизм бурых кварцев в коротковолновой части спектра связан именно с этими ионами Fe^{3+}, а общий высокий уровень оптического поглощения в буром кварце по сравнению с бесцветным — с посторонней фазой силикатов железа в виде неструктурной примеси.

Концентрация статистически равномерно распределенных частиц примесной фазы в бурых и зеленых кристаллах изменяется в пределах $(1—9)\cdot10^9$ см$^{-2}$. Однозначного соответствия между концентрацией частиц и интенсивностью той или иной окраски не установлено. Так, в светло-зеленом кварце концентрация НП составляет $3\cdot10^9$ см$^{-2}$, тогда как в трех синих образцах с различной интенсивностью окраски плотность распределения одинакова и равна

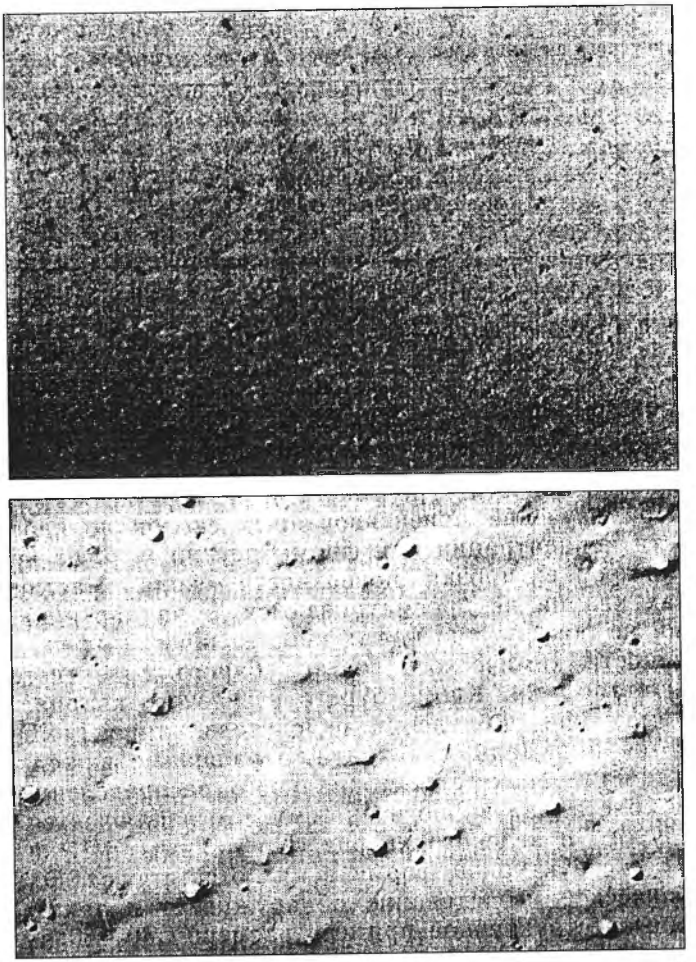


Рис. 96. Электронномикроскопические снимки поверхностей скола бурого и зеленого кварца.

$1 \cdot 10^9$ см$^{-2}$. На снимках частицы НП представлены бугорками или ямками изометрической формы, внутри которых наблюдаются иногда «ядра», имеющие округлые или прямолинейные контуры (рис. 96). Поверхность скола может проходить непосредственно по «ядрам» или вблизи них. Постоянное присутствие на сколах ямок и бугорков и отсутствие между матрицей и частицами резкой границы свидетельствуют о наличии дефектной зоны, окружающей «ядра». Средний размер «ядер» частиц составляет 20—30 нм. Размер включений с учетом дефектной (близкой к сферической) об-

Таблица 17
Данные химического анализа кристаллов бурого и зеленого кварца

Цвет образца до отжига	Массовое содержание примеси железа, %		$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$	Цвет образца после отжига при 500°С в течение 4 ч	Массовое содержание примеси железа, %		$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$
	$[Fe^{2+}]$	$[Fe^{3+}]$			$[Fe^{2+}]$	$[Fe^{3+}]$	
Бурый	0.007	0.049	0.143	Зеленый	0.019	0.0012	1.55
Темно-зеленый	0.093	0.067	1.39	Темно-зеленый	0.093	0.056	1.66

ласти равен 30—50 нм. Можно полагать, что переходная область «построена» из вещества, существенно отличающегося по механическим свойствам от матрицы. «Ядра» в частицах НП наблюдаются, как правило, в цветных кварцах; в бесцветных кристаллах с неструктурной примесью они встречаются редко.

В кристаллах, имеющих одновременно и бурую, и зеленую окраски, наблюдаются частицы НП двух сортов, различающиеся по размеру. В областях с зеленой окраской размеры частиц НП равны 30—50 нм. В буроокрашенных областях, а также в буром кристалле НП имеют размеры менее 10 нм. Они были обнаружены на репликах высокого разрешения, а также при тонком травлении сколов кварца в парах 70 % HF. Замечено, что с увеличением интенсивности бурой окраски размер частиц НП уменьшается. При изучении ориентированных сколов не наблюдалось зависимости концентрации или формы частиц НП от кристаллографической ориентировки поверхности скола. Частицы НП в осколках кварца не просматриваются, а на картинках микродифракции не обнаружено новых кристаллических фаз.

Особенности химического состава бурого и зеленого кварца отражены в табл. 17. Кроме бурого и зеленого кварца, в калиевых системах при добавлении окислителей типа $LiNO_3$, $LiNO_2$ формируются пирамиды пинакоида, окрашенные в желтый (цитриновый) цвет. Характер секториального распределения окраски в желтых кристаллах аналогичен тому, что наблюдается для кристаллов бурого и зеленого кварца. По данным ЭПР-измерений, ионы Fe^{3+} в структурной форме в них отсутствуют. Электронномикроскопическое исследование обнаруживает в таких кристаллах частицы неструктурной примеси размером 40—80 нм (размер ядер включений 20—40 нм) и с концентрацией 10^{13}—10^{14} $см^{-2}$. Частицы неструктурной примеси в образцах желтого кварца (как в некоторых образцах зеленого), по-видимому, частично раскристаллизованы. Все эти

данные позволяют предположить, что в случае желтого кварца окраска связана с субдисперсными включениями неидентифицированного силиката, в состав которого входит трехвалентное железо.

Природа неструктурной примеси

На ранних стадиях разработки промышленной технологии выращивания кристаллов кварца было распространено мнение, согласно которому неструктурную примесь в синтетическом кварце отождествляли с «тяжелой фазой» — продуктом расслоения гидротермального щелочного раствора. В какой-то мере подобная точка зрения была связана с выводами авторов работы [32], которые на основании экспериментальных данных построили pT-диаграмму четырехкомпонентной (SiO_2—Na_2O—CO_2—H_2O) существенно водной системы, определяющую область двухфазного равновесия для двух значений концентрации содового раствора. Согласно этим данным, в области достаточно высоких давлений (при температурах промышленного синтеза) можно вести перекристаллизацию в условиях, при которых не будет происходить расслоение рабочего раствора и, следовательно, растущие кристаллы не будут захватывать продукты расслоения.

При проведении перекристаллизации с достаточно высокими скоростями (как в экспериментальных, так и в промышленных автоклавах) были получены кристаллы с неструктурной примесью, несмотря на то, что pT-параметры процесса отвечали условиям однофазного состояния системы. И, наоборот, в области расслоения неоднократно были синтезированы кристаллы без неструктурной примеси. Для этого необходимо было лишь понизить скорость кристаллизации. Следует подчеркнуть, что достоверность определения границ области расслоения на pT-диаграмме не вызывала сомнений, поскольку данные подтверждались результатами наблюдений за количеством «тяжелой фазы», выделяющейся на дне автоклава в опытах при различных (20—200 МПа) давлениях.

Возможность взаимодействия «тяжелой фазы» с растущими кристаллами кварца рассматривались Л. В. Брятовым. Он указывал, что влияние «тяжелой фазы» на процесс роста кварца сводится к осаждению ее на растущем кристалле, что затрудняет доступ питательного материала. Консервация коллоидно-дисперсных частиц, выделяющихся при расслоении растворов, конечно, может иметь место. Она неоднократно нами наблюдалась в тех случаях, когда опыты проводились при относительно низких (< 0.70) степенях заполнения. Кристаллы с зональными (опалесцирующими) прослоями кварцевого геля описывались Н. Н. Шефталем еще в

1955 г. Если процесс расслоения протекает интенсивно в начальную стадию кристаллизации, то на затравках появляются «потеки», образованные выделениями «тяжелой фазы», которые в дальнейшем зарастают, причем в наросшем слое возникают дефекты, обусловленные блокировкой. Наряду с этим материал пирамиды <c> может формироваться со скоростью свыше 1 мм/сут в условиях, когда один из основных компонентов неструктурной примеси (натрий) включается в кварц в весьма больших (свыше $5 \cdot 10^{-2}$ %) количествах, но явлений, сопровождающих блокировку растущих поверхностей, при этом не наблюдается.

Поскольку гидротермальную перекристаллизацию можно отнести к процессам массопереноса, осложненным химическими реакциями, то неструктурную примесь следует рассматривать как коллоидно-дисперсный продукт реакции взаимодействия кремнезема с гидроксидом натрия.

Хорошо известно, что в водных силикатных растворах, возникающих при растворении кремнезема в щелочи, протекают процессы полимеризации и деполимеризации. Структура образующихся силикатных ионов, по мнению некоторых исследователей, определяется pH. Предлагается несколько способов осуществления полимеризации без учета влияния гидратации, при этом координационное число кремния по отношению к кислороду может быть равно 4 или 6. Мы не приводим структурные формулы этих соединений, поскольку они справедливы лишь для низкотемпературных условий. Внутреннее строение, состояние и свойства многокомпонентных растворов при повышенных температурах и давлениях существенно иные, чем в обычных условиях. Одной из основных закономерностей поведения растворенного вещества в водных растворах электролитов является его стремление к ассоциации при повышении параметров, что приводит к полимеризации. Возникающие при этом полисиликатные ионы имеют весьма сложное строение. Точные данные относительно их структуры и молекулярной массы в литературе отсутствуют. Отмечается лишь, что силикатные полианионы, имеющие в ядре нейтральный SiO_2 с кремнием в четверной координации, а на поверхности несущие заряды группы с 6-координированными атомами кремния, взаимодействуя с натрием, дают сложные комплексы, в которых SiO_2:Na_2O может изменяться в пределах (1.63—1.53):1. Вследствие тенденции SiO_2 к образованию аморфной структуры, предполагается, что высокоупорядоченная структура для подобных комплексов не обязательна. Следует учитывать, что в построении полисиликатных ионов помимо OH-групп могут участвовать молекулы воды, образующие внутренние сферы гидратации. С ростом температуры в результате про-

цесса дегидратации возрастает вероятность структурных изменений в комплексах.

Рентгенографическими исследованиями отожженного синтетического кварца не были выявлены новые кристаллические фазы, которые могли бы явиться центрами рассеяния света. При температурах отжига (свыше 900°С) в кварце с неструктурной примесью образуются включения кристобалита. Тем не менее этот процесс нельзя признать ответственным за формирование центров молочно-белой окраски, так как интенсивное рассеяние света наступает при более низких температурах и связано, в первую очередь, с появлением микротрещин и укрупнением сферических включений.

С повышением температуры происходят деполимеризация и перестройка полисиликатных ионов, так что в растворе увеличивается содержание молекулярно растворенного кремнезема по отношению к кремнезему, связанному в комплексах. Это равносильно снижению концентрации примесного полисиликатного компонента, который, вероятней всего, является основной частью* неструктурной примеси. Повышение абсолютной и относительной концентраций истинно растворенного кремнезема способствует увеличению скорости роста. Известно, что в гидротермальных условиях изменение давления мало влияет на устойчивость комплексов в жидкой фазе. Как фактор равновесия в водно-солевых системах давление может играть существенную роль лишь в надкритических областях. Все это подтверждает наше представление о форме включения избыточных количеств натрия в синтетический кварц, поскольку коэффициент захвата неструктурной примеси не зависит от давления.

* В составе неструктурной примеси, очевидно, может присутствовать также алюминий, адсорбированный или структурно связанный коллоидными частицами.

УДК 548.4+548.7

Глава 8
ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер

ЭПР и оптическая спектроскопия структурных дефектов

Как отмечалось, структура кварца принадлежит к тригональному классу D_3^4. Для такой структуры можно сформулировать ряд общих свойств. Поскольку оси третьего порядка в структуре кварца винтовые, позиции тригональной симметрии в ней отсутствуют и, следовательно, тем самым исключается возможность образования центров с данной симметрией. В такой структуре могут образоваться только моноклинные активные центры с магнитной кратностью, равной 3, и единственным физически выделенным направлением, перпендикулярным к кристаллографической оси c_3, или триклинных активных центров с магнитной кратностью 6 (магнитные оси таких центров являются псевдоосями).

В табл. 18 приведены основные сведения по возможным активным центрам в структуре кварца. Для каждой из допустимых групп локальной симметрии указаны: число дефектов каждого типа в элементарной ячейке (k_α) и их магнитная кратность (k_α^M); число возможных неэквивалентных типов с данной локальной симметрией G_α в соответствии с федоровской группой кварца; ориентация физически выделенных осей активных центров каждого типа относительно кристаллографических осей (параллельность соответствующей оси обозначена знаком плюс, а отсутствие выделенной оси — знаком минус).

Таблица 18
Типы позиций в структуре кварца

G_α	k_α/k_α^M	D_3^4
c_2	3/3	2 (a, b) + − −
c_1	6/6	1 (c) − −

ЭПР и оптические характеристики Al-центров

Метод ЭПР-спектроскопии был впервые применен для исследования облученного природного кварца Дж. Гриффитсом, Дж. Оуэном и Дж. Бардом в 1954 г. Они идентифицировали центры, получившие впоследствии название Al-центров дымчатой окраски и присутствующие во всех синтетических кристаллах кварца, содержащих структурную примесь алюминия. Наблюдаемый (при $T < 150$ K)

спектр ЭПР состоит из шести групп по шесть линий в каждой (магнитная кратность $k_\alpha^M = 6$). Появление сверхтонкой шестикомпонентной структуры (СТС) обязано взаимодействию неспаренного спина с магнитным моментом ядра алюминия (спин ядра I=5/2). На основе экспериментальных данных О'Брайен в 1955 г. рассмотрела модель такого парамагнитного центра и провела расчет схемы его электронных уровней в рамках приближения молекулярных орбиталей — линейных комбинаций атомных орбит (МО ЛКАО). По этой модели центр представляет собой «дырку», локализованную на кислородах «дефектного» тетраэдра, в котором ион кремния замещен ионом алюминия, а недостающий заряд компенсируется щелочным ионом (Na^+, Li^+) или протоном (H^+), располагающимся в структурном канале вблизи такого тетраэдра.

Спектр ЭПР описывается спиновым гамильтонианом вида

($S = 1/2$):

$$\mathcal{H} = \beta HgS + A_\perp(S'_xI'_x + S'_yI'_y) + A'_zS'_zI'_z + Q'\left[I_z^2 - 1/3\, I(I+1)\right] - \gamma\beta_N HI\,.$$

Главные значения g–тензора (выше уже отмечалось, что парамагнитные центры в кварце с магнитной кратностью $k_\alpha^M = 6$ являются триклинными, а магнитные оси этих центров — псевдоосями) следующие (для T=78 K): g_{yy}=2.059 ± 0.001; g_{xx}=2.0045 ± 0.0005; g_{zz}=2.0036 ± 0.0005. Поскольку спектр почти аксиален, то в литературе обычно приводятся данные для $g_\parallel$ и $g_\perp$. Оси тензора сверхтонкой структуры (A'_z=4.8·10^{-4} см$^{-1}$; $A'_x = A'_y$ = 5.6·10^{-4} см$^{-1}$) и g–тензора не совпадают. Величина квадрупольного взаимодействия невелика: Q' = −4.5·10^{-5} см$^{-1}$.

В дальнейшем было установлено, что если облучение ведется при комнатных температурах, то щелочной ион диффундирует от образовавшегося Al–центра, однако понижение температуры кварца до 80—90 K и ниже препятствует такой диффузии (в этом случае наблюдается СТС от щелочного иона), и характеристики наблюдаемых в этом случае Al–центров несколько отличаются от вышеприведенных. Аналогичным образом основные спектроскопические данные Al–центров в случае, если компенсатором является протон (такие центры образуются только тогда, когда облучение ведется при $T < 130$ K; при более высокой температуре такие центры распадаются) или одновременно литий с протоном (центры цитриновой окраски), отличаются от таковых для Al–центров дымчатой окраски (табл. 19). В табл. 19 приведены данные и для Al–центров дымчатой окраски, получаемых электролизом в вакууме при высоких температурах.

Таблица 19
Спектроскопические характеристики Al–центров в кварце

Центр	Компенсатор	Главные значения g–тензора	Ориентация осей g–тензора, °		СТС от $Al^{27}\cdot10^{-4}$ $см^{-1}$		Ориентация тензора СТС, °	
			θ	φ	$A_{изо}$	B	θ	φ
Al–центр, полученный облучением при 77 K, электролиз в воздухе	H^+	$g_1 = 2.003 \pm 0.001$ $g_2 = 2.009 \pm 0.001$ $g_3 = 2.058 \pm 0.001$	50.2 118.6 53.7	−111.9 −48.8 −15.1	8.88	−1.0 +0.3 +0.7	110.7 75.2 154.2	176.9 −99.2 −42.4
То же	Li^+	$g_1 = 2.003$ $g_2 = 2.008$ $g_3 = 2.062$	53.0 120.3 51.8	−108.7 −44.8 +17.7	7.49	−1.03	116.2 41.6 152.3	150.5 −123.4 −50.2
То же	Na^+	$g_1 = 2.002$ $g_2 = 2.009$ $g_3 = 2.044$	45.1 111.3 52.6	−118.5 −51.4 +21.0	8.1	−1.06 +0.36 +0.71	120.2 82.1 148.5	166.7 −108.0 −31.1
Двухалюминиевый центр		$g_1 = 2.004$, $S = 1$ $g_2 = 2.018$ $g_3 = 2.047$	$\lvert D\rvert = 0.66$ $см^{-1}$		$\lvert E\rvert = 0.006$ $см^{-1}$			
Al–центр дымчатой окраски (облучение при $T = 300$ K), электролиз в вакууме		$g_y = g_x = 2.004$	Аксиальный		–	−0.86	135.8	−25.9
		$g_z = 2.060$	58.9	174.2	5.8	0.4	Аксиальный	
Al–центр цитриновой окраски	LiH	$g_1 = 1.995$ $g_2 = 2.007$ $g_3 = 2.070$	– – –	– – –	8.3	−1.0 – –	114 63 153	164 102 46
Al–центр с компенсатором ионов серебра	Ag^+	$g_{ср} = 1.9973$	–	–	СТС от $Al^{27}(I = 5/2)$ $A_{ср} = 0.22$ СТС от Ag^{107} $A_{ср} = -29.16$			

Отметим, что псевдоось симметрии g–тензора близка к направлению линии, соединяющей в структуре кварца два кремния, а тензора СТС — к линии, соединяющей кислород с кремнием. Таким образом, каждому из трех различных (по кристаллографически эквивалентных) Si (Al)–тетраэдров в элементарной ячейке соответствуют две группы линий в спектре ЭПР, что позволяет оценить относительную «заселенность» примесным алюминием этих тетраэдров.

Для кварца с дымчатой окраской характерно наряду с интенсивным поглощением в ультрафиолете при $\lambda < 250$ нм появление полос 450 и 620 нм. Основные и первые возбужденные состояния О–центра имеют конфигурации $(sp_z)^2 p_x$ и $(sp_z)p_x^2$. Спин–орбитальное взаимодействие смешивает эти состояния, и в первом приближении имеем $g_x \simeq g_z \simeq g_e$, а $g_y \simeq g_e + (2\xi\varepsilon^2)/\Delta$, где ξ –константа спин–орбитального взаимодействия, $g_e = 2.0023$, ε – амплитуда p_z в (sp_z), Δ – разделение двух нижних состояний. Для $g_y \equiv g_{yy}$ и $\xi = 150$ см$^{-1}$ получено $\Delta/\varepsilon^2 \simeq 5000$ см$^{-1}$.

Следует также отметить, что в тетраэдре из четырех кислородов два расположены несколько ближе ($\simeq 1.5$ %), чем два других. Это приводит к тому, что «дырка» может быть локализована на любом из этих кислородов, при этом образуется своеобразная система из двух уровней, расположенных довольно близко. В результате возникает возможность тепловых переходов между такими близлежащими уровнями, что существенно при спин–фононном взаимодействии и приводит к сложной зависимости времени спин–решеточной релаксации.

Оказалось, что при температуре 77 К более 98 % захваченных «дырок» локализовано на кислородах одного типа, тогда как при температурах около 300 К – до 75 %. Относительная заселенность кислородов различного типа описывается формулой

$$N_1/N_2 = e^{\frac{-\Delta E}{kT}},$$

причем в области $\simeq 100$ К $\Delta E = 0.03$ эВ. Таким образом, второе состояние «дырки» можно рассматривать как возбужденное состояние на близлежащем уровне.

Полоса 450 нм в дымчатом кварце (в случае с радиационной цитриновой окраской эта полоса расположена в области 400 нм) связана с переносом заряда между электронными уровнями кислородов, тогда как полоса 620 нм окончательно не идентифицирована. Она обязательно присутствует во всех кварцах с различными (по компенсации) типами Al–центров без какого–либо сдвига в отличие от полосы в области 400–450 нм, поглощение которой существенно зависит от характера компенсации. Поэтому отнесение полосы 620 нм к разрешенному переходу с нижнего уровня на связывающую орбиталь может оказаться и не совсем правильным. Возникновение дырочных Al–центров сопровождается захватом образующихся при радиационном воздействии электронов на электронзахватывающих центрах (табл. 20). Природа и глубина этих ловушек могут быть самыми различными (Ge–центры, а также кислородные вакансии и дивакансии кислород–кремний). С этими цент-

рами и связано повышенное оптическое поглощение в ультрафиолетовой области спектра во всех кристаллах кварца с радиационными окрасками.

Таблица 20
Основные спектроскопические характеристики центров непримесной природы

Предполагаемая модель центра	Тип захватываемого заряда	ЭПР-характеристика	Приписываемая полоса оптического поглощения, нм	Некоторые особенности центров
Вакансия кислорода	Электрон	$k_\alpha^M = 6$ $g_1 = 2.0018 \pm 0.0005$ $g_2 = 2.0003 \pm 0.0005$ $g_3 = 2.0005 \pm 0.0005$ СТС от Si^{29} (I=1/2, содержание 4.7 %), ближайший $A_\parallel = 424 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$ $A_\perp = 364 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$ следующий за ближайшим $A_\parallel = 8.61 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$ $A_\perp = 6.89 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$	210	Захваченный электрон, по крайней мере частично, локализован на несвязывающей гибридной орбитали кремния
Дивакансия кислорода	Электрон	$g_1 = 2.0020 \pm 0.0001$ $g_2 = ?$ $g_3 = 3.0004 \pm 0.0001$	220	Центр и спектр ЭПР идентифицированы недостаточно определенно
Дивакансия кислород–кремния; предполагается, что протон осуществляет частичную зарядовую компенсацию	Электрон	$g_1 = 2.0020 \pm 0.0001$ $g_2 = 2.0007 \pm 0.0001$ $g_3 = 2.0006 \pm 0.0001$ СТС от Si^{29} (I=1/2) $A_\parallel = A_\perp = 410$ Э СТС от H^1 (I=1/2) $A_1 = 1.35$ Э $A_2 = 0.2$ Э $A_3 = -0.1$ Э	230	Наблюдалась также СТС от следующих за ближайшими атомами Si^{29} $A_\parallel^1 \simeq 1.0$ $A_\parallel^2 \simeq 0.8$ $A_\parallel^3 \simeq 0.4$ Э
O^- в тетраэдре с вакансией кремния	«Дырка»	$g_1 = 2.0057 \pm 0.0005$ $g_2 = 2.011 \pm 0.001$ $g_3 = 2.033 \pm 0.001$	200	Наблюдается СТС от ближайшего Si^{29} (I = 1/2)
Междоузельный кислород (O^-)	«Дырка»	$g_1 = 2.004 \pm 0.001$ $g_2 = 2.007 \pm 0.001$ $g_3 = 2.052 \pm 0.001$	165	Можно рассматривать как O^- в тетраэдре с дивакансией кислород–кремний

ЭПР-центры в кристаллах с примесью германия

Радиационные германиевые центры были впервые описаны для кристаллов кварца, выращенных в щелочном (натриевом) растворе, в который была введена примесь оксида германия. Позднее центры, связанные с германием и имеющие различные типы зарядовой компенсации, были получены путем электролиза, а также в кристаллах кварца, выращенного во фторидных системах. В дальнейшем были выращены кристаллы, обогащенные изотопом ^{73}Ge, и, кроме того, число описанных германиевых центров увеличивалось в результате реакторного облучения. Многообразие германиевых центров обусловлено тем, что, несмотря на изозарядовый изоморфизм, вхождение ионов германия вместо ионов кремния сопровождается образованием в кристаллической решетке микрообластей с локальным избытком положительного заряда. Из-за различия в экранировке ядер германия и кремния такие области являются ловушками электронов. В результате проявляется диффузия щелочных ионов (Na^+, Li^+) от Al-дырочных центров к таким германиевым центрам и различные сложные случаи зарядовой компенсации (протон, литий и водород в виде Li_2H). Германиево-литиевые (т. е. германий плюс ион-компенсатор Li^+) и германиево-водородно-литиевые центры были получены при замещении ионов натрия в кварце путем электролиза соответствующими ионами. Изучение природных кристаллов позволило установить наличие в некоторых из них германиево-литиевых и реже германиево-водородных центров. При этом было отмечено, что наиболее часто такие центры встречаются в кварцах с радиационной цитриновой окраской. На примере синтетических кристаллов был накоплен обширный экспериментальный материал, показавший, что различия в химизме растворов отражаются в различиях ионов-компенсаторов. Так, германиево-натриевые центры образуются в кристаллах, выращенных в гидротермальных растворах гидроксида и карбоната натрия, германиево-водородные — в слабокислых фторсодержащих растворах и т. п. В табл. 21 приведены главные значения g-тензора, тензора СТС и некоторые константы суперсверхтонкого взаимодействия, а также тип компенсации и положение полосы оптического поглощения, характерной для данного германиевого центра.

В связи с большим числом германиевых центров целесообразно дать краткое описание условий их образования. Центры Ge (I) (здесь и далее используется общепринятая классификация германиевых центров), получившие также название короткоживущих, возникают непосредственно в процессе облучения или наблюдаются в течение 20—30 ч после облучения. Этот центр-предшествен-

Таблица 21
Типы радиационных германиевых и фосфорного центров

Тип центра	Междуузельный компенсатор	Главное значение тензора	Главное значение тензора в СТС, 10^{-4} см$^{-1}$	Оптическое поглощение, нм	Некоторые особенности центров
$[Ge^{3+}(I)]$	—	$g_1 = 1.994$ (77 K) $g_2 = 2.001 \pm 0.001$ $g_3 = 2.002$	СТС от $3Si^{29}$ ($I = 1/2$) $A_1 = 1.2$ $A_2 = 2.2 \pm 0.2$ $A_3 = 3.6$ СТС от Ge^{73} ($I = 9/2$) $A_1 = -276$ $A_2 = -288 \pm 1$ $A_3 = -279$	296	Короткоживущий германиевый центр
$[Ge(II)e^-]^-$	—	$g_1 = 1.9936$ (77 K) $g_2 = 2.0010 \pm 0.0005$ $g_3 = 2.0015$	СТС от Si^{29} ($I = 1/2$) Плохо разрешается	—	Неизученный центр
$[Ge(C)^{e^-}/Li]$	Li^+	$g_1 = 1.9947$ (77 K) $g_2 = 1.9988 \pm 0.0005$ $g_3 = 2.0014$	СТС от Li^7 ($I = 9/2$) $A'_1 = 0.76 \pm 0.01$ $A'_2 = 0.07$ $A'_3 = 0.30$ СТС от Ge^{73} ($I = 9/2$) $A_1 = -308.7$ $A_2 = -294.4$ $A_3 = -295.5$	270	Оси g-тензора и тензора СТС не совпадают
$[Ge(C)^{e^-}/Na]$	Na^+	$g_1 = 1.9959$ (300 K) $g_2 = 1.997 \pm 0.005$ $g_3 = 2.0050$	СТС от Na^{23} ($I = 3/2$) $A_1 = 0.64$ $A_2 = 0.84$ $A_3 = 0.99$	285	—
$[Ge(H)]$	H^+	$g_1 = 1.995$ (77 K) $g_2 = 1.998 \pm 0.001$ $g_3 = 2.001$	СТС от H^1 ($I = 1/2$) $A_1 = 0.8 \pm 0.2$ $A_2 < 0.1$ $A_3 = 0.4$ СТС от $3Si^{29}$ ($I = 1/2$) $A_1 = 1.8$ $A_2 = 2.4$ $A_3 = 3.5$	260	—
$[Ge^{3+}(A)/Li]$	Li^+	$g_1 = 1.9907$ (77 K) $g_2 = 2.0003 \pm 0.0005$ $g_3 = 2.0019$	СТС от Li^7 ($I = 3/2$) $A_1 = 0.38$ $A_2 = 0.98 \pm 0.1$ $A_3 = 0.43$ СТС от Ge^{73} ($I = 9/2$) $A_1 = -278.6$ $A_2 = -295.6 \pm 0.5$ $A_3 = -282.0$	272	—

Таблица 21 (*Продолжение*)

Тип центра	Междуузельный компенсатор	Главное значение тензора	Главное значение тензора в СТС, 10^{-4} см$^{-1}$	Оптическое поглощение, нм	Некоторые особенности центров
$[Ge^{3+}(A)/Na]$	Na^+	$g_1 = 1.992$ (300 K) $g_2 = 2.000 \pm 0.001$ $g_3 = 2.001$	СТС от Si^{29} (I= 1/2) $A_1 = 0.6$ $A_2 = 1.0 \pm 0.2$ $A_3 = 0.6$ СТС от Ge^{73} (I= 9/2) $A_1 = -270$ $A_2 = -285 \pm 1$ $A_3 = -274$	290	Центры отличаются друг от друга положением и типом компенсирующего иона
$[Ge(LiH)]Li^2$	H^+	$g_{cp} = 1.998$ (300 K)	СТС от H^1 (I = 3/2) $A_{cp} = 84$ СТС от Li^7 (I = 3/2) $A_{cp} = 0.32$ СТС от Ge^{73} (I = 9/2) $A_{cp} = -217$	–	–
$[Ge(E_1)]$	[O]	$g_1 = 2.0011$ $g_2 = 1.9950$ $g_3 = 1.9939$	СТС от Ge^{73} (I = 7/2) $A_{cp} = -228$ СТС от Si^{29} (I = 1/2) $A_\parallel$=9.85 $A_\perp$=7.65 (I) $A_\parallel$=9.15 $A_\perp$=7.01 (II)	–	Центр вблизи вакансии кислорода
$[Ge(E_2)]$	[Si–O]	$g_1 = 2.0009$ $g_2 = 1.9952$ $g_3 = 2.9943$	СТС от Ge^{73} (I = 7/2) $A_{cp} = 270$ СТС от H^1 (I = 1/2) $A_1 = 1.02$ $A_2 = -0.32$ $A_3 = -0.52$ СТС от Si^{29} (I= 1/2) $A_{cp} = 1.3$ (I) $A_{cp} = 0.7$ (II)	–	Центр вблизи дивакансии кислород–кремний
[Ge(IV)]	[O]	$g_1 = 2.0010$ $g_2 = 1.9942$ $g_3 = 1.9935$ $g_1 = 2.011$ $g_2 = 2.0025$ $g_3 = 2.003$	СТС от Ge^{73} (I= 7/2) $A_{cp} = -262$ СТС от Si^{29} A_1=9.61 A_3=7.55 (I) A_1=10.58 A_3=8.21 (II) СТС от P^{31} (I = 1/2) $A_1 = 1065$ $A_2 = 1049$ $A_3 = 989$	–	Центр вблизи вакансий кислорода
$[Ge(H_3)]^3$	H^+	$g_{cp} = 1.995$	СТС от $3H^1$ (I = 1/2) $A_{cp} = 8.7$ (I) $A_{cp} = 0.055$ (II) $A_{cp} = 0.048$ (III)	–	Получен после электролиза

Примечание. Тип захваченного заряда во всех случаях — электрон.

ник германий–щелочного центра, к которому щелочной ион еще не подошел. Такие центры по истечении указанного времени практически целиком переходят в германиево–щелочные (частично они распадаются из–за малой термической устойчивости) и могут быть стабилизированы охлаждением образцов до температур ниже 100 K, когда процесс диффузии существенно замедляется. Указанные центры не наблюдаются в образцах, в которых имеются преимущественно германиево–водородные или германиево–литиево–водородные центры, поскольку последние образуются непосредственно в процессе роста, а не в результате диффузии указанных ионов. Следует отметить, что если короткоживущие германиевые центры относятся к триклинным $k_\alpha^M = 6$, то все германиево–щелочные — к моноклинным ($k_\alpha^M = 3$), и этот переход можно наблюдать на экране осциллографа ЭПР–спектрометра. Поскольку все компенсаторы, входящие в состав германиевых центров, располагаются по оси второго порядка, такие центры, естественно, относятся к моноклинным. Примечательным является тот факт, что изменение локальной симметрии «чувствуется» активным центром задолго до подхода иона–компенсатора. В зависимости от иона–компенсатора (Na^+, Li^+) и его положения в структурном канале различают Ge (A)– и Ge (C)–литиевые и натриевые центры, причем если первые получены путем электролиза, то вторые — непосредственно в кристаллах, выращенных в натриевых системах. Кроме того, в табл. 21 приведены спектроскопические данные Ge–центров вблизи вакансий и дивакансий кислорода и кремния: эти центры наблюдались в германийсодержащих кварцах, подвергавшихся реакторному облучению. О природе центра, обозначенного в табл. 21 как Ge (II), практически ничего не известно, а центры Ge (H) и Ge (Li_2H) образуются, как уже говорилось, без процесса диффузии ионов–компенсаторов и являются своеобразными ростовыми дефектами.

В табл. 21 приведены также положения основной полосы оптического поглощения для германиевых центров различного типа. Для понимания природы германиевых центров были выращены кристаллы кварца, обогащенные изотопом Ge^{73} ($I = 9/2$). Спектр ЭПР короткоживущих германиевых центров описывается спиновым гамильтонианом вида ($S = 1/2$, $I = 9/2$):

$$\mathcal{H} = g\beta HS + SAI.$$

Учитывая, что для этих центров можно записать:

$$g = g_{iso}E + \Delta g \quad \text{и} \quad A = A_{iso}E + \Delta A,$$

где E — единичная матрица, рассмотрение ведется в приближении, в котором $\Delta H_S = \beta H \Delta g + S\Delta AI$ рассматривается как возмущение к

изотропной части спин–гамильтониана. В этом случае приближенные формулы для значений магнитных полей для каждой проекции ядерного спина m можно записать (для $H \parallel z$):

$$(H_{-m} - H_m)/2m \simeq A_z / g_z\beta/1 - (A_z/2h\nu)^2.$$

Аналогичные выражения можно записать и для других ориентаций. Расчет ведется методом последовательных приближений, а точные значения констант определяются расчетом на ЭВМ путем полной диагонализации соответствующей матрицы с опорными значениями, полученными при приближенном расчете.

Другой особенностью германиевых центров кварца является то, что величина сверхтонкого взаимодействия с щелочным ионом невелика и сравнима с ядерной зеемановской энергией. Полученные данные позволили провести расчет вкладов $4s$– и $4p$–орбиталей германия в $3s$–орбитали натрия в волновую функцию для электронов германиевых центров. Были получены следующие значения: для короткоживущих центров $C_s^2 = 0.52$; $C_p^2 = 0.38$; для Ge (Na)–центров $C_s^2 = 0.52$; $C_p^2 = 0.39$ (для германия) и $C_s^2 \simeq 0.002$ (для натрия). Такие коэффициенты нормированной молекулярной орбитали показывают, что фактически все германиевые центры представляют собой состояния, близкие к Ge^{3+}, так как неспаренный электрон большую часть времени проводит на германии.

Исследования структурной примеси железа

Впервые спектр ЭПР железа (Fe^{3+}) в природном, а позднее и синтетическом кварце был описан именно для аметистов. Так, Д. Р. Хаттон показал, что наблюдаемый в аметистах спектр ЭПР относится к ионам Fe^{3+}, изоморфно заместившим ионы Si^{4+}. Эффекты низкой симметрии, которые могут иметь место для центров моноклинной симметрии (а именно к таким центрам относится, судя по $k_\alpha^M = 3$, описанный центр), были, по–видимому, невелики, и спектр описан в приближении ромбической симметрии спин–гамильтонианом вида ($S = 5/2$)

$$\mathcal{H} = g\beta HS + \frac{1}{3}b_2^0O_2^0 + \frac{1}{3}b_2^2O_2^2 + \frac{1}{60}b_4^0O_4^0 + \frac{1}{60}b_4^2O_4^2 + \frac{1}{60}b_4^4O_4^4.$$

Параметры спин–гамильтониана равны: g=2.003 ± 0.001; $b_2^0 = 9.34 \pm 0.001$ ГГц, $b_2^2 = 5.16 \pm 0.01$, $b_4^2 = 0.24 \pm 0.01, b_4^2 < 0.1$, $b_4^4 = 0.1$ ГГц. Ориентация магнитных псевдоосей следующая: ось x параллельна a (L_2), ось y образует угол 33° с осью c (4_3) и перпендикулярна к оси a, а ось z образует угол 57° с осью c.

$g_{эфф} = 7.9502 \pm 0.0025$; $\Delta_2 = 10.166$ ГГц. Грубая оценка величины начального полного расщепления дает величину $\Delta > 320$ ГГц.

Имеются две особенности спектров ЭПР рассмотренных центров. Еще Т. Барри, А. Мак Намара и П. Мооре в 1965 г. обратили внимание на неравномерную заселенность ионами Fe^{3+} кристаллографически эквивалентных позиций Si. Именно этим и объясняется факт аномальной плеохроичности аметистовой окраски, не находивший ранее правильного объяснения в минералогической литературе. Поскольку неравномерность заселенности, характерная для исходных ионов Fe^{3+}, сохраняется, по данным ЭПР, и для ионов $Fe^{3+}_{обл}$ и Fe^{4+}, это является еще одним доказательством в пользу вышерассмотренной схемы взаимного преобразования всех трех типов парамагнитных центров. Вторая проблема — это выяснение роли ионов-компенсаторов при изоморфизме $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$. По данным ИК-спектроскопии, во всех аметистах наблюдаются ОН-группы, приуроченные к кислородам тетраэдров, причем, судя по тому, что при замене водорода дейтерием (в специально проведенных опытах по выращиванию аметистов в дейтерированных средах) никакого уширения линии ЭПР Fe^{3+} не наблюдалось, протон не является локальным компенсатором, хотя именно эта роль наиболее естественно объясняет его присутствие в аметистах. Сложнее обстоит дело с щелочными ионами. Оказалось, что каких-либо прямых ЭПР-данных (появление суперсверхтонкой структуры и т. п.) о присутствии в составе $Fe^{3+}_{обл}$ (или Fe^{4+})-центров щелочных ионов нет. Тем не менее нет сомнения, что щелочные ионы, даже если они и являются компенсаторами Al-центров, присутствующих зачастую в аметистах, играют определенную роль в переориентации при облучении магнитных осей для $Fe^{3+}_{исх}$-центра. Кроме того, проведенные опыты по отжигу аметистов при $T \simeq 900°C$ в смеси с NaCl или LiCl показали, что центры, обозначенные выше как $Fe^{3+}_{обл}$, можно получить и такой специальной обработкой. И, наконец, тот факт, что в электрическом поле при ориентации его параллельно оси *c* линии $Fe^{3+}_{исх}$ расщеплялись на два равноинтенсивных компонента, свидетельствует о том, что эти ионы компенсированы, предположительно, локальными зарядами, расположенными на осях второго порядка. Следует также отметить, что, по данным ЭПР и оптической спектроскопии, роль зарядовых компенсаторов могут выполнять междуузельные ионы Fe^{3+}, переходящие при облучении в ионы Fe^{2+}. Спектр ЭПР междуузельных ионов Fe^{3+} был впервые описан в 1967 г. Т. Матерезе, А. Уэльсом, А. Петерсоном. Ионы Fe^{3+} наблюдались в буром синтетическом кварце, а позднее они были обнаружены и в аметистах. Спектр имеет моноклинную

Позже было показано, что данный спектр ЭПР описывает ионы Fe^{3+}, присутствующие в исходном, т. е. в необлученном, кварце (аметистовая окраска имеет радиационную природу). На синтетических кристаллах, приобретавших после облучения аметистовую окраску, установлено, что вышеописанный спектр ЭПР относится к центрам–предшественникам аметистовых центров окраски. После облучения (и, следовательно, появления в таких кристаллах аметистовой окраски) вышеописанный спектр ЭПР уменьшается вплоть до полного исчезновения. С интенсивностью, составляющей ≃ 20–30 % от интенсивности исходного спектра ЭПР, наблюдается новый парамагнитный центр Fe^{3+}, описываемый спин–гамильтонианом того же вида и со следующими константами: $g = 2.003+0.001$, $b_2^0 = 7.68 \pm 0.01$ ГГц, $b_2^2 = 4.99 \pm 0.01$, $b_4^0 = 0.98 \pm 0.01$, $b_4^2 = 0.05 \pm 0.01$, $b_4^4 = 0.20 \pm 0.01$ ГГц. Ориентация магнитных псевдоосей (центр имеет триклинную симметрию и, следовательно, $k_\alpha^M = 6$) x, y, z относительно кристаллографических направлений такова: ось x лежит в плоскости, содержащей оси a и c, и наклонена к оси a на 16°, оси y и z составляют с осью c углы 27.6° и 68° соответственно. Эффекты низкой симметрии для данного спектра также, по–видимому, невелики, и поэтому спектр описывается в приближении ромбической симметрии.

Из приведенных данных видно, что исходные ионы Fe^{3+} и возникшие после облучения различаются ориентацией магнитных псевдоосей, локальной симметрией и незначительно отличаются по константам спин–гамильтониана. Проведенные измерения показали, что ионы Fe^{3+} характеризуются следующими величинами расщепления в нулевом поле (в ГГц): $Fe^{3+}_{\text{исх}} - \Delta_1 = 24.16 \pm 0.01$; $\Delta_2 = 35.36 \pm 0.01$; $Fe^{3+}_{\text{обл}} - \Delta_1 = 20.37 \pm 0.05$; $\Delta_2 = 30.44 \pm 0.05$.

Что касается переориентации магнитных осей, то можно предположить, что она связана с диффузией щелочных ионов, имеющей место при радиационном воздействии. Выше отмечалось, что $Fe^{3+}_{\text{об.л}}$ составляет лишь небольшую (по концентрации) часть исходного спектра ЭПР Fe^{3+}. Это означает, что большая часть ионов при облучении переходит в другое валентное состояние. Предположение о том, что таким состоянием может быть Fe^{4+} ($3d^4$), высказывалось М. Лемманом и другими исследователями, но впервые это было подтверждено прямыми ЭПР–измерениями в работе С. Кокса. Наблюдался спектр ЭПР активного центра с эффективным спином $S = 2$. Из–за больших начальных (нулевых) расщеплений наблюдался переход с $\Delta M = \pm 4$, который характеризуется следующими константами спин–гамильтониана: $g_{zz} = 1.9874 \pm 0.0025$;

в длинноволновую область, и переход 360 нм наблюдается на фоне интенсивного поглощения в области 280–300 нм. Поглощение в УФ, по-видимому, связано как с образованием при облучении электронзахватывающих центров, так и с полосой переноса иона Fe^{4+}.

Сложнее обстоит дело с природой поглощения в области 930 нм. По-видимому, оно связано преимущественно с электронными переходами с расщепленных уровней состояния ^5T для междуузельного $Fe^{2+}(3d^6)$ на подуровни единственного квинтетного состояния ^5E. Такие ионы могут образоваться путем захвата электронов, возникающих при образовании ионов Fe^{4+} в процессе облучения.

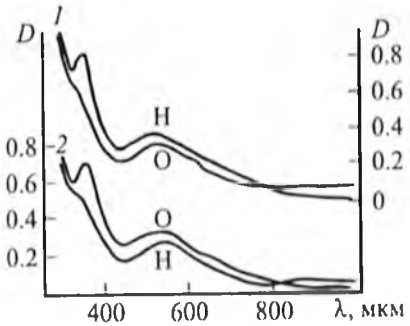


Рис. 97. Кривые спектрального поглощения образцов синтетического аметиста:

1 — пластинка параллельна плоскости *xz*;
2 — пластинка параллельна плоскости *yz*;
O — обыкновенная, H — необыкновенная волны; *D* — коэффициент поглощения.

Как уже отмечалось, аметистовая окраска является аномально-плеохроичной, что связано с неравномерным заселением центров окраски (Fe^{4+}) кристаллографически эквивалентных кремниевых тетраэдров.

Изучение парамагнитных центров в кристаллах с примесью галлия и вольфрама

Примеси галлия и вольфрама в структурной форме удалось ввести при выращивании кварца во фторидных растворах. В опытах, которые проводились при сравнительно невысоких температурах (< 600 К), применялись фторопластовые футеровки для предотвращения коррозии стенок автоклава и попадания в раствор неконтролируемых примесей. В нижнюю зону автоклава вместе с кварцем-шихтой помещалась примесь оксида галлия или вольфрама в количествах, указанных в табл. 22. Там же приведены данные спектрального анализа на эти элементы в выросших кристаллах и для сравнения результаты аналогичного опыта, но в щелочной системе.

Выращенные кристаллы не имели видимой окраски, но приобретали ее после γ-облучения ($\geqslant 1.3 \cdot 10^2$ Кл/кг): кристаллы с примесью вольфрама — аметистоподобную небольшой интенсивности, с

симметрию ($k_\alpha^M = 3$) и описывается соответствующим обобщенным спин–гамильтонианом для симметрии C_2 следующего вида:

$$\mathcal{H} = g\beta HS + C_{20}T_0^{(2)} + C_{22}\left[T_{22}^{(2)}\exp(-2i\lambda_{22}) + T_{-2}^{(2)}\exp(2i\lambda_{22})\right] + C_{40}T_0^{(4)} +$$
$$+ C_{42}\left[T_2^{(4)}\exp(-2i\lambda_{42}) + T_{-4}^{(4)}\exp(2i\lambda_{42})\right] +$$
$$+ C_{44}\left[T_{44}^{(4)}\exp(-4i\lambda_{44}) + T_{-4}^{(4)}\exp(4i\lambda_{42})\right],$$

где C — действительные коэффициенты, T — эквивалентные операторы Рака соответствующих сферических функций. Экспериментально определенные значения спин–гамильтониана следующие:

$g = 2.0039 \pm 0.0001$; $\lambda_{44} = 71.8 \pm 0.3°$; $C_{42} = (0.21 \pm 0.04)\cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$;
$\lambda_{22} = 90.70 \pm 0.02°$; $C_{20} = (734.3 \pm 0.3)\cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$;
$C_{44} = (1.40 \pm 0.04)\cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$; $C_{42} = (29.5 \pm 4.5)\cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$;
$C_{40} = (2.52 \pm 0.04)\cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$; $C_{22} = (401.7 \pm 0.3)\cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$.

Отметим, что если рассмотрение вести в «ромбическом» приближении, то соответствующие основные константы имеют следующие значения: $b_2^0 = D = C_2^0 = 2.333$ ГГц и $b_2^2 = 3E = \sqrt{6}\ C_2^2 = 0.63$ ГГц, т. е. для междуузельного железа начальные расщепления значительно меньше, чем для Fe^{3+}, изоморфно заместивших Si^{4+}.

В кварце, судя по структурным особенностям, имеется междуузельная тетраэдрическая ($R_{1,2} = 0.199$, $R_{3,4} = 0.203$ нм) позиция в структурном канале на оси второго порядка. В стандартной установке эти три кристаллографически эквивалентные позиции находятся на высотах 1/6, 1/2 и 5/6 (по оси C).

Для спектра оптического поглощения аметиста характерно наличие полос при 360, 540 и 930 нм. Было показано, что поглощение в области 550 нм связано с электронными переходами с расщепленных уровней состояния ^5T для $Fe^{4+}(3d^4)$ на расщепленные подуровни следующего квинтетного состояния ^5E. Других квинтетных состояний для конфигурации d^4 нет, а следовательно, в рассматриваемой области спектра полоса 550 нм — единственная ожидаемая интенсивная полоса. Особенности поляризации наблюдаемых полос поглощения в этой области и измерения спектра при пониженной температуре (рис. 97) подтверждают эти предположения. Выше отмечалось, что при облучении около 25 % ионов Fe^{3+} сохраняется в этом электронном состоянии. Поэтому поглощение в области 360 нм было отнесено к переходу $^6A \rightarrow {}^4E$, ^4A для ионов $Fe^{3+}(3d^5)$. Известно, что этот переход, слабо зависящий от Dq, может «заимствовать» интенсивность в тех случаях, когда ион расположен вблизи полосы переноса или края поглощения. В аметисте после облучения поглощение в ультрафиолете (УФ) сдвигается

ЭПР состоит из двух изотропных линий со следующими g–факторами: $g_1 = 2.011 \pm 0.001$, $g_2 = 2.028 \pm 0.001$. Никакой сверхтонкой структуры при полуширине линий (по точкам перегиба) $\simeq 4.5 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$ не наблюдается. При температуре жидкого азота спектр ЭПР состоит из большого числа линий ($\Delta H \simeq 1.6 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$) с анизотропными g–факторами. Спектр ЭПР принадлежит двум неэквивалентным парамагнитным центрам (с $k_a^M = 6$, т. е. по шесть эквивалентных парамагнитных центров каждого типа в элементарной ячейке, различающихся лишь ориентацией осей g–тензора). Наблюдается для каждого центра сверхтонкая структура из четырех линий ($I = 3/2$, содержание $\simeq 100$ %). Спектр описывается спиновым гамильтонианом вида $\mathcal{H} = g\beta HS + IAS$, $S = 1/2$, $I = 3/2$ со следующими константами:

I центр $g_z = 2.000 \pm 0.001$; $g_x = 2.008 \pm 0.001$; $g_y = 2.072 \pm 0.002$;
$A_z = (4 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$; $A_x = (2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$; $A_y \leqslant 0.8 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$;

II центр $g_z = 2.008 \pm 0.001$; $g_x = 2.016 \pm 0.002$; $g_y = 2.662 \pm 0.002$;
$A_z = (2.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$; $A_x = (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-1}$ см$^{-1}$;
$A_y \leqslant 0.8 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$.

Можно предполагать, что данный спектр ЭПР связан с ионом Ga^{4-}, изоморфно заместившим ион Si^{4+} (наличие двух типов центров, вероятно, связано с различиями в механизмах компенсации). Галлий имеет электронную конфигурацию $[A]5d^{10}4s^24p$, а следовательно, ион Ga^{3-} имеет электронную структуру $[A]5d^{10}$. Как известно, такие системы способны к образованию spd–гибридизированных тетраэдрических связей. Поэтому можно предполагать, что в исходных необлученных кристаллах ионы Ga^{3-} изоморфно замещают ионы Si^{4+}. При γ–облучении ионы галлия из трехвалентного состояния переходят в четырехвалентное (Ga^{4+}) с электронной конфигурацией $[A]5d^0$ (т. е. состояние, изоэлектронное Cu^{2+}).

Таким образом, наблюдаемый спектр ЭПР следует приписать ионам Ga^{4-}, находящимся в тетраэдрическом окружении из четырех кислородов. В пользу предположения о переходе галлия в необычное (Ga^{4+}) валентное состояние при облучении свидетельствует также тот факт, что отжиг облученных кристаллов кварца при $T \simeq 300$°C в течение 20–30 мин приводит к полному исчезновению спектра ЭПР так же, как и соответствующей окраски, а повторное γ–облучение — к их восстановлению.

Электронная структура тетраэдрических комплексов $3d^9$ (Cu^{2+}) должна быть такой же, как и структура октаэдрических комплексов, но с обращенным порядком уровней. Вероятно, что большое

Таблица 22
Распределение W и Ga в шихте и в кристаллах

Количество вводимой примеси, г/л		Содержание примеси в кристалле, %		Скорость роста, мм/сут
WO_3	Ga_2O_3	W	Ga	
80	–	$4.0 \cdot 10^{-3}$	–	0.38
160	–	$4.0 \cdot 10^{-3}$	–	0.32
–	80	–	$3.0 \cdot 10^{-2}$	0.08
–	160	–	$3.6 \cdot 10^{-2}$	0.07
–	80	–	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.02 (NaOH)

примесью галлия — желто-коричневую (цитриновую) окраску. В кристаллах с примесью W наблюдался спектр ЭПР, который описывается спиновым гамильтонианом вида ($S=1/2$)

$$\mathcal{H} = (g_z H_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y)\beta$$

со следующими главными значениями g-тензора: $g_z = 2.0023 \pm 0.0005$, $g_x = 2.011 \pm 0.001$, $g_y = 2.074 \pm 0.001$. Поскольку вольфрам имеет изотоп ^{183}W со спином ядра $I=1/2$ (содержание 14.4 %), наблюдалась СТС из двух сателлитов с отношением интенсивностей основной линии и линий СТС 1:0.08. Константы тензора СТС следующие: $A_z = 18 \pm 1$; $A_x = 9 \pm 1$; $A_y = 1.5 \pm 1$ Э (77 K). Центр имеет триклинную симметрию с $k_\alpha^M = 6$ и был идентифицирован как ион-радикал O^- на кислороде тетраэдра, в котором ион вольфрама (W^{4+}) замещает ион кремния. Наблюдаемый спектр ЭПР и окраска отжигаются при $T \geqslant 450$ K.

Используя формулы, аналогичные приведенным в разделе, можно рассчитать (для вышеприведенных главных значений g-тензора) расщепление уровней этого центра: $g_z \simeq g_e$, $g_x \simeq g_e - 2\lambda/(E_1 - E_2)$, $g_y \simeq g_e - 2\lambda/(E_1 - E_4)$.

Тогда ($g_e = 2.0023$; $\lambda = -132$ см$^{-1}$ для O^-) имеем $E_1 - E_2 \simeq 3600$ см$^{-1}$, $E_1 - E_4 \simeq 29\,000$ см$^{-1}$. Наблюдаемая в кристаллах с примесью W полоса в области 3500 нм, по-видимому, и обязана переходу $E_1 \rightarrow E_4$. Отметим, что так же, как и Al-центр, описываемый спектр ЭПР не наблюдается при $T > 150$ K.

Подобно кристаллам с примесью W, в образцах с примесью Ga спектр ЭПР (и одновременно окраска) наблюдается лишь после γ-облучения ($\geqslant 1.3 \cdot 10^2$ Кл/кг). При комнатной температуре спектр

$$(E_3)\ \frac{N_3}{(1+k'''^2)^{1/2}}\left|yz+\frac{k'''}{(1+k'''^2)^{1/2}}\right|4p_z>+N_3,$$

$$(E_4)\ \frac{N_4}{(1+\beta^2)^{1/2}}\left|x^2-y^2>\right.\frac{\beta}{(1+\beta^2)^{1/2}}\frac{N_5}{(1+\alpha^2)^{1/2}}\left|z^2+\frac{\alpha|\hat{1}>}{(1+\alpha^2)^{1/2}}+N_4,\right.$$

$$(E_5)\ \frac{N_5}{(1+\beta^2)^{1/2}(1+\alpha^2)^{1/2}}\left|z^2>+\frac{\alpha}{(\alpha^2+\beta^2)^{1/2}(1+\alpha^2)^{1/2}}\right|\hat{1}>+$$

$$+\frac{\beta N_4}{(1+\beta^2)^{1/2}}\left|x^2-y^2>+N_5.\right.$$

Здесь $|\hat{1}>=4S$ и использованы обозначения: $<\hat{1}|/(\lambda, p)L|n>=$ $=N_nN_m<d_{xy}|(\lambda, p)/L|d_n><\hat{1}|L|n>=k_{1n}<d_{xy}|LD_n>$, $|L>$ — типичное возбужденное состояние. Как показал Т. Тинкхам, нормировочные константы характеризуются соотношением $N_1<N_2<N_3$. Для таких обозначений во втором порядке теории возмущений главные значения g–тензора запишутся:

$$g_z=2-\frac{8N_1N_4\lambda_d k_{14}}{(1+\beta^2)(1+k'^2)}\left[\frac{1}{E_4-E_1}+\frac{\beta^2}{E_5-E_1}\right],$$

$$g_x=2-\frac{2(N_1N_3\lambda_d-k'k'''\lambda_p)(k_{12}-k'k''')}{(E_3-E_1)(1+k'^2)(1+k'''^2)},$$

$$g_y=2-\frac{2(N_1N_3\lambda_d-k'k'''\lambda_p)(k_{12}-k'k''')}{(E_3-E_1)(1+k'^2)(1+k'''^2)},$$

И аналогично для главных значений тензора СТС:

$$A=T+\lambda_d\left\{\frac{-4/7N_1^2}{1+k'^2}+\frac{(g_z-2)N_1N_4}{k_{14}}+\frac{3}{14}\left[\frac{(g_x-2)N_1N_2}{k_{12}-k'k''}+\frac{(g_y-2)N_1N_3}{k_{13}-k'k'''}\right]\right\}+$$

$$+\lambda_p\left\{\frac{4/5k'^2}{1+k'^2}+\frac{3}{10}\left[\frac{(g_x-2)k'k''}{k_{12}-k'k''}+\frac{(g_y-2)k'k''}{k_{13}-k'k'''}\right]\right\},$$

$$B=T+\lambda_d\left\{\frac{2/7N_1^2}{1+k'^2}+\frac{(g_x-2)N_1N_2}{k_{12}-k'k''}-\frac{3}{14}\left[\frac{(g_y-2)N_1N_3}{k_{13}-k'k'''}\right]\right\}+$$

$$+\lambda_p\left\{\frac{2/5k'^2}{1+k'^2}-\frac{(g_x-2)k'k''}{k_{12}-k'k''}-\frac{3}{10}\left[\frac{(g_y-2)k'k''}{k_{13}-k'k'''}\right]\right\},$$

$$C=T+\lambda_d\left\{\frac{2/7N_1^2}{1+k'^2}+\frac{(g_y-2)N_1N_3}{k_{13}-k'k'''}-\frac{3}{14}\left[\frac{(g_x-2)N_1N_2}{k_{12}-k'k''}\right]\right\}+$$

$$+\lambda_p\left\{\frac{-2/5k'^2}{1-k'^2}-\frac{(g_y-2)k'k'''}{k_{13}-k'k'''}-\frac{3}{10}\left[\frac{(g_x-2)k'k''}{k_{12}-k'k''}\right]\right\},$$

спин–орбитальное взаимодействие приводит к ян–теллеровскому связыванию, и, следовательно, к возникновению искажений тетраэдрических комплексов, дополнительных к уже имеющимся в структуре (в кварце кремнекислотные тетраэдры являются искаженными), хотя величины искажений как по расстоянию Si—O, так и по углам Si—O—Si составляют $\simeq 1.5$ % абсолютных величин расстояний и углов соответственно). В этом случае можно объяснить изотропность g–тензора при комнатной и анизотропность g–тензора при низких температурах для Ga^{4+} так же, как это было сделано для иона Cu^{2+} ряда кристаллов.

В правильном тетраэдре (симметрия T_d) d–орбиты (d^9) расщепляются на трехкратно вырожденный уровень $^2T_2$ и двукратно вырожденный уровень ^2E. В искаженном тетраэдре (но так, что сохраняется симметрия D_{2d}) уровень ^2E расщепляется на два орбитальных синглета, тогда как уровень $^2T_2$ — на дублет и синглет. При дальнейшем понижении симметрии (D_2, C_{2v}, C_2 и т. д.) дублет также расщепляется. Для точечной группы симметрии C_2 имеется лишь два неприводимых представления, причем орбиты $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} и d_{xy} преобразуются по представлению A, тогда как набор d_{xy} и d_{yz} — по представлению B. Хотя и имеет место смешивание разных орбит, в первом приближении можно считать нижним состоянием, как обычно, орбиту d_{xy}. В этом случае должны наблюдаться четыре оптических перехода $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$ (y–поляризация), $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (все xz–поляризация). Однако в слабо искаженных тетраэдрах расщепление $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} невелико, поэтому соответствующие полосы поглощения налагаются так же, как и полосы переходов $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$, d_{yz}, которые часто отдельно не разрешаются. Соответственно g–тензор таких парамагнитных центров должен иметь небольшую ромбичность. Тетраэдрические комплексы d^9 рассматривались в ряде работ, однако нулевая СТС для d^9 ионов (как это наблюдается при комнатной температуре для Ga^{4+}) была объяснена тем, что даже небольшое примешивание $4p_z$ состояния к $5d_{xy}$ основному состоянию ведет к уменьшению СТС. При соответствующем выборе констант СТС можно объяснить обращение ее в нуль.

Следуя У. Бейтсу, уровни энергии E_i в тетраэдрическом окружении можно записать в виде:

$$(E_1)\ \frac{N_1}{(1+k'^2)^{1/2}}\left|xy+\frac{k'}{(1+k'^2)^{1/2}}\right|4p_z> + N_1\,,$$

$$(E_2)\ \frac{N_2}{(1+k''^2)^{1/2}}\left|xy+\frac{k''}{(1+k''^2)^{1/2}}\right|4p_y> + N_2\,,$$

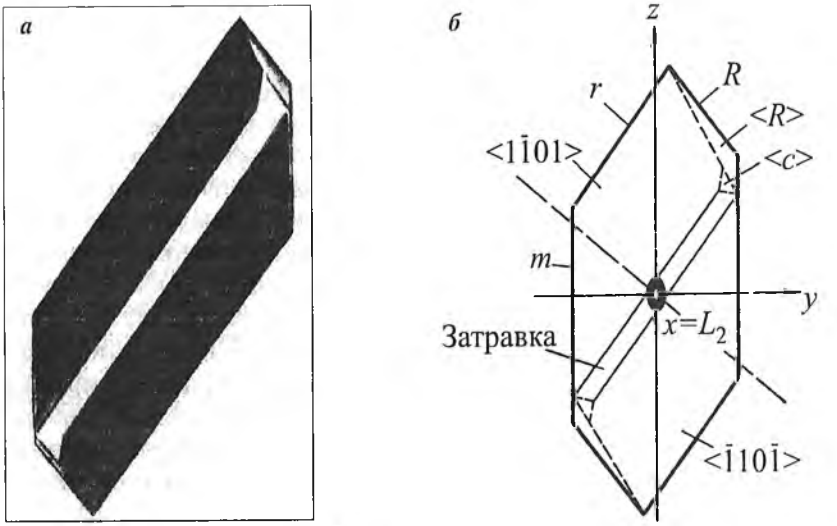


Рис. 98. Полированный срез 11$\bar{2}$0 из *r*–кристалла синтетического кварца, облученного γ–лучами.

поверхности пластины и лежащей в плоскости затравки, окрашиваются при облучении в дымчатый цвет (о природе дымчатой окраски будет сказано ниже). Затравочная пластина, на которой производилось наращивание кристалла, изготавливалась из пирамиды пинакоида <0001> кристалла синтетического кварца, которая, как известно, не окрашивается при облучении. Если описываемую пластину рассматривать так, чтобы луч зрения располагался нормально к ее поверхности (т. е. вдоль направления оси L_2), то окраска в пирамидах <1$\bar{1}$01> и <$\bar{1}$10$\bar{1}$> имеет одинаковый цвет и интенсивность. При наклоне же пластины вокруг любого направления, но так, чтобы луч зрения обязательно составил с ее поверхностью острый угол, наблюдается явление плеохроизма, а именно: изменение окраски кристалла от фиолетово–дымчатой до зеленовато–дымчатой. Однако изменение цвета в двух противолежащих пирамидах роста происходит во взаимно обратном порядке: в то время как одна из пирамид роста приобретает фиолетовый оттенок, другая окрашивается в зеленоватый цвет. Было также обнаружено, что эффект аномального плеохроизма обладает энантиморфизмом. В аналогичных препаратах, но приготовленных из левого и правого кварца, смена окрасок в пирамидах <*r*> происходит таким образом, что наблюдаемые картины могут быть получены путем отражения в плоскости симметрии. Это обстоятельство может служить косвенным указанием на то, что причина данного явления кроется в

где $T = -k\left[\frac{\lambda_d N_1^2}{1+k''} + \frac{\lambda_p k'^2}{1+k'^2}\right]$; $\lambda_d = 925 \pm 40$ см$^{-1}$, $\lambda_p = -828.7 \pm 0.3$ см$^{-1}$.

Таким образом, установлено, что существующие теории спектра ЭПР ионов d^9 в тетраэдрических комплексах позволяют качественно объяснить характер спектра ЭПР и его изменения при высоких и низких температурах. Количественное же описание возможно лишь при наличии большого числа параметров. То, что Ga^{4+} образуется лишь при воздействии на кристалл ионизирующей радиации, может, вероятно, служить косвенным доказательством наличия значительных эффектов ковалентности, а следовательно, смешивания различных орбит металла и лигандов. Наличие искажения для таких тетраэдрических комплексов GaO_4, обусловленных как структурой кварца, так и проявлениями эффектов Яна–Теллера, осложняет и без того сложную ситуацию.

Распределение структурных дефектов и аномальная оптическая симметрия в кристаллах кварца

Аномальная симметрия поглощения света, не соответствующая истинной симметрии кристалла, была достаточно давно обсуждена и описана для одной из окрашенных разновидностей кварца — аметиста. Аналогичное явление резко аномального плеохроизма, не соответствующего оптической индикатрисе, было, в частности, отмечено Г. Г. Леммлейном в 1944 г. у кристаллов из пегматитовой жилы на Волыни. Хотя вопрос о возможной природе этого явления неоднократно обсуждался в минералогической и кристаллографической литературе, почти полное отсутствие данных о структуре соответствующих центров окраски не позволяло надеяться на отыскание какого-либо разумного решения.

Особенно отчетливо эффект аномального плеохроизма прослеживается в пирамидах роста граней отрицательного ромбоэдра кристаллов синтетического кварца, выращенных в системе SiO_2–H_2O–Na_2CO_3 при относительно низких температурах (ниже 400°C).

На рис. 98, *а* показана пластинка, вырезанная параллельно плоскости $(11\bar{2}0)$ из кристалла, выращенного на затравке из материала пирамиды <*c*> (не окрашивается при облучении), ориентированной по грани отрицательного ромбоэдра $(1\bar{1}01)$. На рис. 98, *б* дана схема с указанием ориентировки кристаллографических осей, обозначением граней и пирамид роста. Как видно из рис. 98, *б*, пирамиды роста отрицательных ромбоэдров $<1\bar{1}01>$ и $<\bar{1}101>$, связанные друг с другом поворотом вокруг оси L_2, перпендикулярной к

Л. И. Цинобером в 1961 г. В том же году А. В. Шубников опубликовал работу о симметрии и физических свойствах пирамид роста. В ней он постулировал возможность понижения симметрии кристалла в различных реальных пирамидах роста за счет того, что собственная симметрия образующих эти пирамиды граней ниже полной симметрии кристалла. А. В. Шубников писал, что неодинаковость пирамид роста одного и того же кристалла вызывается тем, что грани разных простых форм имеют неодинаковую структуру и в силу этого могут по-разному относиться к образованию на них тонких и грубых дефектов строения и к адсорбции на себе химических примесей. Это положение, как мы увидим ниже, дает правильное формально-симметрийное объяснение явления аномального плеохроизма, окончательная и конкретная расшифровка природы которого была получена лишь после исследования центров окраски в кварце методом ЭПР.

Как отмечалось выше, спектр ЭПР кристалла кварца с дымчатой окраской состоит из трех пар (шести) групп линий по шесть линий в каждой группе. Интенсивность линий ЭПР, как известно, пропорциональна концентрации соответствующих парамагнитных дефектов. Поэтому, сопоставляя интенсивность групп линий в спектре ЭПР дымчатого кварца, можно оценить концентрацию дырочных центров, приуроченных к дефектным тетраэдрам, а следовательно, заселенность этих тетраэдров примесными ионами алюминия. Анализ спектров ЭПР показал, что в то время как в нормально дихроичных кристаллах все три пары групп линий имеют одинаковую интенсивность, в аномально плеохроичном кварце интенсивности разных групп существенно различаются между собой. Так, например, в наиболее типичном *r*-кристалле отношение интенсивностей трех пар групп линий составляет 8:1, 5:1. Подобный спектр представлен на рис. 100, *а—в*.

Указанная особенность спектров ЭПР пирамид <*r*>-кристаллов кварца с аномально плеохроичной дымчатой окраской свидетельствует о различии заселенности примесными ионами алюминия трех эквивалентных положений кремния в элементарной ячейке кварца. Исследование спектров ЭПР для образцов синтетического кварца с дымчатой окраской, приготовленных из различных пирамид роста, показало, что отношение интенсивностей различных групп линий непосредственно зависит от собственной симметрии грани, сформировавшей данную пирамиду роста. Так, для пирамид ромбоэдра <*r*> и <*R*>, имеющих собственную симметрию 1, спектр ЭПР состоит из трех пар групп линий с различной интенсивностью; для пирамид <+*x*> с симметрией 2 наблюдаются одна пара с большей интенсивностью и две пары с меньшей, но одинаковой интенсив-

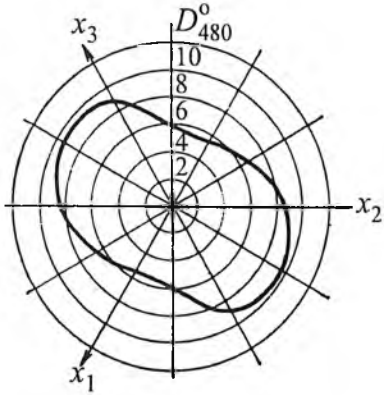


Рис. 99. Сечение плоскостью (0001) поверхности коэффициента поглощения обыкновенной волны при λ=480 нм.

особенностях расположения красящих дефектов в структуре кристалла, поскольку энантиоморфизм кварца имеет структурную природу.

Аномальный плеохроизм, аналогичный описанному для пирамид <*r*>, наблюдается, хотя и в менее ярко выраженной форме, в пирамиде роста граней положительного ромбоэдра <*R*>, положительной тригональной призмы <+*x*> и положительной дипирамиды <+*s*> кристаллов синтетического кварца. Однако он никогда не наблюдается в пирамидах базиса <*c*> кристаллов синтетического кварца в тех случаях, когда эти пирамиды окрашиваются в дымчатый цвет при облучении.

Визуальное наблюдение окрашенных облучением в дымчатый цвет *r*–кристаллов синтетического кварца указывало на то, что форма сечения плоскостью (0001) поверхности коэффициента поглощения в максимуме дымчатой окраски отличается от круговой, присущей нормально дихроичным кристаллам. Для проверки этого предположения и получения количественной информации было выполнено измерение спектров поглощения на различно ориентированных пластинах, приготовленных из пирамиды <*r*>–кристалла кварца с заведомо аномально плеохроичной окраской. На рис. 99 приведено сечение плоскостью (0001) поверхности коэффициентов поглощения *D* при длине волны λ=480 нм. Такая длина волны выбрана потому, что на трех из шести кривых в этом месте наблюдается характерный максимум. На рис. 99 видно отклонение формы этого сечения от круговой. Ориентировка аналогичного сечения для противолежащей пирамиды <*r*> может быть получена поворотом данного сечения вокруг оси x_2 на 180°.

Как упоминалось, аномальный плеохроизм в наиболее яркой форме присущ природным аметистам, для которых он был впервые описан еще в 1854 г. Этот же эффект наблюдается и у синтетических аметистов, относительно недавно полученных гидротермальным методом в системе SiO_2–H_2O–K_2CO_3 с примесью Fe.

Эффект аномального плеохроизма дымчатой окраски в пирамидах <*r*> кристаллов синтетического кварца был обнаружен

ла. Сказанное в равной мере относится к любому месту в структуре, в том числе и к междуузлиям — структурным пустотам. Не исключено, что неравномерность заселенности тетраэдров определяется не только различием коэффициентов захвата примеси алюминия в них, но и различием этих коэффициентов для ионов-компенсаторов в междуузлиях. Вхождение этих ионов, как известно, должно сопровождать микроизоморфное замещение четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием в кварце. Наличие выделенных положений центров окраски неизбежно должно привести к нарушению оптической симметрии, т. е. к появлению оптической двухвалентности и аномального плеохроизма, что и наблюдается в действительности.

Аналогичный результат был получен для спектров ЭПР аномально плеохроических кристаллов аметиста, причем как для спектров ионов Fe^{3+}, так и для центров окраски, образованных облучением. Установлено, что для природных кристаллов заселенность одного из трех положений кремния ионами Fe^{3+} примерно на порядок больше заселенности двух других, тогда как для синтетических аметистов она несколько меньше.

Упорядоченное распределение примеси по структурным позициям, не совпадающее с симметрией кристаллической матрицы, является, конечно, существенно неравновесным и поэтому может быть переведено в упорядоченное (равномерное по всем эквивалентным положениям) с помощью высокотемпературного отжига. За меру аномальности плеохроизма можно принять отношение интенсивностей самой интенсивной и самой слабой группы линий в спектре ЭПР (I_{max}/I_{min}). Зависимость этой величины от температуры и времени отжига кристалла приведена на рис. 101, из которого видно, что, например, при 600°С отжиг в течение суток практически полностью устраняет аномальное распределение примеси. Энергия активации процесса разупорядочения составляет для дымчатой окраски 0.3 эВ.

Сложнее обстоит дело с отжигом аномально плеохроических аметистов, поскольку при $T > 500$°С происходит необратимое разрушение соответствующих центров. Тем не менее, и для железа наблюдается процесс разупорядочения, хотя протекает он с гораздо меньшими скоростями из-за низких температур отжига.

Поскольку аномальное распределение структурных примесей — следствие кинетически неравновесного процесса образования кристалла, оно существенно зависит от таких параметров, как температура и скорость выращивания. На рис. 101 приведена зависимость I_{max}/I_{min} для Al-центров дымчатой окраски от температуры кристал-

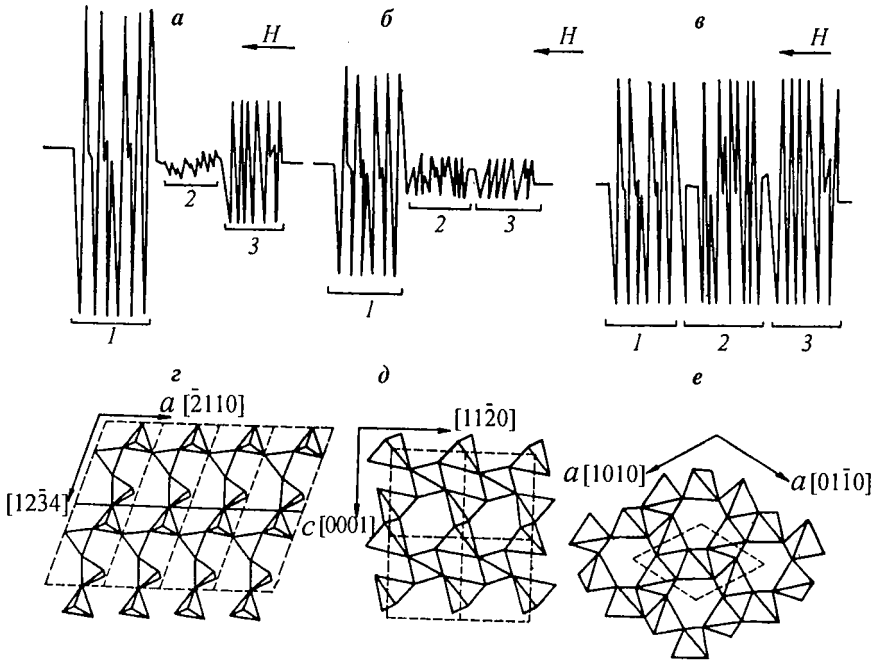


Рис. 100. Спектры ЭПР дырочных центров $[AlO_4]$ в пирамидах роста <*r*> (*а*), <+*x*> (*б*), <*c*> (*в*) кристалла синтетического кварца и проекции структуры кварца на плоскости *r* (*г*), +*x* (*д*) и *c* (*е*).

1—3 — группы линий ЭПР от дырочных центров, локализованных на трех трансляционно-неэквивалентных дефектных «алюминиевых» тетраэдрах.

постью (см. рис. 100, *б*); для пирамид <*c*> с симметрией 3 интенсивности всех групп одинаковы (см. рис. 100, *в*).

Причину различной заселенности тетраэдров примесными ионами алюминия для разных пирамид роста нетрудно понять, если рассмотреть проекции структуры кварца на соответствующие грани (см. рис. 100, *д*, *е*). В то время как по отношению к грани *c* ориентировка всех структурных элементов (тетраэдров) одинакова, на грани +*x* мы имеем две, а на грани *r* (*R*) — три различные ориентировки. Естественно предположить, что следствием этого обстоятельства будут равенство коэффициентов захвата примеси для трех одинаковых положений на грани и различие этих коэффициентов для разных положений на гранях *r* (*R*) и +*x*.

Таким образом, элементы структуры (в данном случае кислородные тетраэдры), эквивалентные в объеме кристалла, становятся неэквивалентными, располагаясь на поверхности грани, собственная симметрия которой в общем случае ниже симметрии кристал-

ной примеси алюминия вместо кремния и необходимостью зарядовой компенсации*. Поскольку такая компенсация осуществляется как щелочными ионами, так и протонами, то можно утверждать, что одной из основных характеристик всех кристаллов кварца являются концентрация структурной примеси алюминия и относительные концентрации различных ионов-компенсаторов. Следует также отметить, что в кварцах с радиационной цитриновой окраской осуществляется компенсация Al-центров сложными дефектами, в состав которых входят как щелочной ион, так и протон.

Хотя единого мнения о природе водородсодержащих дефектов до сих пор нет, наиболее общепризнанна модель локальной компенсации Al-центра протоном, который располагается в структурном канале, образуя водородную связь с кислородом тетраэдра, где Al^{3+} изоморфно заместил Si^{4+}. Предполагается, что такой OH-дефект в кварце (как в природных, так и в синтетических кристаллах) обусловливает алюмоводородные полосы поглощения 3310, 3370, 3435 $см^{-1}$. Кроме этих основных полос, в различных типах кварца наблюдаются полосы алюмоводородно-щелочные, соответствующие колебаниям OH-групп, «возмущенных» ионами одновалентных металлов, расположенными в структурных пустотах: $OH(Li^+)$ – 3390, 3480, 3520 $см^{-1}$ (наиболее интенсивные полосы); $OH(Na^+)$ – 3400, 3440, 3585 $см^{-1}$ (наиболее интенсивные полосы). Высказывались также предположения о возможности компенсации ионами K^+, Ag^+, Cu^+. Однако из-за недостоверности таких случаев мы их рассматривать не будем. Отметим, что присутствие заряженного иона естественно изменяет степень водородного связывания, что и приводит к сдвигу полос поглощения.

Радиационное воздействие (γ- и β-излучение, рентгеновское) дозы 10^3–10^4 Кл/кг приводит к уменьшению интенсивности алюмоводородно-щелочных полос (т. е. 3390, 3480, 3520 $см^{-1}$ в природном кварце, где основной ион-компенсатор Li^+, а также 3400, 3440 и 3585 $см^{-1}$ в синтетическом кварце, где основной ион-компенсатор Na^+) с одновременным возрастанием так называемых алюмоводородных полос (т. е. 3310, 3370, 3435 $см^{-1}$). Была показана полная симбатность этих процессов, так что имеет место своеобразная «перекачка» интенсивностей одной группы полос в другую. Этот процесс также симбатен образованию центров дымчатой окраски. Последующий нагрев при температурах 400–600°C в тече-

* Ряд полос в области 3200—3700 $см^{-1}$, связанных с наличием молекулярной воды, здесь не рассматривается.

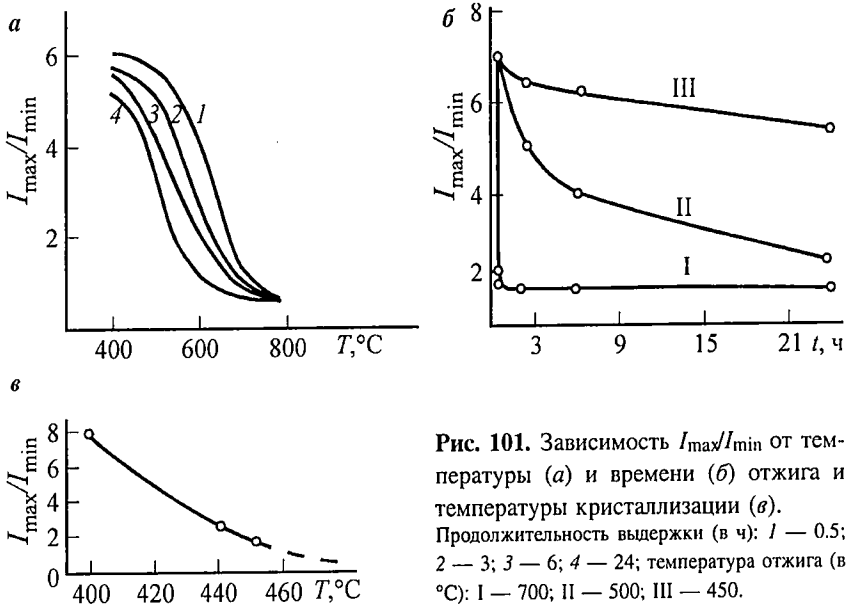


Рис. 101. Зависимость I_{max}/I_{min} от температуры (*а*) и времени (*б*) отжига и температуры кристаллизации (*в*).
Продолжительность выдержки (в ч): *1* — 0.5; *2* — 3; *3* — 6; *4* — 24; температура отжига (в °С): I — 700; II — 500; III — 450.

лизации, из которой видно, что с увеличением температуры степень аномального плеохроизма уменьшается.

Данная зависимость получена в интервале температур роста 400–450°С для пирамиды <*r*> кристалла синтетического кварца, выращенного стандартным гидротермальным методом в 4 %-ном растворе NaOH. Кристаллы, выращенные при температуре выше 500°С, заведомо являются нормально дихроичными. Ряд экспериментальных данных свидетельствует о том, что степень упорядоченности распределения примеси зависит и от скорости роста, увеличиваясь по мере ее возрастания. В целом данное явление относится к так называемым кинетическим фазовым переходам и подробно рассмотрено в работах А. А. Чернова [126].

Природа водородсодержащих дефектов и электронзахватывающих центров в кристаллах кварца

Оптическое поглощение в кварце в области 3200–3700 $см^{-1}$ связано с различными водородсодержащими дефектами. Изучение синтетических и природных кристаллов различного генезиса, подвергшихся различным внешним воздействиям (радиация, электролиз на воздухе и в вакууме, термохимическая обработка), показало, что возникновение таких дефектов обусловлено вхождением структур-

торов к электронзахватывающим центрам, т. е. процесс радиационно-стимулированной диффузии.

В литературе высказываются утверждения, что такая перестройка связана с «перескоком» протона на место щелочного иона. В действительности такой процесс представляется маловероятным, поскольку в конденсированных фазах время жизни возбужденных состояний ионов составляет примерно 10^{-10} с, тогда как процессы диссоциации молекулярных ионов протекают существенно медленнее. Кроме того, известно, что энергия OH-связи составляет около 4.5 эВ, а это означает, что при дозах γ-облучения $\simeq 3 \cdot 10^2$ Кл/кг количество смещенных атомов будет менее 10^{12} см$^{-3}$. Между тем, по данным измерений ИК-спектров, количество OH-связей, у которых изменилась степень водородного связывания (о чем свидетельствует изменение частоты колебаний), на 3—4 порядка больше.

Для того, чтобы убедиться в правильности предположения о радиационно-стимулированной диффузии, были сняты ИК-спектры в указанной области для образцов природного и синтетического (в том числе с примесью германия) кварца, облученного при 78 К. Оказалось, что как в кристаллах, не содержащих примесь германия (а следовательно, практически не окрашивающихся), так и в кристаллах с примесью германия (т. е. окрашивающихся), облучение при 78 К никакой перестройки не вызывает. В тех же самых образцах с примесью германия ЭПР-измерения позволяют проследить диффузию щелочных ионов. Процесс перестройки в ИК-области начинается и идет симбатно с процессом образования германий-щелочных центров. Ясно, что именно миграция щелочных ионов и является причиной изменений в ИК-спектре OH-колебаний. Несложный расчет показывает, что величина потенциального барьера, который преодолевает щелочной ион в процессе диффузии, составляет $\simeq 0.05$ эВ, а скорость диффузии приблизительно отвечает одному перескоку в секунду между квазиравновесными положениями в решетке. Отметим, что в аметистах, где диффузия щелочных ионов практически отсутствует, процесс перестройки в указанной области ИК-спектра также не имеет места.

В последние годы был получен ряд новых данных об особенностях ИК-спектров OH-дефектов в синтетическом кварце. Все кристаллы, выращенные в щелочных (Na_2CO_3) системах, имеют сходные ИК-спектры независимо от пирамиды нарастания (исключая диффузную полосу 3400 см$^{-1}$ с интенсивностью, пропорциональной содержанию неструктурной примеси). При этом коэффициенты захвата такой примеси для различных пирамид роста существенно отличны. Основными полосами в синтетическом кварце являются, как уже отмечалось выше, полосы 3400, 3440, 3585 см$^{-1}$. Облучение

ние 15—40 ч (в зависимости от типа кварца) восстанавливает первоначальные интенсивности полос, так что процесс «перекачки» является обратимым.

Аналогичное изменение интенсивностей этих групп полос происходит при электролизе на воздухе и при термохимической обработке с той разницей, что в первом случае наблюдаются вынос щелочных ионов и вхождение вместо них протонов, а во втором — вынос ионов железа и, возможно, таких ионов, как кальций и магний, и вхождение протонов. Именно сохранением щелочных ионов в объеме кристаллов и объясняется тот факт, что кристаллы, потерявшие способность к окрашиванию при γ−, β− или рентгеновском облучениях после термохимической обработки, восстанавливают эту способность после реакторного облучения (дозы $5 \cdot 10^7$ нейтрон/см^2 и более). Следует отметить, что электролиз в вакууме каких-либо изменений в ИК-спектры кварца не вносит.

Своеобразный спектр оптического поглощения (в области 3200—3700 см$^{-1}$) имеют кварцы с аметистовой окраской. Для них типично присутствие полос 3400, 3440 и 3585 см$^{-1}$, а также широкой диффузной полосы (наложенной на дискретный спектр) в области 3400 см$^{-1}$, которая обусловлена примесью неструктурной молекулярной воды. При отсутствии в аметистах Al-центров дымчатой окраски (в заметных концентрациях) никаких изменений в ИК-спектрах при радиационном воздействии (γ−, β− или рентгеновского облучения) не наблюдается. Необходимо обратить особое внимание на тот факт, что если при облучении возрастание полос 3310, 3370, 3435 см$^{-1}$ происходит в результате убывания интенсивностей другой группы полос, то при электролизе на воздухе и термической обработке эти полосы появляются в концентрации, пропорциональной исходному содержанию алюмощелочных дефектов.

Выше отмечалось, что облучение при комнатных температурах приводит к своеобразной перестройке спектра. При этом увеличивается интенсивность полос 3320 и 3385 см$^{-1}$, приписываемых валентным колебаниям OH-групп, принадлежащих тетраэдрам, в которых Si^{4+} замещается $Al^{3}+$. Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности ряда других полос, относящихся к валентным колебаниям OH-групп «алюминиевых» тетраэдров с расположенными вблизи междоузельными ионами-компенсаторами. Для природных кристаллов (с Li^+ в качестве компенсаторов) это полосы — 3490 и 3530 см$^{-1}$, а для синтетического кварца (с Na^+-компенсатором) — 3590 см$^{-1}$. Причиной отмеченной перестройки спектров является, по нашему мнению, миграция щелочных ионов-компенса-

дефекты, содержащие водород и щелочной ион (как это было показано ЭПР-измерениями). Большая часть таких электронзахватывающих центров приурочена к структурно разупорядоченным участкам кристалла и, как уже отмечалось, не дает вклада в спектры ЭПР.

При такой модели центров захват электрона изменяет «нейтральный» зарядовый баланс в области расположения центра так, что подошедший щелочной ион вновь восстанавливает эту «нейтральность». При термохимической обработке, которая не приводит к выносу щелочных ионов, а сопровождается выносом железа и других двухвалентных ионов, происходит преобразование таких центров в дефекты, в которых двухвалентный ион замещается одновалентным. Образующиеся центры теряют способность окрашиваться. Реакторное облучение, образующее различные электронзахватывающие центры других типов, восстанавливает эту способность к окрашиванию.

Можно предполагать, что электролиз в вакууме сводится к перезахвату электронов с Al-центров на наиболее глубокие уровни электронзахватывающих центров с последующей диффузией щелочных ионов к этим центрам. При этом, по-видимому, имеет место частичный вынос двухвалентных ионов и, в меньшей степени, щелочных ионов. Происходит видоизменение электронзахватывающих центров, однако сохранение щелочных ионов в объеме образца приводит к восстановлению способности терять окраску при отжиге и вновь окрашиваться у таких кристаллов после реакторного облучения (дозы 10^{17} нейтрон/см^2 и более).

При электролизе на воздухе вынос щелочных ионов приводит к тому, что электронзахватывающие центры, не изменившие структуры, приобретают способность захватывать электрон, но отсутствие щелочных ионов не дает возможность восстанавливать зарядовую нейтральность, и такие центры будут нестабильными. Это ведет к тому, что образцы после электролиза на воздухе не обладают способностью окрашиваться при комнатной температуре, а только при облучении при температурах жидкого азота, когда понижение температуры, как известно, стабилизирует центры захвата.

Что касается аметистов, то для них характерны внутрицентровые переходы без какой-либо диффузии щелочных ионов, следовательно, без какого-либо изменения по частоте положений полос поглощения (что соответствует отсутствию изменения степени водородного связывания для OH-групп в аметисте).

(γ, β–облучение, рентгеновское) приводит к вышеописанному эффекту «перекачки», однако, хотя ИК–спектры разных пирамид и близки, скорость такого процесса и в особенности скорость отжига спектров в исходное состояние зависит от пирамиды роста. Наибольшую длительность при заданных температурах отжига имеет процесс отжига в образцах пирамиды <+*x*> по сравнению с образцами из пирамиды роста <*c*>. В кристаллах кварца, выращенных на затравках ромбоэдрического среза, спектр Al–OH–дефектов отсутствует. Следует отметить, что в образцах синтетического кварца с большой концентрацией неструктурной примеси диффузия щелочных ионов фактически отсутствует и ИК–спектр не изменяется при облучении. Электролиз таких образцов также малоэффективен.

Все приведенные данные налагают определенные ограничения на общепринятую модель локализации протона–компенсатора непосредственно вблизи Al–центра. В этом случае трудно объяснить, почему электролиз на воздухе, термохимическая обработка и радиационные воздействия приводят к идентичным ИК–спектрам, несмотря на то, что исходные центры различны.

Объяснить имеющиеся данные можно исходя из предположения о преимущественно нелокальном характере компенсации ионами водорода (протонами) Al–центров и о превалирующей роли стабильности и строения электронзахватывающих центров как при рассмотрении устойчивости дымчатой окраски, так и при ее отсутствии в некоторых случаях.

Возникает вопрос, какова природа электронзахватывающего центра? Например, для кварца могут быть (как это следует из данных ЭПР) вакансии кислорода–кремния, в состав которых входят двухвалентные ионы–компенсаторы (Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}). До сих пор предполагалось, что в кварце основным электронзахватывающим центром являются кислородные вакансии. Однако в этом случае трудно объяснить диффузию щелочных ионов к таким центрам, захватившим электрон, поскольку у дефекта (если говорить о данной локальной области) не хватает еще одного отрицательного заряда для полной компенсации. Аналогично обстоит дело с дивакансией кислородов. Наиболее вероятно предположение, что основным электронзахватывающим центром в кварце являются дефекты типа дивакансий кислород–кремний, в состав которых также входят (для зарядовой компенсации) ионы железа (Fe^{2+}) и другие двухвалентные ионы (Mg^{2+}, Ca^{2+}), всегда присутствующие в тех или иных количествах во всех кристаллах кварца. При этом следует отметить, что должны существовать и дивакансии кислород–кремний без дополнительных двухвалентных ионов, а также аналогичные

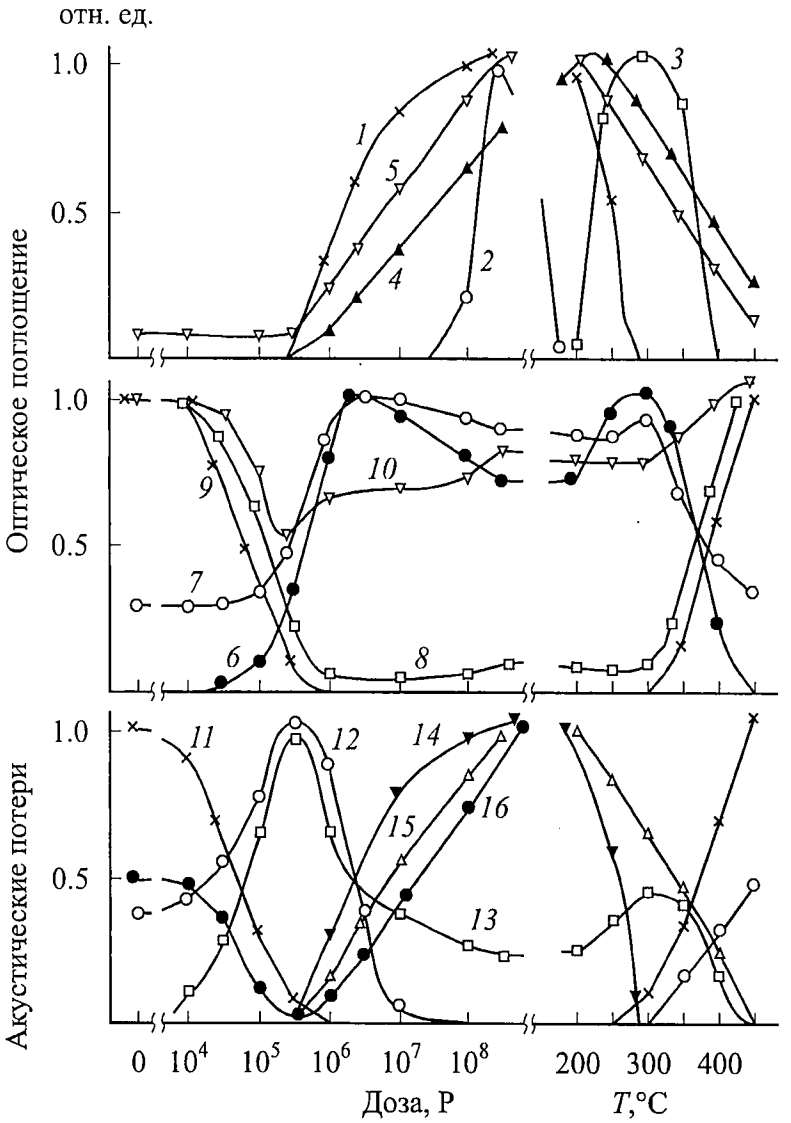


Рис. 102. Влияние γ-облучения и последующего нагрева типичных кристаллов кварца на величины полос 460—480 — *1*, 230 — *2*, 200 — *3*, 163 нм — *4* и диффузного поглощения у 190 нм — *5*; полос 3310, 3370 — *6*, 3440 — *7*, 3585 и 3595 $см^{-1}$ — *8*, максимума у 3590 — *9* и диффузного максимума у 3400—3450 $см^{-1}$ — *10*; пиков акустических потерь 53 К — *11*, −150 ± 5°С и низкотемпературных диффузных потерь — *12*, пика 10 ± 10°С — *13*, потерь у −160°С — *14*, высокотемпературных диффузных потерь — *15*; температур максимума диэлектрических (T_m) и начала акустических ($T_{ЭРАП}$) высокотемпературных потерь — *16*.

УДК 549.514.51

Глава 9
ОПТИЧЕСКИ, АКУСТИЧЕСКИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДЕФЕКТНЫЕ ЦЕНТРЫ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

К. П. Семенов

Широкое использование кристаллов кварца в резонаторной технике, опто– и акустоэлектронике требует знания структур дефектных центров, заметно влияющих на оптические, пьезоупругие и диэлектрические свойства изделий из этих кристаллов. Наиболее прямой метод ЭПР расшифровки структур дефектных центров очень чувствителен к упорядоченности их окружения, а в кварце большинство центров находятся в неупорядоченном окружении и многие из них непарамагнитны. Для самых дефектных из используемых в промышленности кристаллов на спектрах оптического поглощения в УФ–, видимой и ИК–областях, температурных зависимостях акустических $Q^{-1}(T)$ и диэлектрических $\mathrm{tg}\,\delta$ (T) потерь до и после γ–облучения и отжига наблюдается до 25 заметных полос, пиков и широких максимумов, вызванных почти таким же числом различных дефектных центров. Методом же ЭПР в этих кристаллах в заметных концентрациях обнаруживаются лишь дырочные A_2, E и электронные E′–центры [158].

Нами была реализована программа установления связей всех основных параметров оптических, пьезоупругих и диэлектрических свойств до и в процессе γ–облучения и последующего нагрева около 100 кристаллов кварца с конкретными дефектными центрами [159–164], В основе применяемого комплексного метода исследования систем ростовых и радиационных дефектных центров этих кристаллов лежали следующие пункты: 1) установление кинетики изменения в процессе γ–облучения и нагрева количественно оцениваемых параметров — величин (площадей) полос, пиков и максимумов (рис. 102); 2) уменьшение числа независимо изменяющихся параметров путем установления их корреляционных зависимостей; 3) с учетом: роста кристаллов кварца молекулами SiO_2 [165], рыхлости тетраэдрической структуры SiO_2 кристалла, большой энергии ионно–ковалентных Si^{2+}–O^{1-}–связей, состава примесных элементов, требования зарядовой нейтральности всех дефектных центров, производилось моделирование радиационно– и термостимулированных процессов в системах этих центров, согла-

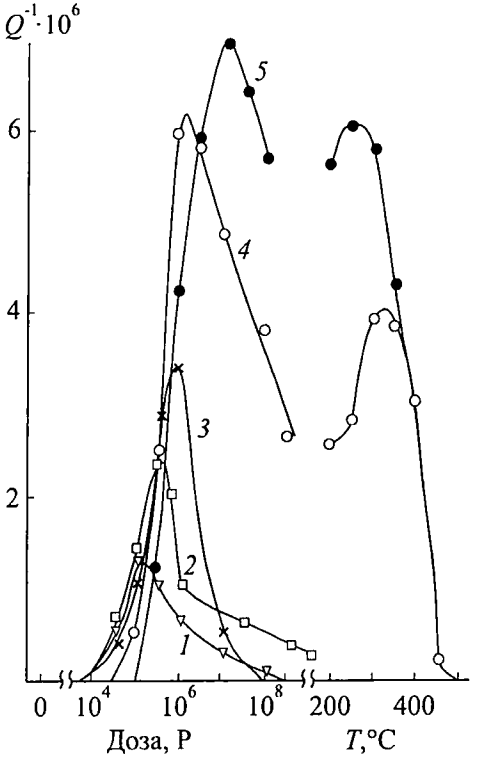


Рис. 104. Влияние γ-облучения и последующего нагрева кристаллов: № 15 — *1*, № 13 — *2*, № 4 — *3*, № 49 — *4* и № 1 — *5* (табл. 23) на величину пика Q^{-1} 10 ± 10°С (f = 1 МГц).

в исследованных кристаллах являются: Li, Na, K, Al, Fe и H (содержание B не определялось).

Установлены следующие корреляции количественно измеренных физических параметров:

1) пика Q^{-1} 220 ± 30°С (рис. 103) и концентрации групп OH, вызывающих полосы ПК-поглощения 3310 и 3370 $см^{-1}$

$$Q^{-1}_{220°C} = (8.2 \pm 0.2)\cdot 10^{-24} N^{3310}_{3370} \qquad (4)$$

где N^{OH} ($см^{-3}$) = $2.16\cdot 10^{16}\cdot k^{OH}$, а k^{OH} — площади узких полос и широких максимумов;

2) роста пика Q^{-1} 10 ± 10°С (рис. 103, 104) и уменьшения площади широкого ($100 \leqslant U \leqslant 240$ $см^{-1}$) максимума ИК-поглощения у 3400–3450 $см^{-1}$ (концентрации групп OH в неструктурных включениях, рис. 105);

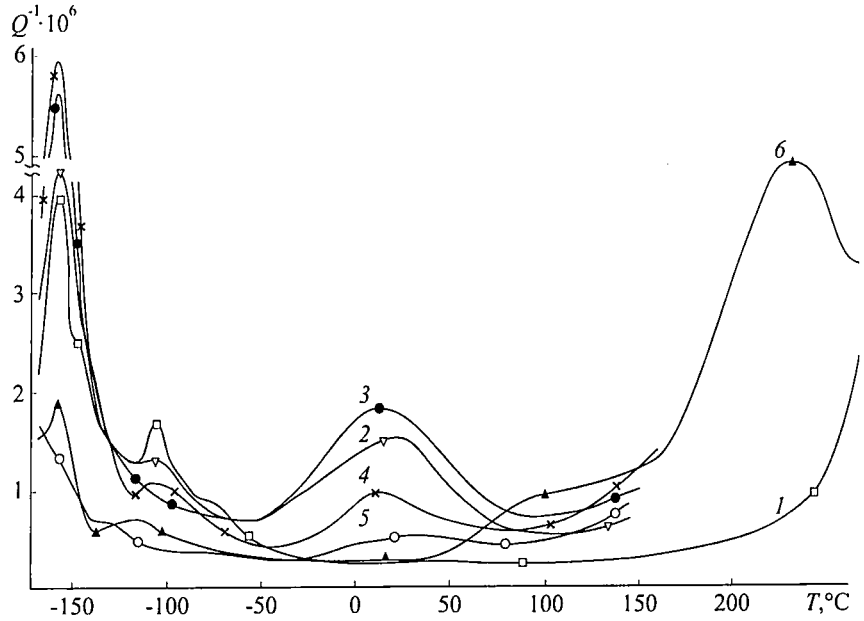


Рис. 103. Влияние γ–облучения дозами: 0 — *1*, 10^5 Р — *2*, $3\cdot10^5$ Р — *3*, 10^6 Р — *4*, $3\cdot10^6$ Р — *5* и нагрева после набора дозы $3\cdot10^8$ Р до 250°С — *6* на акустические потери (f = 1 МГц) кристалла кварца №6 (табл. 23).

сующихся со всем комплексом экспериментальных данных каждого из исследованных кристаллов, существенно отличающихся концентрациями и составами ростовых дефектных центров. Гипотетические модели центров и процессов проходят таким образом очень жесткую проверку, что практически гарантирует их правильность.

Основные параметры кристаллизации 50 исследованных кристаллов приведены в табл. 23, где температуры $T_{кр}$ и давления $P_{кр}$ характеризуются индексами: «Н» ($T_{кр} \leqslant 334$°С, $P_{кр} \leqslant 500$ атм), «С» (334°С $< T_{кр} \leqslant$ 337°С, 500 атм $< P_{кр} \leqslant$ 700 атм), «В» (337°С $< T_{кр} \leqslant$ 345°С, 700 атм $< P_{кр} \leqslant$ 1000 атм) и «ОВ» ($T_{кр} >$ 345°С, $P_{кр} >$ 1000 атм). Спектры оптического поглощения снимались в диапазонах 3000–3800 $см^{-1}$ (с охлаждением образцов жидким азотом) и 190–1000 нм; зависимости $Q^{-1}(T)$ — в диапазоне −160°С–+300°С на частоте двояковыпуклого пьезоэлемента f = 1 МГц, а $tg\,\delta$ (T) — при $T >$ 200°С на частоте f = 1 КГц. Уходы частоты Δf колебаний пьезоэлементов, возбуждаемых на частоте f = 5 МГц при γ–облучении до дозы 10^7 Р (табл. 24), измерялись с погрешностью ± 1 Гц. Согласно данным химического анализа, основными примесными элементами

Таблица 23 (*Продолжение*)

№	Пирамида роста	Состав раствора	$V_{кр}$, $\frac{мм}{сут}$	$T_{кр}$	$P_{кр}$	$Q_{220°C}^{-1} \cdot 10^7$	$Q_{10°C}^{-1} \cdot 10^7$	$\Delta T_{экс}$, °C	$\Delta T_{рас}$, °C	№ группы в (6)
24а	*z*	Na_2CO_3 + 1 г/л $LiNO_3$	0.17	В	С	21.3	1.7	45	45.5	IV
25	*z*	Na_2CO_3 + 1 г/л $LiNO_3$	0.17	В	С	21.4	1.2	48	47.8	
26	*z*	Na_2CO_3 + 1 г/л $LiNO_3$	0.18	В	С	20.0	1.6	43	42.5	
27	*z*	Na_2CO_3 + 0.5 г/л $LiNO_3$	0.165	В	С	18.9	2.2	.37	37.2	
28	*z*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.145	С	С	15.2	2.0	27	27.9	
29	*z*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.265	В	С	13.8	7.0	4	4.5	
30	*z*	NaOH + 5 г/л $LiNO_2$	0.36	ОВ	ОВ	12.3	3.8	14	13.1	
31	+*x*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_2$	0.20	С	С	12.95	0	30	29.9	
32	+*x*	Na_2CO_3	0.13	С	ОВ	10.6	0.8	20	20.4	
33	+*x*	Na_2CO_3	0.15	С	ОВ	10.6	0	24	23.6	
34	+*x*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.14	С	С	5.7	0	10	10.5	
35	+*x*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.14	С	С	5.6	0	10	10.2	
36	+*x*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.15	В	ОВ	3.7	0	5	5.1	
37	*z*	Na_2CO_3	0.06	В	С	5.75	4.5	19	19.0	V
38	*z*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.175	В	ОВ	5.0	5.3	1	1.1	
39	*z*	Na_2CO_3 + 2 г/л $LiNO_3$	0.18	С	С	4.92	1.7	38	38.0	
40	*z*	Na_2CO_3	0.10	С	С	4.43	3.7	11	10.7	
41	*z*	Na_2CO_3 + 2 г/л $LiNO_3$	0.13	В	С	4.27	2.0	27	26.7	
246	*z*	Na_2CO_3 + 1 г/л $LiNO_3$	0.11	В	С	2.95	0	31	30.9	
42	*z*	NaOH + 5 г/л $LiNO_2$	0.26	ОВ	ОВ	2.54	0.9	16	16.2	
43	*z*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.16	В	ОВ	2.22	0	22	21.6	VI
44	+*x*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.15	В	ОВ	1.64	0.3	11	11.0	
45	*z*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.12	В	ОВ	1.35	0	10	10.5	
46	*z*	Na_2CO_3 + 0.5 г/л $LiNO_3$	0.075	В	С	1.29	0	10	9.8	
47	*z*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.09	В	ОВ	1.23	0	9	9.0	
48	*z*	NaOH + 5 г/л $LiNO_2$	0.16	В	ОВ	0.83	0	4	3.9	

Таблица 23
Параметры кристаллизации и максимальные величины пиков $Q^{-1}(T)$, экспериментальных и рассчитанных (5), (6) уменьшений температур максимума tg δ при γ–облучении кристаллов кварца

№	Пирамида роста	Состав раствора	$V_{кр}$, мм/сут	$T_{кр}$	$P_{кр}$	$Q^{-1}_{220°C} \cdot 10^7$	$Q^{-1}_{10°C} \cdot 10^7$	$\Delta T_{экс}$, °C	$\Delta T_{рас}$, °C	№ группы в (6)
1	*r*	K_2CO_3 + Fe	0.18	ОВ	ОВ	53.9	63.0	13	13.2	I
2	+*x*	Na_2CO_3	0.09	Н	Н	85.8	38.1	18	17.5	
3	+*x*	Na_2CO_3	0.12	С	С	81.3	26.4	17	18.0	
4	+*x*	Na_2CO_3	0.11	С	С	60.2	29.0	17	16.1	
5	+*x*	Na_2CO_3	0.13	С	С	56.3	20.0	17	16.5	
6	+*x*	Na_2CO_3	0.145	С	С	50.8	11.3	16	16.7	
7	+*x*	Na_2CO_3	0.13	Н	С	29.2	11.0	15	15.0	
8	*z*	Na_2CO_3 + 2 г/л $LiNO_3$	0.23	С	С	43.2	9.5	29	28.4	II
9	*z*	Na_2CO_3 + 3 г/л $LiNO_3$	0.25	С	В	36.1	9.25	23	23.9	
10	+*x*	Na_2CO_3	0.15	В	ОВ	28.6	2.0	24	24.0	
11	+*x*	Na_2CO_3	0.14	С	С	14.2	3.0	14	14.0	
12	+*x*	NaOH	0.08	В	ОВ	0.48	5.2	4	3.7	
13	*z*	Na_2CO_3	0.17	С	С	32.5	23.45	20	19.9	III
14а	*z*	Na_2CO_3	0.145	Н	Н	28.1	23.0	15	15.0	
14б	*z*	Na_2CO_3	0.12	Н	Н	21.9	13.5	16	16.1	
15	*z*	Na_2CO_3	0.125	Н	Н	25.9	14.5	19	18.8	
16	+*x*	Na_2CO_3	0.14	С	С	23.05	23.0	12	12.3	
17	+*x*	Na_2CO_3	0.15	В	ОВ	18.8	3.6	19	18.4	
18	*z*	Na_2CO_3 + 2 г/л $LiNO_3$	0.09	С	С	20.0	0.8	20	20.7	
19	*z*	Na_2CO_3	0.105	Н	Н	13.9	8.7	12	11.8	
20	*z*	NaOH	0.36	ОВ	ОВ	9.8	4.3	12	11.9	
21	*z*	Na_2CO_3 + 6 г/л $LiNO_3$	0.26	В	ОВ	3.4	5.7	5	4.7	
22	*z*	Na_2CO_3 + 1 г/л $LiNO_3$	0.19	В	С	27.9	4.0	54	54.0	IV
23	*z*	Na_2CO_3	0.20	В	ОВ	23.7	2.0	50	49.8	

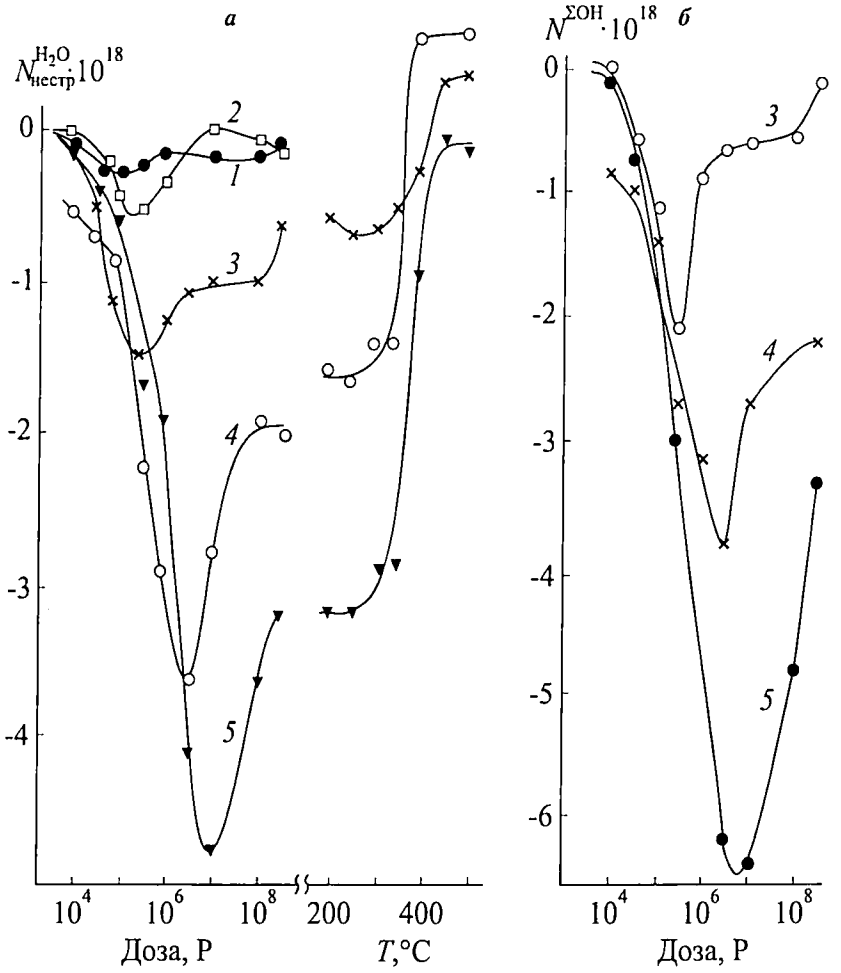


Рис. 105. Влияние γ–облучения и последующего нагрева на концентрацию молекул H_2O в составе неструктурных включений (*а*) и всех групп ОН (*б*) в кристаллах: № 15 — *1*, № 13 — *2*, № 4 — *3*, № 49 — *4* и № 1 — *5* (табл. 23).

5) роста при γ–облучении и уменьшения при нагреве акустических потерь у −160°С (правый склон пика Q^{-1} 100 К на частоте $f = 5$ МГц) (рис. 107) и оптического поглощения у 460–480 нм (рис. 106);

6) уменьшения полосы 460–480 нм и роста полосы 200 нм при нагреве γ–облученных дозой $3 \cdot 10^8$ Р образцов до 250–300°С (рис. 106);

Таблица 24

Исходные пик Q^{-1} −150 ± 5°C и суммарная концентрация групп ОН ($N^{\Sigma OH}_{исх}$), рост при γ–облучении частоты (Δf), потерь у −160°C, концентрации групп ОН в FeO_4, AlO_4–тетраэдрах ($\Delta N^{3310}_{3370\,max}$) величины $N^{\Sigma OH}$ (знак «–» означает уменьшение), поглощения у 190 нм, а также поглощение у 200 нм после нагрева облученных кристаллов кварца до 300°C

№ в табл. 23	$\Delta f\,10^7$ Р, Гц	$Q^{-1}_{-150°C}$	$Q^{-1}_{-160°C}$	$N^{\Sigma OH}_{исх}$	$\Delta N^{3310}_{3370\,max}$	$\Delta N^{\Sigma OH}_{max}$	$\Delta D^{190\,нм}_{3\cdot10^8 Р}$	$\Delta D^{200\,нм}_{300°C}$
		$\cdot10^7$		см$^{-3}\cdot10^{17}$			см$^{-1}$	
4	1800	> 100	39.0	13.87	7.35	−5.42	9.20	3.30
16	1750	> 100	50		2.81			
5	1613	> 100	72.0	14.97	6.88	−5.04	4.70	2.56
7	1207	90.0	50.0	5.49	3.56	+9.95	5.0	3.80
6	415	38.5	14.5		6.21			
15	276	20.5	3.5	7.81	3.16	−2.60	0.40	0.38
19	154	10.5	3.5		1.70			
40	64	6.0	4.0	6.77	0.54	−2.20		
17	47	4.5	16.5	6.47	2.30	−1.61		
49	30	3.0	0					
50	12.9	0	1.0		1.11			
23	11.1	0	13.0	5.74	2.84	+1.70	3.20	1.72
21	11.0	0	0	5.59	0.42	−1.13	0.22	0.13
33	9.0	0	75.5		1.29			
43	8.1	0	0	3.63	0.27	−0.57		
25	5.2	0	6.5	5.83	2.62	+1.20	1.70	0.82
22	4.0	0	6.0	7.72	3.31	+3.50	1.37	0.69
246	3.0	0	5.5	3.50	0.40	−0.30	1.15	0.52
36	3.0	0	33.5	3.80	0.45	−0.60	6.65	2.52
21	1.0	0	0	5.59	0.37	−1.13	0.22	0.13
51	1.0	0	0	3.20	0	0		
52	−3.8	0	7.5	9.65	2.40	−1.82	2.70	1.56

3) роста при γ–облучении и уменьшения при последующем нагреве правого склона очень широкого максимума поглощения у 190 нм (рис. 106) и левого склона также очень широкого высокотемпературного максимума $Q^{-1}(T)$ (рис. 107);

4) изменения при γ–облучении температур максимума $\operatorname{tg}\delta$ (T_m) и начала экспоненциально растущих выше 150–200°C акустических потерь $T_{ЭРАП}$ (рис. 108);

Существующие представления о химических связях и дефектных центрах в кристаллах базируются на ошибочных постулатах квантовой механики и потому сугубо формальны, малопредставимы. Развитие принципиально новых представлений о них [166] позволяет предельно универсально, просто и наглядно объяснять экспериментальные данные, в том числе и для кварца. Атомы Si и O в кристалле SiO_2 отдают в связи по 4 и 2 валентных электрона и становятся заряженными ионами Si^{4+} и O^{2+}. Сила взаимодействия зарядов ионов и межионных электронов задана обобщенным законом Кулона

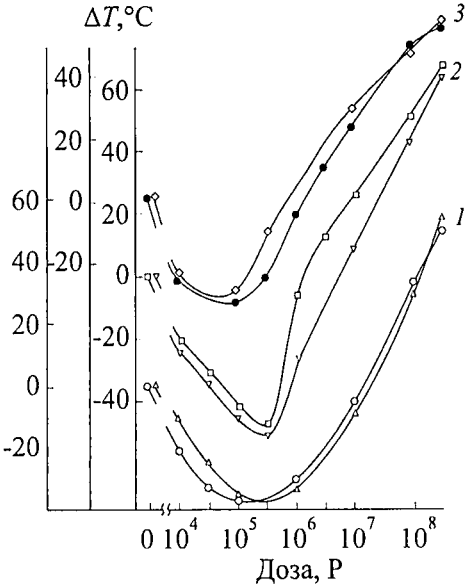


Рис. 108. Корреляция изменения при γ–облучении температур максимума tg δ (T_m) — ●, ▽, ○ и начала экспоненциально растущих акустических потерь $T_{ЭРАП}$ — ◇, □, △ для кристаллов: 52 — *1*, 25 — *2*, 53 — *3*.

$$\vec{F}_{12} = G_q \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot \varphi(R_{12}) \cdot (\vec{R}_{12}/R_{12}), \qquad (7)$$

где функция $\varphi(R_{12})$ зависимости силы от расстояния R_{12} между центрами зарядов имеет в микромире осциллирующий, знакопеременный вид (рис. 109, *а*), а расстояния R_n^{φ}, на которых $\varphi(R_n^{\varphi}) = 0$, разделяют минимумы потенциальных ям, ловушек для двух зарядов одного знака (электрон–электронные R_4^{φ} и ион–ионные R_6^{φ} ловушки) и двух зарядов разного знака (электрон–ионные R_5^{φ} ловушки). Два валентных электрона между ионами Si^{4+} и O^{2+} захватываются в глубокие $R_4^{\varphi} \cong 0.02$ Å ловушки друг относительно друга, образуя комплекс $2e^-$. Поскольку электронный остов иона Si^{4+} заметно больше, чем иона O^{2+}, центр линейного колебания комплекса $2e^-$ диаметром ~ 0.02 Å между ионами заметно смещен к последнему (степень ионности связи ~ 50 %). Сближение комплекса с ионом O^{2+} на 0.5 Å вызывает уменьшение силы их притяжения почти до нуля, а притяжение комплекса ионом Si^{4+} уменьшается при этом незначительно (рис. 109, *б*). Сближение комплекса от центра колебания на те же 0.5 Å с ионом Si^{4+} почти не меняет силу

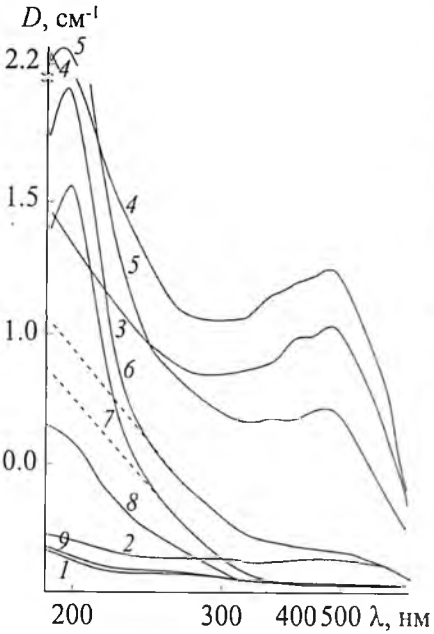


Рис. 106. Влияние γ–облучения дозами: 0 — *1*, $3\cdot10^5$ Р — *2*, $3\cdot10^6$ Р — *3*, $3\cdot10^8$ Р — *4* и последующего нагрева до 250 — *5*, 300 — *6*, 350 — *7*, 400 — *8* и 450°С — *9* на спектры оптического поглощения кристалла 50.

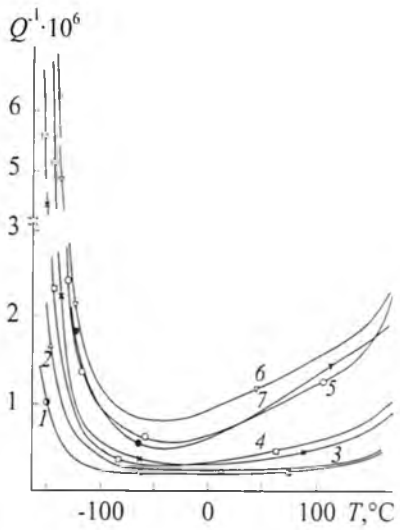


Рис. 107. Акустические потери у −160°С и левый склон высокотемпературного диффузного максимума (f = 1 МГц) после γ–облучения дозой 10^8 Р кристаллов кварца: 17 — *1*, 36 — *2*, 32 — *3*, 33 — *4*, 10 — *5*, 51 — *6*, *r*–кристалл — *7*.

7) роста (уходов) частоты колебаний пьезоэлементов (f = 5 МГц) больше чем на 30 Гц при γ–облучении дозой 10^7 Р и величины исходного пика Q^{-1} −150 ± 5°С (табл. 24),

8) максимального уменьшения при γ–облучении температуры максимума tg δ (ΔT_m) и максимальных величин пиков Q^{-1} 220 ± 30°С (или полос 3310, 3370 см$^{-1}$, согласно (4)) и 10 ± 10°С

$$\Delta T_m = a_1 \cdot Q^{-1}_{220^\circ C} \cdot 10^7 - a_2 \cdot Q^{-1}_{10^\circ C} \cdot 10^7 \pm a_3. \qquad (5)$$

Исследованные кристаллы делятся на 5 групп корреляционных зависимостей (5) (табл. 23), отличающихся величинами коэффициентов a_i, и знаком коэффициента a_3

$$a_1 = \begin{cases} 0.077 \\ 0.645 \\ 0.82 \\ 2.68 \\ 12.76 \end{cases} \quad a_2 = \begin{cases} 0.072 \\ 0.68 \\ 0.49 \\ 3.97 \\ 10.56 \end{cases} \quad a_3 = \begin{cases} +13.6 & \text{I} \\ +6.9 & \text{II} \\ +4.7 & \text{III} \\ -4.8 & \text{IV} \\ -6.7 & \text{V} \end{cases} \qquad (6)$$

мостиковые атомы кислорода захватывают в процессе роста кристалла пары e^-, H^+ и e^-, Me^+, образуя $-O^{2+}..2e^-....H^+$ и $-O^{2+}..2e^-....Me^+$ группы. На базе почти не релаксировавшего иона Si^{4+} разорванной короткой связи образуется центр $\equiv Si^{4+}..e^-$, дающий у вакансии SiO_2 полосу поглощения 200 нм (E_1'–центр) а у радиационной вакансии O – полосу 230 нм (E_2'–центр). E'–центры разорванных связей у неструктурных включений дают очень широкий диффузный максимум поглощения в УФ–области спектра (рис. 106). При захвате этими центрами пар e^-, H^+ и e^-, Me^+ образуются $\equiv Si^{4+}...2e^-...H^+$ и $\equiv Si^{4+}...2e^-...Me^+$–группы. Центр $e^-..Si^{4+}\equiv$ сильно релаксировавшего иона Si^{4+} вызывает полосу поглощения 163 нм, когда находится у вакансии SiO_2 (E–центр). Этот и $\equiv Z^{3+}....e^-..O^{2+}-$ одноэлектронные центры в литературе принято считать дырочными. Однако дырки (отсутствия электронов) не являются реальными физическими объектами. Отсутствие объекта никак не может вызвать присутствие физического свойства. Все «дырочные» сигналы ЭПР и полосы поглощения в действительности вызваны электронами. E–центры разорванных связей у неструктурных включений вызывают широкие, диффузные максимумы поглощения в вакуумной УФ–области спектра. Междуузельные ионы Fe^{3+} в кристаллах аметиста образуют связи с атомами O, разрывая при этом Si–O связи и вызывая появление ростовых $\equiv Si^{4+}..e^-\ Fe^{3+}_{межд}$ и $Fe^{3+}_{межд}\ e^-..Si^{4+}\equiv$ –центров, дающих сильные широкие полосы поглощения в УФ–области спектра [161].

Глубина ловушек электрона возрастает в ряду центров: $\equiv Si^{4+}..e^-$, $e^-..Si^{4+}\equiv$, $\equiv Z^{3+}....e^-..O^{2+}-$ и $\boxed{SiO_2}\ e^-..O^{2+}-$, становящихся двухэлектронными, непарамагнитными центрами, а глубина этих центров для ионов H^+ и Me^+ растет в ряду: $\equiv Si^{4+}..2e^-$, $2e^-..Si^{4+}\equiv$, $\equiv Z^{3+}...2e^-..O^{2+}-$ и $\boxed{SiO_2}\ 2e^-..O^{2+}-$. Индикатором миграции ионов Me^+ к менее или более глубоким ловушкам комплексов $2e^-$ является уменьшение или рост величины T_m (рис. 108), пропорциональной средней для всех этих ловушек в кристалле, захвативших ионы Me^+, энергии активации их термоактивируемого отрыва в каналы рыхлой структуры SiO_2. Величина широкого высокотемпературного максимума диэлектрических потерь энергии определяется концентрацией освобожденных из ловушек ионов Me^+, неупруго взаимодействующих в каналах с переменным электрическим полем [160].

Распределение пар e^-, H^+ и e^-, Me^+ в системе ростовых ловушек формируется при температурах кристаллизации искусственно синтезируемых кристаллов $T_{кр} > 325°C$. Хотя, как мы установили [159], при температурах $T \leqslant 300°C$ это распределение нестабильно, оно замораживается в кристаллах. Причиной массовой миграции пар

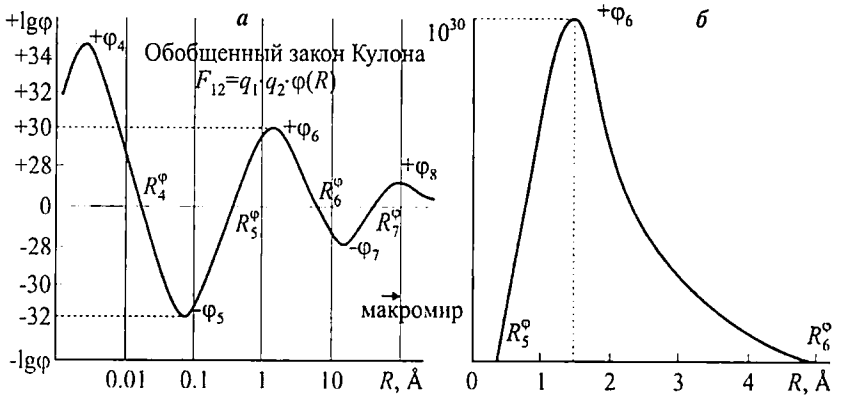


Рис. 109. Вид безразмерной знакопеременной в микромире единой для всех законов силовых взаимодействий масс и зарядов функции $\varphi(R_{12})$ в логарифмическом (*а*) и линейном (*б*) масштабах расстояний.

их притяжения, тогда как сила притяжения комплекса ионом O^{2+} достигает максимума при $R_{max}^{+\varphi_6} = 1.5$ Å. Таким образом комплекс $2e^-$ находится в межионной ловушке.

Поскольку строительными блоками кварца являются молекулы SiO_2 [165], в его блочную структуру могут легко встраиваться молекулы AlO_2, FcO_2, BO_2. Одна из четырех связей $\equiv Z^{3+}....e^-..O^{2+}$, где Z^{3+} – Al^{3+}, Fc^{3+}, B^{3+} является слабой одноэлектронной и служит ловушкой для пар e^-, Mc^+, где Mc^+ – Li^+, Na^+, K^+, после захвата которых превращается в $\equiv Z^{3+}_{Mc+}....2e^-..O^{2+}$ сильную двухэлектронную (ионно–ковалентную) связь. Собственными ростовыми структурными дефектными центрами кварца являются вакансии SiO_2. Заряженные вакансии O, O_2 и SiO могут возникать лишь при облучении кристалла частицами высоких энергий. Ионы у вакансий SiO_2 захватывают в процессе роста кристалла пары e^-, Me^+ и e^-, H^+, превращаясь в $-O^{2+}..2e^-....H^+$, $\equiv Si^{4+}...2e^-...H^+$ и $\equiv Si^{4+}...2e^-...H^+$ и $\equiv Si^{4+}..2e^-...Mc^+$ центры. В процессе роста кристаллы кварца захватывают неструктурные включения размером десятки Å и молекулы H_2O в их составе. На границе между кристаллической матрицей и неструктурным включением возникают напряженные, деформированные и разорванные ростовые Si–O связи. В тетраэдре SiO_4 две связи чуть короче и сильнее двух других [167].

При разрыве более короткой связи ион Si^{4+} сохраняет тетраэдрическую конфигурацию связей с тремя остальными ионами O^{2+} [168]. Разрыв же более длинной связи сопровождается сильной релаксацией иона Si^{4+} в одну плоскость с этими тремя ионами. Не-

При облучении кристаллов дозами больше $3\cdot10^5$ Р концентрация напряженных, деформированных в процессе кристаллизации разрываемых облучением связей становится заметной и многие из них успевают, прежде чем восстановятся, захватить пары e^-, Mc^+, мигрирующие от ростовых ловушек меньшей глубины. В результате образуются радиационные $\equiv Si^{4+}..e^-$ $Mc^+..2e^-..O^{2+}-$ и $-O^{2+}..2e^-...Mc^+$ $e^-..Si^{4+}\equiv$ центры, вызывающие широкие максимумы поглощения в УФ– и вакуумной УФ–областях спектра. В электротермоочищенных от щелочных ионов кристаллах рост диффузного поглощения у 190 нм при γ–облучении отсутствует. Процесс радиационно стимулируемой миграции пар e^-, Mc^+ от $\equiv Z^{3+}_{Mc+}..2e^-..O^{2+}-$ центров к радиационно разорванным связям вызывает окрашивание кристаллов кварца в видимой области и рост диффузного поглощения у 190 нм (рис. 106). Миграция этих пар от самых мелких $e^-..Si^{4+}\equiv$ ловушек к самым глубоким ловушкам $-O^{2+}..e^-$ радиационно разорванных связей вызывает рост частоты пьезоэлементов на десятки и сотни Гц (табл. 24). Присутствие в кварце $AlPO_4$–тетраэдров очень слабо влияет на величину ухода частоты при облучении.

После γ–облучения кристаллов дозой $3\cdot10^8$ Р ростовые ловушки $\equiv Si^{4+}..e^-$ заполнены парами e^-, H^+, $e^-..Si^{4+}\equiv$ в основном свободны, $\equiv Z^{3-}....e^-..O^{2+}-$ свободны и отчасти заполнены парами e^-, H^+; $-O^{2+}..e^-$ заполнены парами $e-$, Mc^+. Нагрев этих облученных кристаллов до температур, меньших пороговой T_0, стимулирует протекание процессов

$$\equiv Si^{4+}..2e^-...H^+_p + \equiv Si^{4+}..2e^-...H^+\boxed{SiO_2} \xrightarrow[200-300^\circ C]{e^-,H^+} \quad (8)$$

$$Mc^+..2e^-..O^{2+}_p- + \boxed{SiO_2}Mc^+...2e^-..O^{2+}_- \xrightarrow[200-250^\circ C]{e^-,Mc^+} \quad (9)$$

$$-O^{2+}..e^-\ H^+....2e^-..Si^{4+}_{деф}\equiv + \equiv Si^{4+}..2e^-..H^+\ e^-..O^{2+}_{деф}- \xrightarrow[200^\circ C]{e^-,H^+} \quad (10)$$

$$-O^{2+}..2e^-...Mc^+\ e^-..Si^{4+}_{деф}\equiv + \equiv Si^{4+}..e^-\ Mc^+..2e^-..O^{2+}_{деф}- \xrightarrow[250-300^\circ C]{e^-,Mc^+} \quad (11)$$

$$\rightarrow \equiv Z^{3+}...e^-..O^{2+}- + e^-..O^{2+}..2e^-....H^+_{нест} + e-..O^{2+}_p- = \equiv Si^{4+}..e^-_p +$$

$$+ \equiv Si^{4+}..e^-\boxed{SiO_2} + e^-..Si^{4+}_p\equiv + \boxed{SiO_2}e^-..Si^{4+}\equiv + \equiv Si^{4+}...2e^-..O^{2+}_{деф}- +$$

$$+ \equiv Z^{3+}_{H+}...2e^-..O^{2+}- + \equiv Z^{3+}_{Mc+}...2e^-..O^{2+}- + Mc^+....2e^-..O^{2+}..2e^-....H^+_{нест} +$$

$$+ Mc^+....2e^-..O^{2+}_p-,$$

e^-, H^+ и e^-, Me^+ при облучении искусственных кристаллов кварца и аметиста малыми дозами (до $3\cdot10^5$—10^6 Р) ионизирующего γ–облучения при ~ 40°С, обеспечивающего отрыв электронов из всех ловушек, является перераспределение этих пар в новое стабильное при этой температуре состояние системы ростовых дефектных центров. Поскольку при таких дозах новых чисто радиационных стабильных ловушек для данных пар практически не образуется, имеет место радиационно стимулированный процесс обмена парами или встречной миграции пар e^-, Me^- от $\equiv Z^{3+}_{Me^+}....2e^-..O^{2-}-$; $\equiv Si^{4+}..2e^-..Me^+$; $-O^{2-}..2e^-....Me^-$ и пар e^-, H^- от $\equiv Z^{3+}_{H^+}....2e^-..O^{2-}-$; $\equiv Si^{4+}....2e^-...H^+$; $-O^{2-}..2e^-....H^+$- –центров и молекул H_2O в составе ростовых примесных и собственных, структурных и неструктурных дефектов. Этот процесс практически отсутствует в природных кристаллах кварца, выросших при температурах ниже пороговой $300°C < T_0 < 325°C$ [162], поскольку в них распределение пар e^-, H^- и e^-, Me^+ в системе ростовых ловушек стабильно при комнатной температуре. Встречную миграцию пар e^-, Me^+ к более мелким ловушкам отражают члены $a_1\cdot Q^{-1}_{220°C}\cdot10^7$ и $+a_3$ в (2), а к более глубоким ловушкам – члены $-a_2\cdot Q^{-1}_{220°C}\cdot10^7$ и $-a_3$.

В кристалле аметиста распределение пар e^-, Me^- в основном в $\equiv Fc^{3+}_{Me^+}..2e^-..O^{2-}$–центрах, при $T_{кр}$ энергетически выгодное, при комнатной температуре становится невыгодным и при γ–облучении до доз $(1-3)\cdot10^6$ Р протекает процесс миграции этих пар к ростовым $\equiv Si^{4+}..e^-\ Fc^{3+}_{межд}$, вызывающий образование центров $\equiv Fc^{3+}....e^-..O^{2-}$– аметистовой окраски. Интенсивные процессы встречной миграции или обмена парами e^-, H^- и e^-, Me^+ заканчиваются в этом кристалле только после набора дозы 10^7 Р (рис. 104, 105).

В искусственных кристаллах кварца (табл. 23) ростовые ловушки $\equiv Si^{4+}..e^-$ заполнены в основном парами e^-, Me^+; $e^-..Si^{4+}\equiv$ – парами e^-, H^+ и отчасти e^-, Me^+; $e^-..O^{2-}$– у вакансий SiO_2 и разорванных связей – парами e^-, H^+; $\equiv Z^{3+}....e^-..O^{2-}$– – парами e^-, Me^+. В x–кристаллах группы I (табл. 23) в заметных концентрациях присутствуют все центры, участвующие в радиационно стимулируемых процессах обмена ростовых ловушек парами e^-, H^+ и e^-, Me^+. Главную роль в этих процессах стабилизации распределения пар играют $\equiv Si^{4+}....2e^-...Me^+$ и $H^+..2e^-..Si^{4+}\equiv$ центры у вакансий SiO_2 и ростовых разорванных связей. В кристаллах группы III концентрация этих центров заметно меньше. Основную роль в них играют ловушки $\equiv Al^{3+}....e^-..O^{2-}$– пар e^-, H^+ и e^-, Me^+. В кристаллах групп IV и, особенно, V данные ловушки практически отсутствуют, и процессы перераспределения пар среди ростовых ловушек слабы.

восстанавливающих близкое к исходному распределение пар в системе ростовых ловушек. Для достаточно дефектных кристаллов I—III групп (табл. 23) нагрев до 500°С вызывает образование новых стабильных термически разорванных $Si—O_{деф}$ связей, стабилизированных парами e^-, Me^+, мигрирующими от мелких $\equiv Si^{4+}..e^-$ и $e^-..Si^{4+}\equiv$ ловушек (величина T_m больше исходной на 50—60°С).

Итогом комплексного метода исследования связей наблюдаемых полос, пиков и максимумов поглощения и потерь с дефектными центрами структуры искусственно синтезируемых в различных условиях кристаллов кварца является табл. 25.

где индексы «р», «деф» и «нест» означают ростовые разорванные и деформированные связи и молекулы в составе неструктурных включений соответственно. Процесс (10) протекает в кристаллах, синтезированных из раствора NaOH + 5 г/л $LiNO_2$ при очень высоких температурах с большими скоростями, вызывая их обесцвечивание уже после нагрева до 200°С (нагрев производился без выдержки конечных температур со скоростью 1.0—1.5°С/ мин). Процесс (8) интенсивен для кристаллов с густой дымчатой окраской, вызывая рост полос ИК–поглощения 3310 и 3370 см (рис. 102). Обесцвечивание большинства исследованных кристаллов является следствием протекания наиболее интенсивного процесса (11).

При нагреве облученных кристаллов до температур выше пороговой T_0 помимо стремления термоактивированно вырванных из ловушек электронов захватиться в более глубокие ловушки, начинает действовать новый фактор — стремление к исходному (до облучения) распределению пар в системе ростовых ловушек на фоне восстановления разорванных при облучении связей. Процесс

$$\equiv Si^{4+}..e^- Me^+....2e^-..O^{2+}_{деф} - + -O^{2+}..2e^-....Me^+ e^-..Si^{2+}_{деф} \equiv \xrightarrow[350-450^\circ C]{e,Me^+}$$

$$\equiv Si^{4+}..e^- \boxed{SiO_2} e^-..Si^{4+} \equiv + e^-..Si^{4+}_p \equiv + \equiv Si^{4+}..e^-_p = \equiv Si^{4+}....2e^-..O^{2+}_{деф} - +$$

$$+ \equiv Si^{4+}..2e^-....Me^+ \boxed{SiO_2} Me^+....2e^-..Si^{4+} \equiv + Me^+....2e^-..Si^{4+}_p \equiv +$$

$$+ \equiv Si^{4+}..2e^-....Me^+_p$$

создает условия для протекания двух конкурирующих процессов встречной миграции пар к исходным ловушкам

$$\equiv Z^{3+}_{H+}...2e^-..O^{2+} - \underset{e^-,Me^+}{\overset{e^-,H^+}{\underset{350-450^\circ C}{\rightleftharpoons}}} \boxed{SiO_2} Me^+....2e^-..Si^{4+} \equiv + Me^+...2e^-..Si^{4+}_p \equiv =$$

$$= \equiv Z^{3+}_{H+}...2e^-..O^{2+} - + \boxed{SiO_2} H^+...2e^-..Si^{4+} \equiv + H^+....2e^-..Si^{4+}_p \equiv$$

и

$$Me^+...2e^-..O^{2+}..2e^-....H^+_{нест} + -O^{2+}..2e^-....Me^+ \boxed{SiO_2} +$$

$$+ Me^+....2e^-..O^{2+}_p - \underset{e^-,H^+}{\overset{e^-,Me^+}{\underset{350-450^\circ C}{\rightleftharpoons}}} H^+...2e^-...Si^{4+}_p \equiv + \boxed{SiO_2} H^+...2e^-..Si^{4+}_p \equiv =$$

$$= H_2O_{нест} + -O^{2+}..2e^-...H^+ \boxed{SiO_2} Me^+....2e^-..Si^{4+} \equiv + H^+...2e^-..O^{2+}_p - +$$

$$+ Me+....2e-..Si^{4+}_p \equiv,$$

Радиационно разорванные деформиров. $Si-O_{деф}$ связи	$\equiv Si^{4+}..e^-$ $e^-..Si^{4+}\equiv$ $e^-..O^{2+}-$	$\equiv Si^{4+}.e^-\ Me^+..2e^-..O^{2+}_{деф}-\ (E'_{Me})$ $-O^{2+}..2e^-...Me^+\ e^-..Si^{4+}_{деф}\quad (E_{Me})$ $\equiv Si^{4+}..2e^-...H^+\ e^-..O^{2+}_{деф}-$ $-O^{2+}.e^-\ H^+...2e^-..Si^{4+}_{деф}$	широкие максимумы в УФ области широкий максимум у 260–300 нм	высокотемпературные диффузные потери (рис. 107)
Радиационная вакансия О	$\equiv Si^{4+}..e^-$ $e^-..Si^{4+}\equiv$	$\equiv Si^{4+}..e^-\ \boxed{O}H+...2e^-..Si^{4+}\equiv(E'_2)$	полоса 230 нм ($3\cdot10^8$ Р)	

Таблица 25
Связь дефектных центров с физическими параметрами кристаллов кварца

Дефект	Ловушки в его составе	Дефектные центры на базе этих ловушек	Оптическое поглощение	Акустические потери
Ростовая вакансия SiO_2	$\equiv Si^{4+}..e^-$	$\equiv Si^{4+}..e^- \boxed{SiO_2}$ (E_1') $\equiv Si^{4+}..2e^-..Na^+$ SiO_2	полоса 200 нм	пик 53 К (f = 5 МГц)?
	$e^-..Si^{4+}\equiv$	$\boxed{SiO_2}e^-..Si^{4+}$ (E) $\boxed{SiO_2}Na^+...2e^-..Si^{4+}\equiv$	полоса 163 нм	пик −150±5°С (f = 1 МГц)
	$e^-..O^{2+}-$	$-O^{2+}..2e^-..H^+\boxed{SiO_2}H^+...2e^-..O^{2+}-$	полосы 3585, 3595 $см^{-1}$	
AlO_4^- тетраэдр	$\equiv Al^{3+}...e^-..O^{2+}-$	$\equiv Al^{3+}_{Na+}..2e^-..O^{2+}-$ $\equiv Al^{3+}_{H+}..2e^-..O^{2+}-$ $\equiv Al^{3+}..e^-..O^{2+}-$	полоса 3370 $см^{-1}$ полосы 460—480 нм	пик 53 К (f = 5 МГц)? пик 220±30°С (f = 1 МГц) пик 100 К (f = 5 МГц)
FeO_4^- тетраэдр	$\equiv Fe^{3+}...e^-..O^{2+}-$	$\equiv Fe^{3+}_{K+}..2e^-..O^{2+}-$ (S_1) $\equiv Fe^{3+}_{H+}..2e^-..O^{2+}-$ (S_2) $\equiv Fe^{3+}..e^-..O^{2+}-$ (S)	полоса 3110 $см^{-1}$ полосы 300 и 550 нм	пик −125°С (f = 1 МГц)
BO_4^- тетраэдр	$\equiv B^{3+}...e^-..O^{2+}-$	$\equiv B^{3+}_{H+}..2e^-..O^{2+}-$ $\equiv B^{3+}..e^-..O^{2+}-$	полоса 3440 $см^{-1}$ полосы 300 и 650 нм	
Междуузельные ионы железа	$\equiv Si^{4+}...e^-$ $e^-..Si^{4+}$	$\equiv Si^{4+}..e^-..Fe^{3+}_{межд}$ (E'_{Fe}) $Fe^{3+}_{межд}\ e^-..Si^{4+}\equiv$ (E_{Fe})	широкая полоса 220 нм широкая полоса 165 нм	
Молекулы $H_2O_{нестр}$ включений	$e^-..O^{2+}..2e^-..H^+$	$H_2O_{нестр}$ $e^-..O^{2+}..2e^-...H^+_{нестр}$ $Na^+...2e^-..O^{2+}..2e^-...H^+_{нестр}$	максимум 3400—3450 $см^{-1}$ максимум у 280 нм	пик 10 ± 10°С
Ростовые разорванные Si—O связи	$\equiv Si^{4+}..e^-$ $e-..Si^{4+}\equiv$ $e^-..O^{2+}-$	$\equiv Si^{4+}..e^-\ H^+...2e^-..O^{2+}_p-$ $-O^{2+}..2e^-...H^+\ e^-..Si^{4+}_p\equiv$ $Na^+....2e^-..Si^{4+}_p$	широкие максимумы у 3590 $см^{-1}$ и в УФ области	низкотемпературные диффузные потери [163]

ком поле при температурах термической активации этих ионов. Понятно, что подвижность щелочных ионов при миграции и релаксации существенно зависит от степени разупорядоченности кристаллической структуры, в том числе за счет коллоидно-дисперсных включений неструктурной примеси (НП), концентрация которой зависит от условий роста и определяет основные технические характеристики изделий из пьезокварца. Поэтому изучение процессов электропереноса в кристаллах кварца, в частности температурно-частотных зависимостей электрических характеристик, является одним из эффективных методов исследования этих кристаллов.

Электропроводность в постоянном электрическом поле

Для исследования электрических характеристик, в том числе электропроводности, было подобрано несколько серий кристаллов кварца, различающихся температурами кристаллизации $T_{кр}$. Кристаллы в пределах каждой серии выращивались при постоянной температуре кристаллизации, но с различными скоростями $V_{кр}$. Для корректности сопоставления результатов, полученных для исследованных кристаллов, все параметры кристаллизации, за исключением $T_{кр}$ и $V_{кр}$, а именно: давление в автоклаве, тип и концентрация раствора, размер и форма диафрагмы и т. д. — сохранялись одинаковыми для всех кристаллов.

В качестве параметра сравнения была выбрана энергия активации E, значение которой рассчитывают из температурных зависимостей электропроводности σ (или удельного сопротивления $\rho = \sigma^{-1}$): $\rho = \rho_0 e^{E/kT}$. Такой выбор обусловлен тем, что энергия активации определяется не только концентрацией электрически активных щелочных ионов, но и их подвижностью, которая, как сказано выше, находится в прямой зависимости от структурного окружения этих ионов при миграции.

Основные закономерности, полученные при исследовании кристаллов кварца, выращенных в щелочной среде, иллюстрируются графическими зависимостями $E(V_{кр})$, представленными на рис. 110.

Для всех исследованных температур кристаллизации в интервале 314—360°С значения энергии активации проводимости возрастают с увеличением скорости роста по линейному закону в интервале скоростей 0.05—0.38 мм/сут. При этом интенсивность возрастания E уменьшается с увеличением температуры кристаллизации. Функция $E(V_{кр})$ при $T_{кр} = \text{const}$ линейна не только для кристаллов кварца, выращенных без добавок, но и при добавлении в кристаллизационный раствор соли LiF (пунктирная прямая, рис. 110).

УДК 535.561+548.57

Глава 10
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер, С. В. Колодиева

В данном разделе будет рассмотрена взаимосвязь между различными физическими свойствами синтетических кристаллов кварца и условиями роста. Определенные различия в условиях роста кварца в природе и при искусственном выращивании в различных средах накладывают отпечаток и на структурно-чувствительные физические характеристики кварца как кристаллического материала. Успехи в области получения совершенных кристаллов, ставшие возможными на базе знания реальной структуры кварца в связи с условиями роста, определили широкое применение синтетических кристаллов, практически полностью заменивших природные как в радиоэлектронике, так и в оптическом приборостроении и в качестве сырья для ювелирной промышленности.

Электрические свойства кристаллов искусственного кварца

Наряду с микроскопическими методами структурной диагностики (ЭПР, оптическая спектроскопия, комбинационное рассеяние и т. д.), для понимания реальной структуры кристаллов необходимо привлекать те или иные методы диэлектрической спектроскопии, изучающей макроскопические характеристики кристаллов: электропроводность и комплексную диэлектрическую проницаемость — в диапазоне частот $0-10^{15}$ Гц. Особую значимость методы диэлектрической спектроскопии приобретают в тех случаях, когда точечные дефекты реального кристалла непарамагнитны, оптически неактивны, но электрически активны в невозбужденном состоянии.

Эта ситуация реализуется в кристаллах кварца, получаемых в щелочных средах, поскольку для этих кристаллов преобладающим типом электрически активных точечных дефектов являются примесные щелочные ионы, входящие в структуру кварца при гетеровалентном изоморфизме:

$$Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + R^{+} (R - Na, K, Li...).$$

Многочисленными исследованиями были доказаны миграция щелочных ионов в кварце в направлении приложенного постоянного электрического поля и их релаксация в переменном электричес-

где α — тангенс угла наклона прямой $E(V_{кр})$; $V_{кр}$ — скорость роста грани (0001) кристалла кварца; $E_0 = \text{const}$; при этом $E_0 = (92 \pm 4) \cdot 10^3$ Дж/моль для кристаллов кварца, полученных в растворе 6.67 % Na_2CO_3 + 0.5 % NaOH и $E_0 = 70 \cdot 10^3$ Дж/моль — для кристаллов из того же раствора, но с добавлением соли LiF в процессе роста.

Получаемые экстраполяцией прямых $E(V_{кр})$ значения E_0 хорошо согласуются с величинами E природных кристаллов кварца, в которых носителями заряда являются ионы натрия ($E_{Na} = 96 \cdot 10^3$ Дж/моль) и лития ($E_{Li} = 72 \cdot 10^3$ Дж/моль).

Коэффициент α, определяющий степень изменения энергии активации при изменении скорости роста, уменьшается, как уже было отмечено, с повышением температуры кристаллизации и при $T_{кр} = 365$°C становится равным нулю для кристаллов, полученных в натриевых средах без добавок, если аппроксимировать зависимость $\alpha(T_{кр})$ рис. 111 [169], прямой линией. Зависимость $\alpha(T_{кр})$, показанная на рис. 111, свидетельствует о том, что начиная с температуры кристаллизации $T_{кр} = 365$—367°C параметр $\alpha = 0 + \Delta\alpha$, где $\Delta\alpha \to 0$ при $T_{кр} \to \infty$ — для любых скоростей роста в интервале 0.05—0.38 мм/сутки.

Из полученных результатов следует, что при температурах кристаллизации $T_{кр} \geqslant 365$°C кристаллы кварца высокого качества могут быть получены даже при высоких скоростях роста. Безусловно, эта рекомендация может быть реализована только в случае отработки технологии выращивания кварца, исключающей его макродефектное строение при этих температурах кристаллизации («прокольный рост»).

Процессы релаксационной поляризации

Релаксационный механизм поляризации кварца в переменных электрических полях доказывается наличием максимумов тангенса угла диэлектрических потерь в температурно-частотных зависимостях $\operatorname{tg}\delta$. Результаты изучения зависимостей $\operatorname{tg}\delta\ (T, f)$ искусственного кварца в диапазоне звуковых и радиочастот при температурах 20—550°C находятся в согласии с вышеизложенными данными по электропроводности этих кристаллов в постоянном электрическом поле. А именно: с изменением скорости и температуры кристаллизации для кристаллов кварца с одним и тем же типом электрически активных точечных дефектов (носителей заряда) изменяется и температурный интервал проявления релаксационного максимума на кривых $\operatorname{tg}\delta\ (T)$ при $f_{изм} = \text{const}$, что, как известно, означает изменение энергии активации релаксационного процесса.

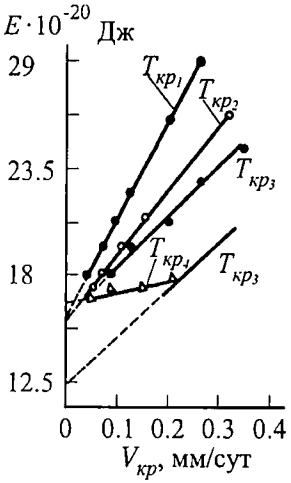


Рис. 110. Зависимость энергии активации электропроводности от скорости роста кварца при различных температурах кристаллизации:
$T_{кр1} < T_{кр2} < T_{кр3} < T_{кр4}$.

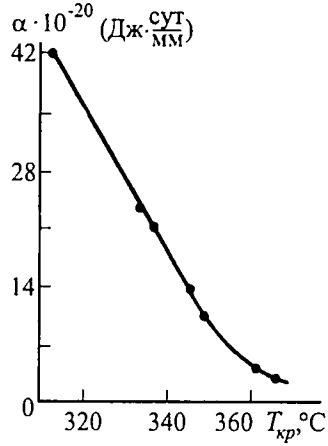


Рис. 111. Зависимость степени изменения энергии активации при изменении скорости роста от температуры кристаллизации.

Поскольку увеличение скорости роста и снижение температуры кристаллизации приводят к увеличению концентрации НП в кристаллах, то установленные закономерности изменения энергии активации проводимости при изменении $T_{кр}$ и $V_{кр}$ могут быть объяснены именно различиями в концентрации НП в исследованных кристаллах.

С увеличением концентрации НП в кристалле возрастает степень «блокирования» структурных каналов, параллельных оси z, которые являются путями сквозной миграции щелочных ионов, что приводит к снижению их подвижности, а следовательно, к увеличению эффективного удельного сопротивления при комнатной температуре. С повышением температуры этот эффект ослабевает в соответствии с известным механизмом температурно зависимых токов, ограниченных объемным зарядом, и это приводит к увеличению энергии активации, тем большему, чем больше концентрация НП в кристалле.

Итак, из рис. 110 видно, что для любой температуры кристаллизации установлена эмпирическая зависимость:

$$E = E_0 + \alpha V_{кр},$$

экстраполяции, лежат в интервале 10^{-13}—10^{-15} с для всех исследованных кристаллов, что соответствует частотам собственных колебаний ионов-релаксаторов.

С использованием феноменологической техники круговых диаграмм Коул-Коул определены значения параметра распределения времен релаксации α для кристаллов искусственного кварца. Установлено, что α уменьшается с повышением концентрации НП в кристалле. Эта закономерность согласуется с выводом Г. И. Сканави о сужении набора времен релаксации в случае преобладания какой-либо неоднородности, в данном случае коллоидно-дисперсных комплексов гидросиликата натрия (НП), электрически неактивных до 550°С.

Изменение энергии активации проводимости и поляризации под влиянием внешних воздействий

При изучении температурных зависимостей удельного сопротивления и температурно-частотных зависимостей $\operatorname{tg}\delta$ кристаллов искусственного кварца, подвергнутого воздействию постоянного электрического поля при повышенных температурах (электролизу) установлено следующее.

1. Увеличение параметров электролиза: E (напряженность электрического поля), T (температура электролиза), t (продолжительность электролиза) приводит к широкому спектру значений энергии активации проводимости и поляризации, при этом любое значение E из этого спектра больше, чем для неэлектролизованного кристалла. Это свидетельствует о том, что изменение физических свойств кварца и технических параметров изделий из этих кристаллов после электролиза обусловлено в определяющей степени не уменьшением концентрации щелочных ионов за счет их выноса на катодную поверхность, а их перераспределением в объеме кристалла по энергетически различным состояниям. Кристаллы кварца, подвергнутые электролизу, находятся в термодинамически неустойчивом состоянии, обусловленном возбужденным при электролизе энергетическим спектром носителей заряда и градиентом их концентрации в направлении действия поля.

2. Кристаллы искусственного кварца, полученные в технологических режимах, обеспечивающих концентрацию НП в кристалле $\geqslant 10^9$ частиц/см^3, не изменяют электрических характеристик, в том числе значений E, под действием электролиза, проводимого в режиме: E аррrох 1.5 кВ/см, $T \approx 400$—500 °С, $t \geqslant 2$ ч. Это может быть понято либо как результат существенно пониженного содержания

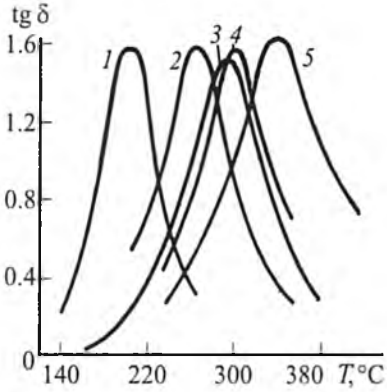


Рис. 112. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь природного кварца (*1*) и искуственных кристаллов, выращенных при $T_{кр}$ = const со скоростями 0.06 (*2*), 0.11 (*3*), 0.15 (*4*) и 0.31 (*5*) мм/сутки;
$f_{изм}$ = const = 1 кГц.

Таблица 26
Изменение температуры максимума tg δ (T_m), измеренного на частоте 1 кГц, в зависимости от скорости и температуры кристаллизации

№ кристалла	$V_{кр}$, мм/сут	$T_{кр}$	T_m, °C
1 (бразильский)			200
2	0.09	$T_{кр_2}$ =	262
3	0.11	= $T_{кр_3}$ =	290
4	0.15	= $T_{кр_4}$ =	294
5	0.31	= $T_{кр_5}$	335
6	0.13	$T_{кр_5} > T_{кр_6}$ =	298
7	0.15	= $T_{кр_7} = T_{кр_8}$ =	312
8	0.20	= $T_{кр_9}$;	332
9	0.26	$T_{кр_4} - T_{кр_7}$ = 8°C	355

Из рис. 112 видно, что повышение скорости роста кристалла при постоянной температуре кристаллизации приводит к увеличению температуры T_m, при которой значение tg δ достигает максимума. Увеличение T_m с возрастанием скорости роста, показанное на рис. 112 для частоты измерения f = 1 кГц, имеет общий характер для всех частот измерения, лежащих в диапазоне 20—20000 Гц.

Кроме того, из табл. 26 видно, что при фиксированной скорости роста увеличение $T_{кр}$ на 8° для кристаллов, выращенных со скоростью 0.15 мм/сут, уменьшает величину T_m на 18°. Аналогичная зависимость T_m от температуры кристаллизации наблюдается, как следует из той же таблицы, для всех исследованных кристаллов.

Увеличение T_m имеет место в тех кристаллах, для которых энергия активации электропроводности в постоянном электрическом поле возрастает из-за повышенного содержания НП. Энергии активации релаксационных процессов, рассчитанные по температурным зависимостям времени релаксации τ ($\tau = \tau_0 e^{E/kT}$), совпадают со значениями E, полученными из зависимостей lg ρ (T^{-1}). Например, для бразильского кварца и искусственных кристаллов № 4 и № 9 (см. табл. 26) эти значения равны 96, 104 и $132 \cdot 10^3$ Дж/моль соответственно. Значения τ_0, полученные методом общепринятой

Из вышеизложенного следует, что установлена [169] аналогия в изменении электрических характеристик искусственного кварца при столь различных факторах воздействия, как электролиз, ионизирующая радиация, повышение скорости (или снижение температуры) кристаллизации. Феноменологически общей во всех этих случаях причиной является макроскопическая неоднородность реальных кристаллов кварца, создаваемая в процессе выращивания (НП) или обусловленная перераспределением по уровням захвата щелочных ионов при ионизирующей радиации и электролизе.

Влияние условий роста на пьезо- и диэлектрические характеристики кристаллов

Проведенные многочисленные исследования диэлектрических свойств синтетического кварца в широком температурном (200—1500 К) и частотном (0.1—10 МГц) диапазонах позволили установить, что кристаллы, выращенные в щелочных системах, характеризуются наличием температурно-частотных максимумов диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}\,\delta$) релаксационного типа, сопровождающихся дисперсией диэлектрической проницаемости (ε'). В случае синтетического кварца имеет место зависимость температуры и частоты максимумов $\mathrm{tg}\,\delta$ от скорости роста и температуры кристаллизации, а также от примесного состава. Различия в примесном составе обусловливаются и разной природой щелочных ионов, ответственных за диэлектрические потери в кварце; в природном кварце — обычно ионы лития, а в синтетическом — ионы натрия играют роль зарядовых компенсаторов при изоморфизме $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$. Выше уже отмечалось, что если для низкотемпературной области ($\mathrm{tg}\,\delta \approx 10^{-4}$—$10^{-5}$, $E < 0.1$ эВ) максимумы диэлектрических потерь могут интерпретироваться в рамках дипольно-релаксационной модели П. Дебая с длиной диполя ≈ 0.1 нм, то высокотемпературные максимумы должны рассматриваться с учетом неравновесного распределения зарядов по объему. Среди известных механизмов диэлектрических потерь в кварце наиболее хорошо изучены деформационные и миграционные потери. При температурах ниже 150 К по результатам измерений $\mathrm{tg}\,\delta$ (Т) на частоте 32 кГц И. Фолгером и др. были обнаружены и идентифицированы два максимума 38 К и 95 К в кристаллах, выращенных из раствора NaOH. Поэтому эти максимумы были связаны с ионами натрия, приуроченными к структурным дефектам определенного типа. По данным изучения кристаллов, выра-

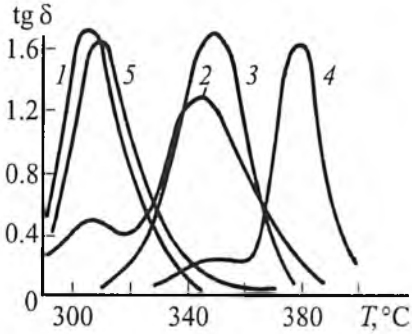


Рис. 113. Температурная зависимость tg δ, измеренного на частоте 1 кГц, кристаллов одного цикла:
1 — до облучения; *2*, *3*, *4* — после γ-облучения дозами $2.1 \cdot 10^2$, $2.6 \cdot 10^3$, $1.3 \cdot 10^5$ Кл/кг соответственно; *5* — после отжига облученного дозой $2.6 \cdot 10^3$ Кл/кг образца при 450°С в течение 25 ч.

Таблица 27
Зависимость величины энергии активации (E) процесса электропроводности кварца от интегральной дозы γ-облучения (источник Co^{60})

Тип кварца	Интегральная доза, Кл/кг	E, 10^3 Дж/моль
Искусственный кварц (типа кристаллов № 4, табл. 26)	До облучения	117
	2.6	117
	$2.6 \cdot 10^1$	128
	$2.6 \cdot 10^2$	134
	$1.3 \cdot 10^3$	153
	$2.6 \cdot 10^3$	163
	$2.6 \cdot 10^4$	184
	$1.3 \cdot 10^5$	214
Природный кварц (Украина)	До облучения	100
	2.6	100
	$9.5 \cdot 10^1$	109
	$2.6 \cdot 10^2$	143
	$2.6 \cdot 10^3$	167
	$1.3 \cdot 10^5$	201

электрически активных щелочных ионов в исходных кристаллах, либо как результат подавления миграции щелочных ионов неструктурной примесью.

Широкий спектр увеличенных по сравнению с исходными значений E получается для кристаллов кварца и в результате радиационного воздействия (рис. 113 и табл. 27 [169]). При этом, как и в случае электролизованных кристаллов, радиационно-стимулированное увеличение энергии активации обратимо: по прошествии определенного времени, которое резко уменьшается с повышением температуры, исходные значения E восстанавливаются — в тех случаях, когда речь идет об ионизационном воздействии радиации.

Экспериментально показано также, что радиационная устойчивость электрических характеристик кристаллов искусственного кварца возрастает с повышением концентрации НП. Наибольшей устойчивостью значений ρ и E к воздействию радиации обладают кристаллы, не изменяющие этих характеристик под воздействием высокотемпературного электролиза.

роста дает величину $94 \cdot 10^3$ Дж/моль, характерную для природных кристаллов высокого качества.

Что касается пьезоэлектрических констант, то проведенные измерения показали, что синтетический кварц практически полностью аналогичен природному. Измерения в статическом режиме пьезоэлектрических коэффициентов d_{11} кварца, выращенного с различными скоростями в системе Na_2CO_3–SiO_2–H_2O на затравках, параллельных пинакоиду, показывают, что даже в случае кристаллов, выросших как с малыми (0.25 мм/сут), так и с большими (0.6 мм/сут) скоростями, коэффициент d_{11} изменяется незначительно. Во всяком случае, каких-либо отличий в пьезоэлектрических коэффициентах для природных кристаллов и синтетических кристаллов, выросших при небольших пересыщениях (< 0.4 мм/сут), не обнаружено. Небольшое изменение пьезокоэффициентов в кристаллах, полученных с большими скоростями роста, обусловлено большой концентрацией неструктурной коллоидно-дисперсной фазы.

Механические (упругие и неупругие) характеристики кристаллов в зависимости от физико-химических условий роста

Сложность системы, в которой происходит рост кристаллов кварца, естественно, приводит и к сложной зависимости механических (упругих и неупругих) характеристик физико-химических параметров. Следует отметить, что упругие константы, характеризующие кварц как кристаллический материал, от условий роста зависят незначительно, и, во всяком случае, для кристаллов, выросших не с очень большими скоростями (< 0.4 мм/сут), упругие константы синтетического кварца практически идентичны таковым для природного. Так, например, измерения упругих постоянных s_{ik} резонансным методом показали, что при разбросе между абсолютными значениями величин s_{ik} для различных образцов в 0.5–1 % (из-за неточности в ориентировках) отклонения этих величин от таковых для синтетического кварца не превышали 2 %. Аналогичные данные были получены при изучении упругих свойств синтетического кварца по скорости распространения упругих ультразвуковых волн. Позднее измерения упругих и пьезоэлектрических констант высококачественных кристаллов были проведены в широком температурном интервале. Измерения показали, что по этим характеристикам высокодобротные синтетические и природные кристаллы идентичны.

Намного сложнее обстоит дело с зависимостью внутреннего трения, которое обычно характеризуется величиной добротности пье-

щенных в других системах, а также по результатам опытов по замене одних щелочных ионов другими в процессе электролиза было установлено, что пик 60 К связан с ионами лития, а 140 К — с ионами калия.

Поскольку для этих пиков наблюдалось смещение к низким температурам при понижении частоты измерения, то не было сомнений в возможности расчетов параметров в рамках данной модели. Оказалось, что $\tau_0 \approx 10^{-13}$ для всех ионов, а энергии активации переориентации диполей составляют 0.089 (для Li^+), 0.055 и 0.14 (для Na^+), 0.21 эВ (для K^+). Имеется сильная анизотропия диэлектрических потерь. Рассматривая низкотемпературные потери в дебаевском приближении, можно рассчитать дебаевский момент (p) по стандартным формулам:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{\varepsilon_\infty(1+\omega^2\tau^2)}; \qquad \tau = \tau_0 \exp\frac{E}{kT}; \qquad \Delta\varepsilon = \frac{4\pi f N p^2}{3kT};$$

$$f = \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2; \qquad \varepsilon = 4.8.$$

Тогда $p^2 = 6.3\cdot10^{19}\, t_0\delta_m / N$ (т. е. потери в максимуме). Оказалось, что момент в дебаевских единицах равен: 0.3—0.4 (для 60 К пика), 1.5—2 (38 К), $\simeq 1$ (95 К).

Миграционные потери проявляются при температурах выше комнатной на звуковых и радиочастотах. Многочисленные исследования показали, что характерные энергии активации (для образцов, ориентированных перпендикулярно к оси z) составляют для ионов натрия $(93—142)\cdot10^3$ Дж/моль и $(71—80)\cdot10^3$ Дж/моль для ионов лития. Природа потерь в рамках данного механизма выше уже обсуждалась. Изучение образцов, вырезанных из пирамид роста пинакоида, выросших с различными скоростями, показало, что в кристаллах, выращенных со скоростью свыше 0.4—0.5 мм/сут и содержащих значительное количество неструктурной примеси, сквозная миграция ионов-носителей отсутствует. Энергии активации, рассчитанные по кривым $\ln \rho_v(T)$, составляют $(118—138)\cdot10^3$ Дж/моль для кристаллов, выращенных в содовом растворе со скоростью роста 0.33 и 0.52 мм/сут соответственно. Однако в образцах, выросших с достаточно малыми скоростями ($\leqslant 0.2$ мм/сут), энергии активации составляют $(97—101)\cdot10^3$ Дж/моль, что достаточно близко к энергии активации ионов Na^{1+} в природных кристаллах, росших, как известно, с небольшими скоростями. Экстраполяция прямой зависимости энергии активации к нулевой скорости

но изменяется с температурой, а при наличии релаксационных явлений на температурно-диссипативной (или частотно-диссипативной) кривой возникают максимумы внутреннего трения. При этом необходимо учитывать, что увеличение набора времени релаксаций приводит к «размытию» таких максимумов или же потери в целом начинают носить квазирелаксационный характер.

Данные гл. 7 показывают, что особенности дислокаций ростового типа, отсутствие дислокаций деформационного типа и пластичности при обычных температурах (т. е. при $T < 800$ K) делают невозможным приписывание сколько-нибудь значительной роли дислокациям (т. е. дислокационному затуханию) в механизме внутреннего трения. Следует отметить, что делались многочисленные попытки объяснить внутреннее трение и, в частности, амплитудную зависимость внутреннего трения в рамках струнной модели дислокации. Однако результаты изучения внутреннего трения и амплитудной зависимости внутреннего трения для кристаллов с различной плотностью дислокаций (включая бездислокационный) убедительно, как и следовало ожидать, опровергли эти предположения. В частности, было показано, что амплитудная зависимость внутреннего трения связана главным образом с решеточным ангармонизмом. Таким образом, в кварце основными механизмами внутреннего трения являются потери, связанные с точечными дефектами, а также с рассеянием на границах неоднородностей и включений и, наконец, потери, связанные с диффузией междуузельных (щелочных) ионов. Рассмотрение потерь, обусловленных точечными дефектами, было проведено в гл. 8. Отметим, что потери, связанные непосредственно с диффузией щелочных ионов, начинают давать преобладающий вклад при повышенных температурах. Диссипация энергии на неоднородностях и включениях носит зачастую нерелаксационный характер, и, кроме того, наличие последних в кристалле определяет изменения энергии активации для дефектов точечного типа. В дальнейшем изложении будет просто рассматриваться, как влияют условия роста на величину добротности при комнатных температурах и на характер температурной зависимости добротности кварцевых пьезоэлементов.

На рис. 114, *а, б* показана зависимость величины внутреннего трения от температуры для образцов синтетического кварца из пирамид роста пинакоида и ромбоэдра, причем скорость роста образцов № 2 и № 3 в два и три раза больше, чем скорость роста образца № 1. Как видно из графиков, присутствие неструктурной примеси приводит к диффузному рассеиванию энергии, что проявляется в возрастании общего уровня внутреннего трения во всей исследованной температурной области. Эти опыты были проведены для

зоэлемента*, от условий роста. Кроме вышеупомянутых факторов, необходимо также учитывать ориентацию затравочной пластины, на которой был выращен рассматриваемый образец. Действительно, как было показано в гл. 7, при одних и тех же условиях роста различные пирамиды роста существенно по-разному захватывают как структурные, так и неструктурные примеси.

Выше уже указывалось, что при рассмотрении упругих характеристик твердого тела предполагается, что напряжение t (τ) в момент времени τ определяется деформацией σ (τ) в тот же момент времени, а следовательно, делается предположение о квазистатическом характере упругого деформирования, т. е. $t(\tau) = E_0\sigma(\tau)$, где E_0 — статический модуль упругости (для данного типа деформации) идеально упругого тела. Тем самым считается, что при периодическом деформировании напряжение t находится в одной фазе с деформацией σ. Однако для реальных кристаллов это не так: состояние равновесия не успевает установиться, и имеют место диссипативные процессы. В настоящее время для кристаллических материалов известно много механизмов рассеяния энергии, среди которых следует отметить релаксационные потери, связанные с наличием тех или иных структурных дефектов, вязкое затухание, обусловленное наличием вязкости и теплопроводности в анизотропном твердом теле, потери, связанные с необратимыми явлениями (механический гистерезис) и резонансное затухание, которое обязано тому, что реальные тела являются колебательными системами с большим числом степеней свободы.

При рассмотрении неупругости кристаллов обычно учитывают следующие механизмы: внутреннее трение, обусловленное точечными дефектами (в том числе структурными примесями); релаксация по границам зерен и неоднородностей; внутреннее трение, связанное с дислокациями; релаксационные потери, связанные с диффузией междуузельных атомов и вакансий. Все эти механизмы приводят к различного рода релаксационным явлениям в кристаллических материалах, которые могут быть охарактеризованы их релаксационным спектром, т. е. совокупностью времени релаксаций $\sum_i \tau_i$. Таким образом, если релаксация явления в твердом теле (в данном интервале температур) отсутствует, то внутреннее трение монотон-

* Мерой диссипации энергии в пьезоэлементе является добротность, которую определяют как отношение энергии, запасенной колебательной системой, к энергии потерь за период колебаний.)

структурных и неструктурных примесей в концентрациях, не характерных для данной пирамиды роста.

Диффузия примесей. Электролитическая и термохимическая обработка кристаллов

Наличие в кварце структурных каналов приводит к высокой подвижности таких междуузельных ионов, как Li^+, Na^+, Cu^{2+}, Ag^+. Эта подвижность значительно увеличивается при высоких температурах вплоть до температур, близких к точке $\alpha \leftrightarrow \beta$–перехода, и затем уменьшается в интервале температур 770–870 К. Уже в первых опытах по электролитической обработке кварца в постоянном электрическом поле напряженностью 600–3000 В/см на воздухе при температурах 630–830 К было показано, что при этом имеет место образование в прианодной части образца зоны, не окрашивающейся под действием ионизирующей радиации. Позднее было показано, что это обусловлено заменой при электролизе щелочных ионов протонами, что фиксируется по данным ИК–спектроскопии в области 3200–3700 $см^{-1}$. На рис. 115 [170] показано характерное изменение ИК–спектров в этой области для электролизованных образцов. Было показано, что общее возрастание интенсивности соответствующих полос поглощения пропорционально исходной концентрации структурной примеси алюминия с щелочными ионами–компенсаторами. Алюмоводородные дефекты в отличие от алюмощелочных не образуют центров окраски при облучении при $T > 150$ К. Именно этим и объясняется потеря способности кварца к окрашиванию после электролиза на воздухе. Явление выноса щелочных ионов при электролизе на воздухе подтверждается как спектральным и радиоактивационными анализами обработанных образцов, так и непосредственно химическим анализом вынесенного на электроды (обычно используются платиновые электроды, катализирующие процесс) вещества. По мере выноса щелочных ионов имеет место спадание силы тока, хотя при этом необходимо учитывать эффект образования объемных зарядов за счет неравновесного распределения щелочных

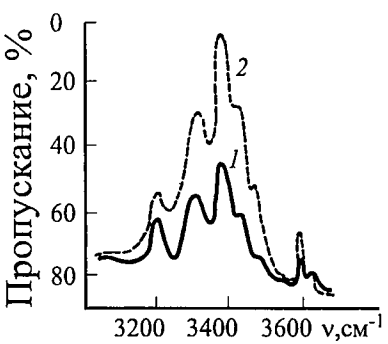


Рис. 115. ИК–спектры пропускания природного кварца:
1 — до электролиза; *2* — после электролиза на воздухе в течение 2 ч.

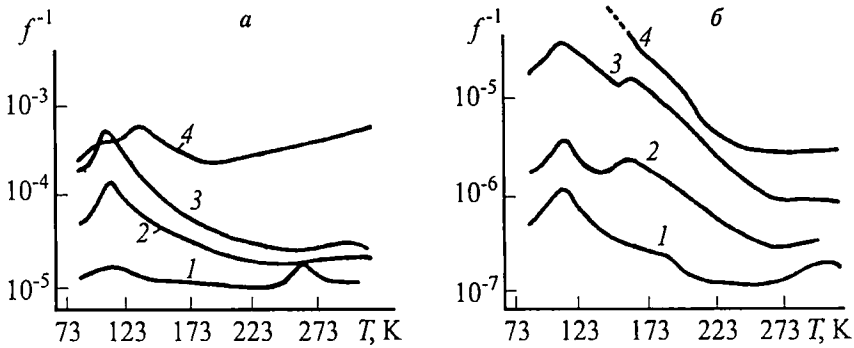


Рис. 114. Графики зависимости величины внутреннего трения от температуры в синтетическом кварце из пирамид <*c*> (*а*) и <*r*> (*б*):
1—4 — номера образцов. Представлены образцы с различными скоростями роста.

кристаллов, полученных при вертикальной завеске кристаллов. В случае же горизонтальной завески и так называемого экранированного роста эта зависимость существенно другая, поскольку такой кварц механических примесей захватывает значительно меньше, чем при вертикальной завеске, а следовательно, изменение внутреннего трения в кристалле идет главным образом за счет различной концентрации структурных примесей (Al) (см. гл. 8).

В ряде систем роста (KOH, K_2CO_3, RbOH, CsOH, NH_4F и др.) щелочные ионы отсутствуют, а следовательно, растущие кристаллы их не захватывают. В этом случае температурная зависимость добротности носит другой характер, а именно: экспоненциальный рост потерь сдвигается в высокотемпературную область. В этих же растворах, а также в натрийсодержащих системах с добавкой солей лития можно добиться значительного снижения количества структурной примеси алюминия, а следовательно, и уменьшения потерь на внутреннее трение. Так, было показано, что для пьезоэлементов, полученных из кристаллов кварца, выращенных в системе NaOH или Na_2CO_3 с добавкой солей $LiNO_3$ (в концентрации 0.1 N) и при малых скоростях роста (< 0.2—0.3 мм/сут), были получены добротности до $2—3 \cdot 10^6$ (измерения велись на 5 МГц), что соответствует лучшим природным образцам бразильского кварца. Следует отметить, что кристаллы, полученные в тех же условиях, но без введения добавок солей лития, имели добротность в 3—4 раза меньше. Рассматривая зависимость добротности от температуры роста, необходимо учитывать изменение скорости роста и все возрастающую вероятность потери морфологической устойчивости рассматриваемой пирамиды роста. В последнем случае происходит захват

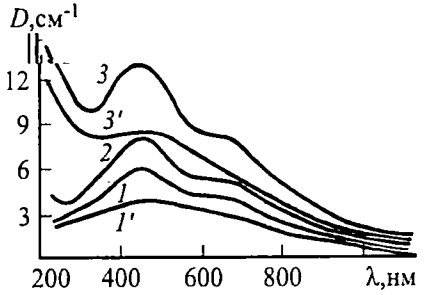


Рис. 116. Спектры оптического поглощения природного кварца в поляризованном свете:
1, *1'* — образец после электролиза в вакууме; *2* — тот же образец после γ–облучения (доза $2.58 \cdot 10^2$ Кл/кг); *3*, *3'* — исходный электролизованный образец после γ–облучения (доза $2.58 \cdot 10^2$ Кл/кг); *1*, *2*, *3* — необыкновенная волна; *1'*, *3'*— обыкновенная волна. *D* — коэффициент поглощения.

Глубина такого слоя зависит от величины внешнего электрического поля, и понижение напряжения приводит к перераспределению как электронов в прианодной части, так и щелочных катионов в прикатодной. Следствием этого является обратный ток. Окончательное равновесное состояние распределения носителей заряда устанавливается по завершении окрашивания. В этом случае даже с увеличением температуры сила тока уменьшается и имеет тенденцию слабого падения во времени. В этой стадии перенос заряда протекает главным образом по электронным дефектам в валентной полосе, а его величина определяется относительным положением уровня Ферми. Необходимо также учитывать эффект инжекции электронов с электродов. Если спектры ЭПР Al–центров в облученном (при $T \simeq 300$ K) и электролизованном в вакууме кристаллах идентичны, то спектры оптического поглощения этих образцов имеют характерные отличия (рис. 116).

Интенсивность образующейся при электролизе окраски для природного образца в пределах 930–1030 K 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 образцах, электролизованных в вакууме, практически равна исходной (точнее – незначительно возрастает). Обращает на себя внимание отсутствие поглощения в ультрафиолетовой области в электролизованных в вакууме образцах по сравнению с облученным исходным кварцем. Ранее уже отмечалось, что поглощение в ультрафиолете ($\lambda < 300$ нм) 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 частично обеспечивается удалением соответствующего числа электронов, чему способствует высокая температура процесса. Окрашивание облучением (т. е. формирование дырочных центров) сопровождается образова-

ионов в электролизованном образце.

Способность щелочных ионов диффундировать в электрическом поле широко используется в опытах по замене одного типа ионов другими за счет внесения в кристалл материала электродов (Cu, Ag, Au и др.). Во избежание попадания протонов в образец процесс необходимо проводить в вакууме (или инертной среде), а также использовать графитовую защиту электродов. Опыты по γ–облучению и реакторному воздействию на электролизованные на воздухе образцы показали, что потери способности к окрашиванию при комнатных температурах носят в этом случае необратимый характер. Однако облучение при температуре жидкого азота таких образцов приводит к появлению спектра ЭПР алюмоводородных центров.

Электролиз в вакууме (обычно используют давления $133 \cdot 10^{-5}$–$133 \cdot 10^{-7}$ Па) при температурах 600–900°С характеризуется результатами, прямо противоположными электролизу на воздухе, а именно: по мере электролиза от анода к катоду распространяется область дымчатой окраски. Как показали проведенные исследования, в этом случае образуются обычные Al–центры дымчатой окраски, спектр ЭПР которых полностью идентичен спектру ЭПР Al–центров, возникающих при радиационном воздействии. Какого–либо заметного вхождения протонов при достаточно хорошем вакууме (лучше 10^{-2} Па) не наблюдается. Изучение кинетики проводимости при электролизе в вакууме показало, что перенос зарядов носит сложный характер и может быть условно разделен на два процесса. На первом этапе до установления электрического равновесия, определяемого температурой и напряженностью приложенного поля, происходят образование объемного заряда и блокирование электродов. Большой градиент концентрации носителей заряда в прианодном красевом слое приводит к своеобразному распределению потенциала поля по образцу. При этом электрическое поле в прианодной части может достигать значения 10^5 В/см при внешнем поле – $(2–3) \cdot 10^3$ В/см. Поскольку по данным ЭПР–измерений имеет место образование дырочных O^-–центров, то нет сомнений, что носитель отрицательного заряда – термически возбужденный электрон от этого дефекта. До установления равновесия имеет место частичный вынос междуузельных заряженных ионов (как щелочных, так и Mg^{2+}, Fe^{2+}).

Оценка числа носителей заряда в прианодном слое показывает, что оно превышает на 1–2 порядка концентрацию Al–дефектов. Это означает, что имеет место удержание электронов в прианодном слое на уровнях захвата, характерных для поверхностных дефектов.

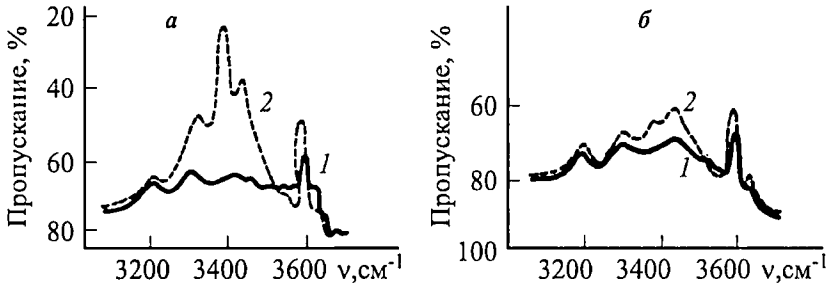


Рис. 117. ИК–спектры пропускания исходных (*1*) и термохимически обработанных (*2*) образцов, приготовленных из <*r*> (*а*) и <*c*> (*б*) пирамид роста кристалла синтетического кварца.

центров. При этом, как и следовало ожидать, при такого рода замещениях обработанные кварцы теряют способность к окрашиванию под действием γ– или рентгеновского излучений. Оказалось, что термохимическая обработка носит сложный диффузионный характер. Наряду с образованием внешней, полностью неокрашенной зоны, имеет место ослабление дымчатой окраски во внутренних зонах образцов – процесс, также существенно зависящий от температуры и времени. На основании температурной зависимости глубин очистки и ослабления окраски были рассчитаны энергии активации этих процессов, которые равны 0.7 и 0.2 эВ соответственно.

Несколько неожиданный результат был получен при термохимической обработке синтетического аметиста, для которого, в противоположность кварцу с дымчатой и цитриновой окраской, наблюдалось уменьшение интенсивности ОН–спектра. Проведенные ЭПР–измерения показали, что в таких кристаллах содержание структурного железа после термохимической обработки уменьшается примерно вдвое. По данным же количественного спектрального анализа, для обычных дымчатых кварцев концентрация примеси железа уменьшается термохимической обработкой почти на порядок.

Такое различие представляется естественным, так как в первом случае вносится структурное железо, тогда как во втором – главным образом железо интерстиционного характера. Что касается уменьшения концентрации ОН–групп при термохимической обработке аметиста, то оно объясняется тем, что протоны выполняют роль щелочных зарядов компенсаторов при изоморфных замещениях Si^{4+} на Fe^{3+}, имеющих место в аметистах. Уменьшение же числа ионов железа в кристалле влечет за собой уменьшение числа протонов–компенсаторов.

нием эквивалентного количества электронных центров, полосы поглощения которых лежат в ультрафиолете.

Наличие в спектрах электролизованных в вакууме образцов полос поглощения 450 и 620 нм, типичных и для радиационной дымчатой окраски, лишний раз свидетельствует о том, что эта последняя обязана своим происхождением чисто дырочным Al–центрам, не возмущенным щелочными ионами–компенсаторами. Как отмечалось, такое «возмущение» имеет место в радиационных цитринах (сдвиг полосы от 450 к 390 нм). Электролиз в вакууме таких цитринов приводит к их окрашиванию в дымчатый цвет, что, по–видимому, связано с распадом литиево–водородных комплексов при высокой температуре ($T > 830$ K) обработки и образованием обычных Al–центров дымчатой окраски.

Интенсивность дымчатой окраски образцов, окрашенных электролизом в вакууме, может быть повышена путем γ–облучения, хотя и не может таким образом быть доведена до уровня насыщения, характерного для радиационных центров в исходных образцах. Наблюдаемый эффект возрастания плотности окраски при γ–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 Mg^{2+}, Fe^{2+} Ca^{2+} и другими, соответствующее количество центров не будет преобразовываться в центры дымчатой окраски при электролизе. В то же время при γ–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 достигается уровень насыщения исходных образцов, можно объяснить частичной «нейтрализацией» Al–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.

Совсем иной характер носит термохимическая обработка кварца при высоких температурах ($T > 830$ K) водными растворами соляной кислоты. Проведенные исследования показали, что интенсивность OH (Al)–полос, формирующихся при термохимической обработке (рис. 117), пропорциональна интенсивности исходной дымчатой окраски, т. е. концентрации алюминиево–щелочных

Радиационные дефекты и радиационно-стимулированная диффузия щелочных ионов

Выше были рассмотрены спектры ЭПР Al– и Ge–центров, возникающие под действием ионизирующей радиации. В настоящем разделе будут приведены данные по ЭПР и оптической спектроскопии радиационных дефектов, образующихся под действием реакторного, протонного или электронного облучений. Такие центры возникают в синтетическом кварце в отличие от природных, для которых они также описаны только после воздействия соответствующими дозами указанных видов излучения. Приведенные расчеты показали, что при γ–воздействии вероятность образования точечных дефектов в кварце невелика. В случае облучения электронами пороговая энергия смещения ионов кислорода (образования вакансий) существенно зависит от степени совершенства кристаллической решетки. В случае облучения электронами с энергией 2 МэВ она составляла 50 ± 5 эВ для кварца, выращенного с малой скоростью ($\simeq 0.2–0.3$ мм/сут), и 15 ± 5 эВ — для кварца, выращенного с большой скоростью ($\simeq 1$ мм/сут). Для нейтронов эта зависимость более слабая.

Учитывая кристаллохимические особенности кварца, следовало ожидать, что набор радиационных дефектов непримесной природы сводится к следующим: вакансия кислорода, дивакансия кислородов, вакансия кремния, дивакансия кислород–кремния, междуузельный кислород, дефекты типа разорванных связей в результате смещения атомов. Дефекты типа междуузельного кремния не описывались и поэтому не обсуждаются.

Следует отметить, что некоторые из вышеперечисленных дефектов могут образовываться в небольшом количестве и в процессе роста (в частности, возникновение равновесного для данных термодинамических условий роста количества вакансий кислорода будет иметь место в любом кристалле). Однако опыт показывает, что практически все дефекты такого типа приурочены к неупорядоченным (или плохо упорядоченным) местам кристаллической решетки; в результате вариации кристаллического поля приводят к их ЭПР–ненаблюдаемости. Присутствие таких дефектов фиксируется по появлению широких полос поглощения в соответствующих областях спектра.

В табл. 20 приведены основные спектроскопические характеристики наблюдавшихся в кварце методом ЭПР центров непримесной природы, получившие в литературе название дефектов *E*–типа. Связь между полосами оптического поглощения и спектрами ЭПР дефектов определенного типа зачастую неоднозначна, поскольку

Уже в первом исследовании было замечено, что в процессе термохимической обработки, наряду с вхождением протонов в кварц и нейтрализацией центров окраски, практически не наблюдается выноса щелочных ионов из кристалла. Поскольку диффузия протонов в кристалл означает внесение соответствующего количества положительных зарядов, а зарядовая нейтральность системы не должна нарушаться, должен обязательно иметь место вынос положительных зарядов из кристалла. При этом возможно вхождение отрицательных зарядов. Однако спектрохимический анализ и ИК–спектры показали отсутствие хлора и гидроксила (единственно возможных в данном случае анионов). Приведенные экспериментальные факты позволяют предположить, что баланс заряда в основном осуществляется за счет выноса примесных катионов железа.

Можно полагать, что полностью обесцвеченная зона соответствует тем участкам кристалла, в которых ионный обмен полностью завершился (необходимо иметь в виду, что для компенсации трех вошедших протонов достаточно выноса одного иона железа Fe^{3+}), тогда как ослабление окраски во внутренней зоне, по–видимому, связано с ионообменными процессами Me^{1+} (Na^{1+}, Li^{1+}) $\rightarrow H^{1+}$, аналогичными тем, которые происходят при кислотной обработке цеолитов. В рамках рассматриваемой модели энергия 0.7 эВ описывает процесс выноса железа, тогда как 0.2 эВ соответствует упомянутому частичному выщелачиванию кристалла.

Таким образом, по конечному результату процесс термической обработки близок к электролизу на воздухе, но, в отличие от последнего, вынос щелочных ионов–компенсаторов при этом не наблюдается. В этом отношении процесс термохимической обработки ближе к электролизу в вакууме. Различия в поведении кристаллов, которые очищены от щелочных ионов, и кристаллов, в которых эти ионы, несмотря на ту или иную обработку, сохранены, особенно наглядно видны по результатам реакторного облучения. Если образцы, подвергшиеся термохимической обработке или электролизу в вакууме, после реакторного облучения дозой $\simeq 1 \cdot 10^{18}$ нейтрон/см^2 восстанавливают способность обесцвечивания при нагревании или окрашиваются при γ–облучении, то образцы после электролиза на воздухе эти свойства не восстанавливают. Этот факт лишний раз свидетельствует о важной роли щелочных ионов как компенсаторов исходных дырочных центров, так и электрон–захватывающих дефектов, образующихся при облучении.

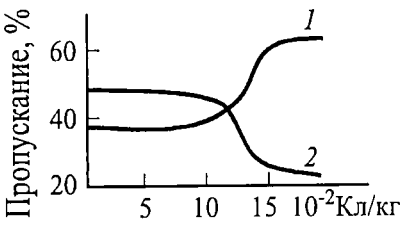


Рис. 119. Изменение интенсивности полос поглощения 3385 (*1*) и 3590 $см^{-1}$ (*2*) от дозы γ–облучения для синтетического кварца.

полоса 3590 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям ОН–групп в кремнекислородных тетраэдрах с частично разорванными связями (ОН Si–дефекты).

На рис. 118 представлены ИК–спектры такого синтетического кварца до и после γ–облучения. Видно, что влияние облучения сводится к перераспределению в спектре интенсивностей ОН–полос различного типа: убыванию ОН (Al/Li) – и ОН (Si) и возрастанию ОН (Al)–полосы. В случае синтетического кварца следует предположить, что невозмущенная ОН (Si)–полоса расположена в той области, что и ОН (Al)–полоса (при 3385 $см^{-1}$). Особенности поведения ИК–спектров могут быть объяснены перераспределением электронов и миграцией щелочных ионов в процессе облучения. Кинетика перераспределения интенсивностей полос для случая синтетического кварца (по изменению пропускания для полос 3385 и 3590 $см^{-1}$) показана на рис. 119.

Следует отметить, что для природного кварца эта зависимость носит аналогичный характер, но со сдвигом насыщения в сторону больших доз ($2.58 \cdot 10^4$ Кл/кг).

Эти данные показывают, что воздействие ионизирующей радиации приводит к радиационно–стимулированной диффузии примесных щелочных ионов в кристаллах кварца. Такая миграция обусловлена тем, что щелочные ионы–компенсаторы расположены вблизи $[AlO_4^{5+}]$–комплексов, теряющих при облучении электроны. В результате в местах локализации таких комплексов образуются области положительного заряда и электронные центры в других местах решетки. Поскольку кулоновские силы с расстоянием убывают очень медленно, то потеря заряда в какой–либо точке кристаллической решетки вызывает миграцию подвижных ионов—носителей заряда. Этому в значительной степени способствует открытый характер структуры кварца, содержащей структурные пустоты, соединенные каналами диаметром до 0.2 нм. Что же касается протонов, то, поскольку энергия их связи с кислородами дефектных (алюминиевых) тетраэдров много больше, чем для щелочных ионов, радиационно–стимулированная диффузия протонов в квар-

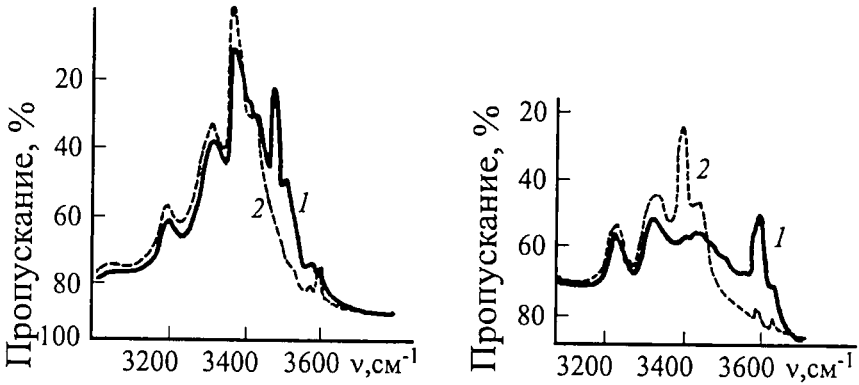


Рис. 118. ИК–спектры пропускания природного (*а*) и синтетического (*б*) кварца до (*1*) и после (2) γ–облучения (доза $13 \cdot 10^3$ Кл/кг).

многие работы по изучению оптического поглощения проводились без ЭПР–измерений или ЭПР–исследования – без оптических измерений.

Как спектр ЭПР, так и особенности спектра оптического поглощения существенно меняются в зависимости от интегральной дозы облучения. С ростом дозы на первом этапе (до $\simeq 10^{17}$ частиц/см^2) происходит возрастание числа центров типа кислородных вакансий, в дальнейшем увеличиваются концентрации более сложных центров типа дивакансий кислород–кремний и междуузельного кислорода, появление которых связано фактически с разрушением кремнекислородных тетраэдров. Структурные особенности кварца, подвергшегося воздействию больших нейтронов, хорошо изучены. Оказалось, что в определенном интервале интегральных доз структура облученного кварца приобретает определенное сходство со структурой высокотемпературного β–кварца, что обусловлено закономерным смещением ионов кислорода в процессе облучения. Это сходство начинает уменьшаться при дозах $> 7 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см^2, поскольку при таких интегральных дозах становится заметным процесс аморфизации кварца. Характерные изменения происходят со спектрами оптического поглощения синтетического кварца в ИК–области (3000–3700 см$^{-1}$) в результате реакторного облучения.

Поскольку примесь водорода в кварце имеет кислотное происхождение, кристаллы искусственного кварца, синтезируемые в существенно щелочных системах, как правило, бедны ОН–дефектами. Исключение составляют кристаллы, полученные при повышенных пересыщениях и обогащенные неструктурной примесью. Поэтому можно предполагать, что характерная для таких кристаллов

УДК 548.53+548.57

Глава 11
ПОСЛЕРОСТОВОЕ ОБОГАЩЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Б. А. Дороговин, А. Б. Дубовский, С. В. Колодиева, О. М. Орлов

Процессы твердотельной электролитической диффузии в кварце, рассмотренные в главе 10 (электролиз в воздушной среде и в вакууме, термохимические превращения, радиационно стимулированная диффузия щелочных ионов), используются в практике получения кристаллов кварца с заданными свойствами. Наиболее важным практическим применением является высокотемпературный электролиз кварца на воздухе, в результате которого происходит частичный вынос из объема кристалла примесных щелочных ионов и их замена ионами водорода. Такая замена приводит к существенному повышению добротности и радиационной устойчивости кварца. Этот эффект уже давно используется в пьезоэлектронной промышленности при изготовлении кварцевых резонаторов с повышенными требованиями к стабильности характеристик в условиях внешних воздействий.

В последние годы было обнаружено, что электролиз, помимо известных эффектов, уменьшает и плотность каналов травления в кварце. Это наблюдение сделало актуальным использование электротермической обработки кварца для послеростового обогащения, а именно для повышения устойчивости пьезокварцевого материала к селективному химическому травлению. Известно, что для создания резонаторов нового поколения техники связи (частотный диапазон выше 100 МГц на основной моде колебаний) необходимы кварцевые пьезоэлементы толщиной до единиц мкм и менее. Поскольку при изготовлении таких пьезоэлементов используются технологии глубокого химического и ионно-плазменного травления, то основным критерием отбора стартового пьезоматериала для высокочастотных резонаторов является как можно более низкая плотность латентных каналов травления. Этому критерию отвечают некоторые сорта оптического кварца с концентрацией ростовых дислокаций менее 100/см^2 и, соответственно, с низкой плотностью каналов травления.

Из-за технологических сложностей выращивания и очень высокой цены на малодислокационный кварц все более широкое применение для снижения плотности каналов травления в кварце находит использование послеростовой электротермической обработки, по принятой терминологии — электроочистка (sweeping). Эффек-

це практически отсутствует. В этом случае при облучении происходит рекомбинация непрерывно генерируемых стационарных «дырок» с выбитыми электронами, а центры дымчатой окраски на алюминиево–водородных дефектах не образуются. Именно этим, как выше отмечалось, объясняется образование не окрашивающегося облучением кварца при термохимической обработке или электролизе на воздухе, когда алюмощелочные центры преобразуются в алюмоводородные.

В случае γ–облучения дозами $>2.58 \cdot 10^3$ Кл/кг в кристаллах кварца с примесью германия происходит перезахват электронов на дефектах непримесного характера (линии ЭПР, соответствующие Ge–центрам, исчезают практически полностью). Этот процесс обусловлен тем, что уровни дефектов непримесного характера имеют большую глубину, чем уровни захвата Ge–центров (данные о положении максимумов полос оптического поглощения приведены выше). Очевидно, процесс перезахвата электронов сопровождается перераспределением щелочных ионов, а именно их диффузией от мелких электронных ловушек и к более глубоким.

кой интенсивности (γ–облучению). Это приводит к повышенной хрупкости и двойникованию материала секций при механической обработке, а также к недостаточной стабильности во времени и температурному гистерезису основных характеристик пьезоэлементов, изготовленных из этих секций. Мы убедились в этом в результате целевых экспериментов, при выполнении которых были продублированы вышеназванные технологические приемы, в частности двойное спецвоздействие после процедуры электроочистки. При этом измерения добротности и резонансной частоты пьезоэлементов, испытавших спецвоздействие, проводились дважды: сразу после спецвоздействия и через год после такового. В обоих случаях результаты сравнивали с полученными на пьезоэлементах, не подвергавшихся спецвоздействию. Результаты сравнительных испытаний совпадают в пределах погрешности эксперимента при проведении измерений непосредственно после спецвоздействия и существенно различаются спустя год и более. Разница в значениях параметров возрастает с увеличением длительности временного интервала между первым и последующими измерениями. Это подтверждает известную закономерность формирования радиоэлектретного состояния в кристаллах кварца при воздействии спецфактора [173]. Электретное состояние характеризуется набором времен релаксации τ. При этом период долговременного компонента релаксации (год и более) неодинаков для различных кристаллов и определяется совокупностью конкретных типов дефектов.

Релаксационная динамика изменения свойств в подвергнутых радиационному воздействию кристаллах убедительно подтверждается диэлектрическими измерениями. Из рис. 120 видно, что в результате термического отжига при 530°С (такая температура может достигаться в технологическом цикле изготовления резонаторов) пластины *yxl*/+35° переходят из возбужденного радиоэлектретного состояния с энергией активации $E = 1.80$ эВ в термодинамически стабильное состояние ($E = 1.04$ эВ). Релаксационные кривые $\operatorname{tg}\delta\ (T, f)$ при этом смещаются к более низким температурам, при которых диэлектрическая релаксация имеет место для кварца, не подвергавшегося внешним воздействиям.

Таким образом, стабильность свойств электроочищенных кварцевых секций, достигаемая радиационной закалкой, ограничена временем жизни радиоэлектретного состояния кварца. Это необходимо учитывать при использовании кварцевых секций с такой послеростовой обработкой в аппаратуре с жесткими требованиями к долговременной стабильности частотных характеристик, например в эталонах времени, технике опорной генерации и т. п.

тивность снижения плотности каналов травления неодинакова для различных технологий электроочистки. В настоящей главе рассматриваются вопросы, связанные с электроочисткой как технологией послеростового обогащения кварца.

Решение проблемы послеростового обогащения кварца в России и за рубежом

За рубежом электроочищенный кварц производят такие крупные фирмы Motorola Quartz Operations, Hewlett Packard Company, Sawyer Research Products (SAPR), Crystal System (филиал фирмы SAPR). Для электроочистки используется кварц высших сортов как синтетический, так и природный — в зависимости от конкретного применения конечной продукции. Электроочищенный пьезокварц поставляется потребителю в виде X и X' секций, т. е. выпиленных из кристалла кварца брусков заданных размеров с механически обработанными и кристаллографически ориентированными поверхностями. Начало производства кварцевых электроочищенных секций за рубежом, в частности фирмой SAPR, являющейся одним из крупнейших поставщиков этого вида кварцевой продукции, относится к 60-м годам нынешнего столетия [171].

В нашей стране производство электроочищенных кварцевых секций начато в 1981 году Южно-уральским заводом «Кристалл». Этот завод выпускает электроочищенные секции только из синтетического кварца в соответствии с Техническими условиями «Секции кварцевые ориентированные и специально обработанные» [172].

Анализ показывает, что варианты технологий электроочистки, используемые фирмами SAPR, «Кристалл» и др. (далее — известные технологии), несколько различаются по технологическим режимам. Тем не менее, все известные технологии решают, в той или иной степени, поставленные при их разработке задачи: повышение добротности и радиационной устойчивости кварца и — соответственно — изготавливаемых из него изделий. Что касается получения кварцевого сырья с низкой плотностью каналов травления, то известные технологии нуждаются в корректировке и совершенствовании. Прежде всего, это относится к недостаточно надежному электрическому контакту между кристаллом и накладными электродами, которые применяются в известных технологиях без нанесения токопроводящей контактной пленки на z-поверхности X-секций.

В некоторых случаях кварцевые секции после электроочистки подвергают дополнительному воздействию внешнего фактора высо-

детально анализируется процесс твердотельной электролитической диффузии, результатом которого и является электроочистка, обсуждаются различного рода нежелательные явления, неизбежно возникающие при указанных в спецификациях режимах электроочистки и снижающие её эффективность за счет подавления диффузии водорода, сравнивается эффективность очистки при различных типах электродов и т. п.

Изучение электрических свойств диэлектрических кристаллов, в том числе кристаллов пьезокварца, во ВНИИСИМСе позволило получить непротиворечивое физическое толкование процесса электродиффузии в кварце.

Принято считать (и это — заблуждение), что стабильность характеристик кварцевой аппаратуры и, прежде всего, резонаторов, изготовленных из кварца, подвергнутого высокотемпературному электрополевому воздействию, является результатом устойчивого эффекта, состоящего в необратимом удалении щелочных ионов из объема кристалла. Такое упрощенное понимание объясняется недостатком систематизированных данных об изменении со временем характеристик пьезоэлементов, изготовленных из «электроочищенного» кварца.

Ниже приводятся экспериментальные данные по старению кристаллических элементов из «электроочищенного» кварца и предложена физическая интерпретация полученных результатов. *X*–секции выпиливались из блокового синтетического кварца высокого качества (сорт В по МС 49 МЭК 758). Электроочистка секций проводилась в типовом режиме: 530°С, 1.5 кВ/см; продолжительность процедуры очистки контролировалась по временным зависимостям тока $I(t)$, как это было предложено Вигом и Гвалтиери [178]. Высокотемпературный этап электроочистки прекращался, если изменение тока в течение часа не превышало 3 %.

Из двух «электроочищенных» секций были изготовлены кристаллические элементы плоско–выпуклой геометрии диаметром 14 мм для прецизионных термостатированных резонаторов на частоту 5 МГц (5–я мода колебаний). Две контрольные секции использовались для исследования термодеполяризации в режиме короткого замыкания и коэффициента ИК–экстинкции. Добротность измеряли по декременту затухания. Температурно–частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости снимали прецизионным мостовым методом.

Из табл. 28, в которой представлены типичные результаты влияния электроочистки на основные характеристики резонаторов: добротность и частоту, видно, что электроочистка заметно повышает добротность резонаторов, снижает относительное изменение час-

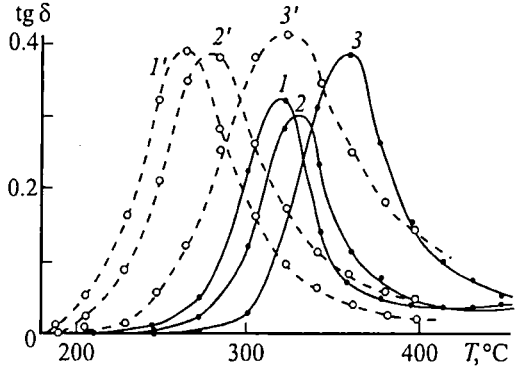


Рис. 120. Влияние термического отжига на релаксационные кривые tg δ (T):
● — после γ-облучения; ○ — после термического отжига облученных образцов; *1*, *1'* — 0.5 кГц; *2*, *2'* — 1 кГц; *3*, *3'* — 5 кГц.

Электроочищенные кварцевые секции используются как правило для изготовления резонаторов типа BVA и QAS (модульные системы OSXO и TCXO), работающих на обертонах (в основном 3-й и 5-й). Производство резонаторов на основные частоты диапазона десятки—сотни МГц и выше сопряжено с трудностями. Трудности обусловлены неудовлетворительным качеством исходного кварцевого сырья и недостаточной эффективностью процесса электрочистки, в частности неполной очисткой материала кварцевых секций от примесей. Дело в том, что в большинстве случаев электроочищенные по известным технологиям кварцевые секции выпускаются в настоящее время в соответствии со спецификацией 60-х годов, когда ещё отсутствовало требование химической устойчивости кварца. Поэтому в то время не стояла задача отработки технологических режимов электроочистки, исключающих образование сквозных каналов при химическом травлении кварцевого материала. Потребность в ВЧ и СВЧ резонаторах и — соответственно — в пьезоэлектрическом материале для их изготовления возникла в 80—90-е годы, когда традиционные методы полупроводниковой электроники (фотолитография, групповые методы химического травления) начали использовать в пьезотехнике с целью миниатюризации резонаторов.

Физика процессов в кварце при электроочистке

Судя по публикациям [174—177], за рубежом идет интенсивный поиск технологических приемов и способов улучшения качественных характеристик электрочищенных кварцевых секций. При этом пришло понимание необходимости исследовательского подхода к важному прикладному аспекту явления электропереноса в кварце — электроочистке кварца от примесей. В работах [174—177]

Как отмечалось выше, высокотемпературный этап электроочистки прекращался по критерию Вига–Гвалтиери. Тем не менее, долговременное старение кристаллических элементов имело место. Это свидетельствует о том, что постоянство значений тока электроочистки не означает законченности процесса удаления из очищаемого объема щелочных ионов, ответственных за временную и радиационно стимулированную нестабильность характеристик резонаторов. Причиной наблюдаемого уменьшения тока в кварце под действием электрического поля при высокой температуре является формирование макроскопической поляризации. Поляризация возникает за счет модификации точечных дефектов при замене щелочных ионов ионами водорода в алюмо–щелочных центрах и образующегося в этом случае пространственного заряда в прикатодной зоне в результате электродиффузии щелочных ионов от анода к катоду.

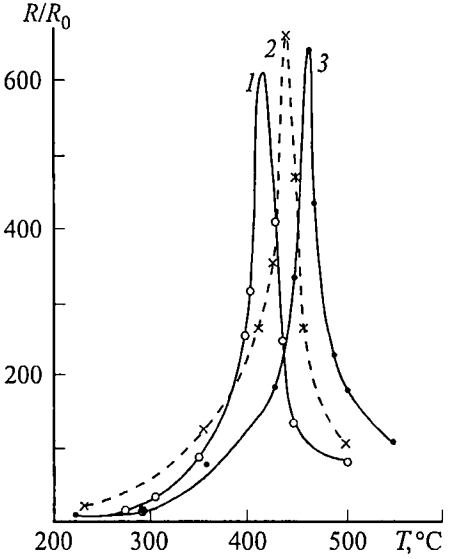


Рис. 121. Зависимость электрического сопротивления от температуры.
E (В/см): *1* — 1320; *2* — 380; *3* — 40.

На рис. 121 показано необычное поведение электрического сопротивления кварца при различных температурах. Зависимость $R/R_0(T)$ демонстрирует наличие экстремума при температуре, соответствующей наиболее активному процессу поляризации. Для каждой температуры R и R_0 соответствуют начальному и конечному значениям тока очистки. Наличие экстремума может быть принято за эмпирический критерий прогноза эффективности электроочистки. Для различных сортов кварца установлена неодинаковость прогнозного критерия. Использование установленного критерия при постановке циклов электроочистки подтверждает его эффективность.

Итак, постоянство величины тока в кварце при продолжительном воздействии электрического поля значительной напряженности при высоких температурах означает завершение процесса релак-

Таблица 28
Сравнительные данные по временному и радиационно стимулированному изменению резонаторов, изготовленных из электроочищенного и не подвергавшегося электроочистке кварца

Характеристика резонаторов	Добротность (Q, $\cdot 10^6$)			Относительный уход частоты ($\Delta f/f_0$, $\cdot 10^{-8}$)		
	непосредственно после изготовления (облуч.)	через 6 месяцев	через 2.5 года	непосредственно после изготовления (облуч.)	через 6 месяцев	через 2.5 года
Резонаторы из неэлектроочищенного стержня синтетического кварца						
необлученные	2.25	2.20	2.27	0	+30.0	+137.0
после облучения ($\gamma = 10^5$ Р)	1.80	2.20	2.28	+68.5	+23.0	+6.0
Резонаторы из электроочищенного стержня синтетического кварца						
необлученные	2.38	2.32	2.04	+1.2	+3.8	+6.9
после облучения ($\gamma = 10^5$ Р)	2.40	2.35	2.35	+1.0	+1.8	+9.0
Резонаторы из электроочищенных пластин						
необлученные	2.51	2.55	2.50	+0.5	+0.8	+1.5
после облучения ($\gamma = 10^5$ Р)	2.50	2.48	2.58	+0.6	+0.5	+1.2

Примечание. Кристаллы, из которых изготавливали стержни и заготовки, были выращены на горизонтальных затравках с экраном.

тоты во времени (долговременное старение) и радиационно стимулированный уход частоты. Однако, если в случае электроочистки кварцевых пластин этот эффект сохраняется в течение длительного времени, то характеристики резонаторов из электроочищенных секций существенно изменяются с течением времени: добротность за 2.5 года снижается примерно на 10 %, значение $\Delta f/f$ увеличивается более чем в 5 раз. Снижается и устойчивость характеристик к воздействию γ–излучения. Наблюдаемое старение кристаллических элементов из «электроочищенных» секций тем более значительно, чем ниже величина добротности до электроочистки. Таким образом, величина долговременного старения зависит и от стартового качества электроочищаемого сырья, и от условий электроочистки.

2). Достигаемая за счет электроочистки пострадиационная устойчивость добротности и частоты для всех технологий одинакова в пределах погрешности измерений в течение первых 6—7 месяцев после воздействия радиации; в дальнейшем величина временного старения Q и $\Delta f/f$ минимальна для резонаторов, изготовленных из кварцевых секций, электроочищенных по технологии ВНИИСИМСа.

3). Электроочистка кварцевых секций по технологии ВНИИСИМСа обеспечивает намного более значительное уменьшение плотности каналов травления, чем при использовании известных технологий.

Существенное снижение плотности каналов травления являлось главной и наиболее трудной задачей при совершенствовании технологии электроочистки.

Эта задача включала, кроме подбора режимных параметров, исследование влияния материала и способа создания токопроводящего контакта на эффективность процесса ионно-обменной диффузии. Сопоставлялись результаты по ионно-обменной электродиффузии с использованием Pt, Ag и Au электродов в части оценки эффективности уменьшения плотности каналов травления. Электроды Ag и Au наносили испарением в вакууме, Pt — методом катодного распыления. Установлено, что во всех трех случаях имеет место удаление щелочных ионов из алюмо-щелочных дефект-центров. Однако ионы Ag и Au диффундируют в пластины кварца при температурах их термической активации, заменяя щелочные примесные ионы, в то время как крупный многозарядный ион Pt не может проникнуть в кварц. При использовании Pt электродов происходит интенсивная замена щелочных ионов на ионы водорода, индифферентные к воздействию кислотных травителей. Поэтому обменная диффузия $H^+ \rightarrow R^+$ ($R = Na$, Li, K) приводит к необратимому уменьшению плотности каналов травления (ПКТ) в кварце. В результате электроочистка кварца с платиновыми электродами, нанесенными методом катодного распыления Pt, наиболее эффективна и позволяет получать кварц, устойчивый к селективному травлению. Лучший из достигнутых с Pt электродами результатов — $0.5/см^2$ при значениях плотности каналов травления до электроочистки $150—200/см^2$. В случае Ag и Au электродов нулевая плотность каналов травления, достигнутая при электроочистке и подтвержденная прямыми измерениями после травления в HF, сохраняется лишь до воздействия азотной, серной и других кислот, не содержащих фтористого компонента. После такого воздействия повторное травление кварцевых пластин в HF средах вновь проявляет каналы травления, концентрация кото-

сационной поляризации, превращающей кварц в стабильный термоэлектрет.

Время жизни термоэлектретного состояния, формирующегося в кварце в процессе «электроочистки», проводимой при обычно используемых $T-V-t$ условиях, определяется величинами порядка 10^8 с при комнатной температуре (около 3 лет). В течение этого периода кварц будет медленно релаксировать к первоначальному (неполяризованному) состоянию, т. е. будет происходить возврат к физическим свойствам, присущим неполяризованному образцу. Этот релаксационный процесс проявляется в том, что добротность и частота резонатора приближаются к первоначальным значениям, т. е. наблюдается хорошо известное явление долговременного старения.

Таким образом, для обеспечения долговременной стабильности прецизионных кварцевых резонаторов необходимо проводить электроочистку кварца в условиях переноса заряда, исключающих процессы релаксационной поляризации, в особенности те, которые приводят к термоэлектретному состоянию кварца с большими τ. Выбор таких условий достаточно сложен и требует учета многих факторов — таких как тип электродов, надежность электрического контакта электродов с поверхностью кварца, исключение химических реакций, подавляющих диффузию водорода на границе кварц—электрод, корреляция параметров $T-V-t$ и т. д.

Избежать неконтролируемой нестабильности характеристик резонаторов, изготовленных из электроочищенных кварцевых секций, можно, используя количественные оценки времени жизни термоэлектретного состояния и, соответственно, продолжительности периода, в течение которого изменение резонаторных характеристик не превысит нормы. Полученная из таких оценок информация крайне важна при разработке технологии изготовления резонаторов, особенно на стадии определения метода и режима (температура, время) металлизации пьезоэлементов и герметизации корпусов.

Разработка усовершенствованной технологии электроочистки кварцевых секций

Результаты проведенных сравнительных испытаний пьезоэлементов из электроочищенных X–секций кварца, показали следующее.

1). Различия в степени изменения (повышения) добротности прецизионных резонаторов, изготовленных из X–секций, подвергнутых электроочистке по известным технологиям и по технологии ВНИИСИМСа, не превышают погрешности измерений.

УДК 548.5

Глава 12
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ ЦИНКИТА. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Е. В. Кортунова, В. И. Лютин

Введение. Применение и свойства цинкита

Кристаллы цинкита обладают рядом уникальных свойств. Высокие значения коэффициента электромеханической связи, полупроводниковые, люминесцентные свойства, фоточувствительность, радиационная стойкость делают этот материал весьма перспективным для применения в качестве нелинейных акустоэлектронных устройств, акустоэлектрических преобразователей, способных работать в условиях радиационного воздействия и высоких температур. Следует отметить, что упругие, диэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические характеристики кристаллов отличаются повышенной стабильностью в интервале температур 300—700°С.

Монокристаллы ZnO в силу своих специфических свойств могут использоваться в различной датчиковой аппаратуре при контроле механических величин, например, напряженного состояния механических конструкций, в дефектоскопии и виброметрии в широком диапазоне температур, в частности, при измерении переменных и квазистатических давлений, разного рода виброускорений.

Кристаллы окиси цинка относятся к классу $A_{II}B_{VI}$, не имеющему центра симметрии и обладающему полярной осью, в связи с чем представители этого класса часто обладают пьезоэлектрическими свойствами. ZnO кристаллизуется в структуре $6mm$ вюрцита, имеющей одну полярную винтовую ось шестого порядка и проходящие через нее плоскости симметрии m и c. Структуру вюрцита можно представить в виде гексагональной призмы, составленной из 6 тригональных призм. Ионы Zn располагаются в вершинах гексагональной призмы, в центрах ее базисных граней и в центрах трех тригональных призм, ионы кислорода в тех же тригональных призмах и на всех вертикальных ребрах гексагональной призмы [179]. Ось 6_3 проходит через центры тригональной призмы, плоскость m через большую диагональ, а c через малую диагональ примитивной элементарной ячейки.

На рис. 122 представлена структура ZnO. Плотнейшая гексагональная упаковка составлена атомами кислорода, атомы цинка расположены в центрах тетраэдрических пустот, заполняя половину

Таблица 29

Электроды при очистке	ПКТ после электроочистки ($см^{-2}$)	
	до воздействия «царской водки»	после воздействия «царской водки»
Pt	0	0
Ag	0	7
Au	0	9

рых возрастает при увеличении времени пребывания пластин в кислоте без фтористого компонента. Табл. 29 иллюстрирует сказанное.

Для проверки устойчивости электроочищенных по усовершенствованной технологии *X*-секций к химическому травлению были выбраны пять видов пьезокварца ВНИИСИМСа: оптический кварц (1), кварц, выращенный на <*x*> затравках – не подвергавшийся послеростовым обработкам (2); тот же кварц электроочищенный (3); блоковый без обработки (4) и блоковый электроочищенный по разработанной технологии (5).

Проверка проводилась специалистами соответствующего профиля АООТ «Фонон». Эта многоплановая работа на сегодняшний день не закончена в части выводов по частотному диапазону 200 МГц –1.5 ГГц. Результаты, полученные на пьезоэлементах сложной геометрии для резонаторов 40–150 МГц показали следующую закономерность изменения устойчивости к химическому травлению (в порядке уменьшения): $3 \rightarrow 5 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$. Это согласуется с выводами зарубежных разработчиков ВЧ резонаторов на обратных мезаструктурах о необходимости использовать для изготовления таких резонаторов только электроочищенный пьезокварц.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют об эффективности использования разработанной во ВНИИСИМСе технологии послеростовой электроочистки кристаллов кварца для получения пьезоматериала, устойчивого к воздействию агрессивных химических сред и, следовательно, пригодного для изготовления ВЧ и СВЧ резонаторов по современным технологиям глубокого химического и ионно-плазменного травления.

Некоторые характеристики ZnO

Физическая характеристика	Единица измерения	Значение
1. Молекулярный вес	а. е. м.	81.38
2. Плотность чистого реактива	г/см^3	5.606
природных кристаллов		5.64—5.68
выращенных кристаллов		$5.642 \pm 12 \cdot 10^{-3}$
3. Твердость по Кнуту для плоскости $(10\bar{1}0)$	кг/мм^2	170
(0001)		274
по Моосу		4
4. Температура фазовых переходов	°С	1870
5. Температура плавления	°С	1975
6. Молярная теплоемкость в нормальном состоянии	кал/град·моль	9.62
7. Стандартная свободная энергия образования ΔF	ккал/моль	76.05
8. Стандартная теплота образования ΔH	ккал/моль	83.17
9. Энтропия в нормальном состоянии	ккал/град·моль	10.5
10. Коэффициент линейного расширения при 40°С		
а) параллельно оси c		$316 \cdot 10^{-8}$
б) перпендикулярно оси c		$539 \cdot 10^{-8}$
11. Показатель преломления для длины волны 0.5 мкм		
для обыкновенного луча n_o		2.051
для необыкновенного луча n_e		2.0681
12. Пропускание	мкм	6.0—9.5
13. Ширина запрещенной зоны E_g	эВ	3.436
14. Блеск кристаллов от алмазного до металлического		
Цвет химически чистого ZnO бесцветный или желтоватый в случае нарушения стехиометрии		
15. Коэффициент электромеханической связи κ_{33}		0.408
κ_{15}		0.199—0.32
16. Пьезоэлектрическая постоянная l_{15}	Кл/м^2	0.37—0.59
17. Механический импеданс		$16.73 \cdot 10^{-6}$

кристаллов ZnO получены различными модификациями методов выращивания из раствора в расплаве, газотранспортными реакциями, в гидротермальных растворах.

При выращивании ZnO из раствора в расплаве лучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве раствора бифторида свинца, который медленно охлаждался в интервале температур 1150—800°С. В расплаве при этом образуются тонкие

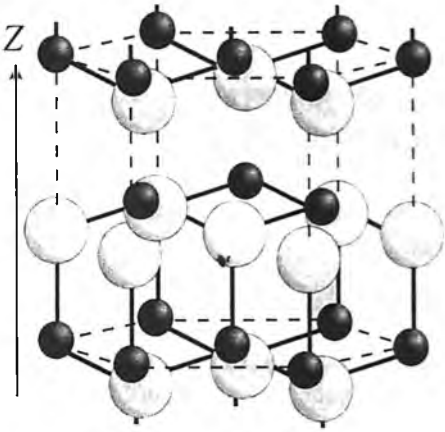


Рис. 122. Структура ZnO.
Атомы Zn — черные шарики, O — светлые.

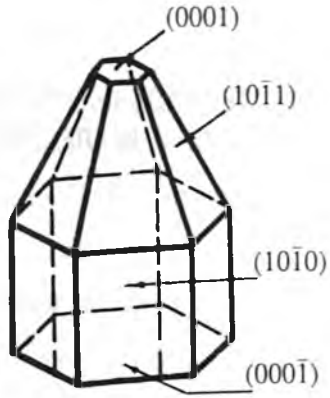


Рис. 123. Схема огранки монокристалла ZnO:
(0001) — положительный моноэдр,
(000$\bar{1}$) — отрицательный моноэдр,
(10$\bar{1}$0) — гексагональная призма,
(10$\bar{1}$1) — гексагональная пирамида.

из них. Расстояния между атомами цинка и кислорода 1.992 Å вдоль оси c и 1.973 Å в трех других направлениях.

Размеры элементарной ячейки составляют: $a = 3.250$ Å, $c = 5.206$ Å, $c/a = 1.602$. Химическая связь ZnO имеет частично ковалентный, частично ионный характер, процент ионности связи 63.

Кристаллы окиси цинка встречаются в природных условиях в виде вкрапленных зерен и сплошных масс оранжево–желтого или темно–красного цвета в кальцитовых жилах контактово–метасоматических месторождений в ассоциации с виллемитом и франклинитом. Кристаллы мелкие, трещиноватые, очень редки и встречаются только в более поздних кальцитовых жилах.

Монокристаллы окиси цинка в зависимости от условий и метода выращивания имеют изометрический, пластинчатый или игольчатый габитус. На рис. 123 схематически изображен монокристалл ZnO с наиболее часто встречающимися гранями. Совершенная спайность наблюдается по плоскостям гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$.

Наиболее полную сводку физических констант цинкита можно найти в [180, 181].

Обзор методов выращивания ZnO

Достаточно подробно методы получения окиси цинка изложены в [180, 182]. Наиболее значимые результаты по выращиванию моно-

мальный метод. В основе метода лежит кристаллизация вещества из перегретых водных растворов при повышенных температурах и давлениях. Растворимость окиси цинка в чистой воде 0.00016 г на 100 г воды, она растворяется в кислотах с образованием соответствующих солей, в щелочах, образуя цинкаты, и в водных растворах NH_4OH и солей аммония.

О первых попытках гидротермального синтеза кристаллов окиси цинка сообщил Walker, который вырастил мелкие кристаллики ZnO размером до 1.5 мм [188]. Из его работы следовала принципиальная возможность получения в гидротермальных условиях крупных кристаллов окиси цинка.

В 60-х годах появилась серия работ Лодиза и Калба с соавторами [189—191], которые на основании диаграмм фазовых равновесий [192], учитывая, что ZnO является амфотерным окислом, предположили, что водные растворы NaOH подходят для растворения окиси цинка при температурах 200—400°С, причем растворимость ZnO с увеличением температуры возрастает. Выращенные на растворе-расплавных пластинчатых затравках кристаллы были дефектны из-за содержания большого количества трещин. Наибольшая скорость роста отмечалась для грани (0001), которая вдвое превышала скорость роста грани $(10\bar{1}0)$. Особо подчеркивалось, что в указанных условиях синтеза грань положительного моноэдра является нестабильной. Зависимость скорости роста от температуры синтеза, перепада температур, концентрации NaOH и коэффициента заполнения автоклава качественно носит тот же характер, что и для кварца [189]. Учитывая, что трещиноватость, спонтанное зародышеобразование и низкие скорости роста являлись проблемой для выращивания цинкита, в [193] была изучена растворимость ZnO в зависимости от температуры, концентрации растворителя и давления для растворов NaOH и KOH. Найдено, что растворимость не зависит от давления и линейно возрастает с температурой и концентрацией растворителя (рис. 124). Характер зависимости растворимости от основных параметров выращивания указывает на то, что выращивание кристаллов ZnO можно проводить в широком интервале температур, пересыщений и концентраций NaOH и KOH при довольно низких значениях давления.

Так как для получения приемлемой растворимости ZnO требуются более высокие концентрации щелочи, проблемы диффузии для цинкита являются более существенными, чем для кварца. Растворимость окиси цинка в растворах гидроокиси натрия выше, чем в KOH, но качество кристаллов, выращенных в калиевых средах, значительно лучше, что обусловлено, по-видимому, большей ско-

пластинчатые кристаллы цинкита размером 10×10×1 мм с хорошо развитыми гранями моноэдров [183]. Такие пластинки в дальнейшем использовались в качестве затравок для последующего разращивания. Однако расплав PbF_2 обладает высокой летучестью и токсичностью, а извлечение тонких пластинок из застывшего расплава сопряжено с большими трудностями, что делало необходимым извлечение кристаллов из горячего жидкого расплава.

Различные исследователи делали неоднократные попытки модификации метода: программированное охлаждение расплава, выращивание кристаллов ZnO на затравках методом температурного градиента, использование добавок буры и тетрабората натрия, замена платиновых тиглей на стаканы из прессованного и отожженного реактива окиси цинка [184], использование в качестве растворов фосфатов и ванадатов [185]. Игольчатые кристаллы ZnO были получены в дегидратированном расплаве KOH при температуре 480°C [186].

Однако во всех этих видоизменениях метода выращенные кристаллы были малы по размеру и содержали большое количество дефектов (включения расплава, двойники), обладали блочным строением и нестехиометрией. По указанным причинам в настоящее время этот метод практически не используется.

Методы получения окиси цинка из газовой фазы очень разнообразны и описаны многими авторами. Они включают в себя испарение, перенос и окисление Zn. Перенос Zn может осуществляться транспортирующими агентами N_2, H_2, O_2, H_2O, Cl_2, Br_2 в зону кристаллизации с последующим окислением. В качестве исходного соединения используются металлический цинк, окись цинка или галогениды цинка, значительно варьируются температуры испарения (800—1523 K) и температуры окисления (1200—1600 K). Кристаллы, выращенные в газовой фазе, чаще всего имеют игольчатый или призматический габитус и достигают длины 60—80 мм и толщины 6—8 мм, в некоторых случаях образуются кристаллы в виде тонких пластинок.

В последнее время в осуществлении синтеза ZnO на затравку в газовой фазе наметился существенный прогресс. В присутствии водорода и инертного газа выращены кристаллы на ориентированных затравках диаметром до 25 мм, толщиной 10—30 мм с удельным сопротивлением 10^{-1}—10^{-2} Ом·см [187].

Гидротермальный синтез

В настоящее время для получения крупных совершенных монокристаллов окиси цинка используется главным образом гидротер-

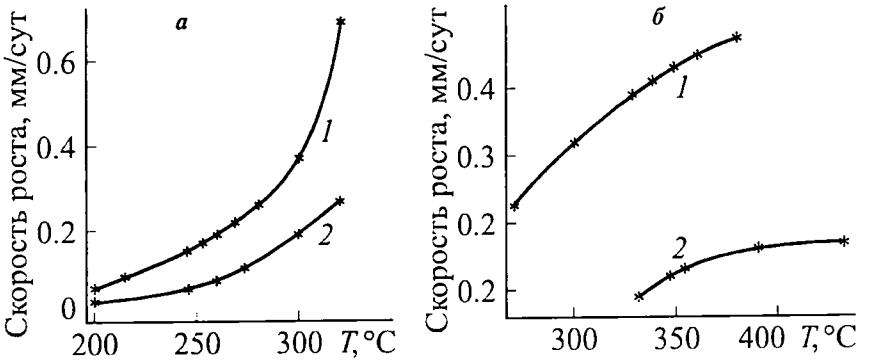


Рис. 125. Зависимость скорости роста положительного моноэдра от температуры:
а — при перепаде температур 75 (*1*) и 50°C (*2*), по данным [196];
б — по данным [195] (*1*) и авторским данным (*2*).

Интересно отметить, что энергия активации грани (0001) цинкита, равная 19.75 ккал/моль, примерно одинакова с энергиями активации роста граней (0001) кварца (19.9 ккал/моль в 0.5M NaOH), $(11\bar{2}0)$ сапфира (17.5 ккал/моль в 10 % Na_2CO_3) и $(10\bar{1}1)$ кальцита (16.6 ккал/моль), выращиваемых в гидротермальных условиях.

Зависимость скорости роста грани (0001) от пересыщения или (учитывая линейный характер растворимости ZnO в щелочных средах) от перепада температур имеет линейный характер (рис. 126). Увеличение содержания LiOH в калиевом растворе снижает скорости роста граней обоих моноэдров, но увеличивает скорости роста граней гексагональной призмы (рис. 127), в результате чего изменяется габитус кристаллов.

Выращивание цинкита при концентрации растворов щелочи выше 6M нецелесообразно, поскольку в этой области скорости роста всех граней кристалла увеличиваются по экспоненциальному закону, справедливому для разных температур и пересыщений, и спонтанная кристаллизация становится определяющей.

Критические пересыщения, необходимые для начала роста грани, уменьшаются с ростом температуры кристаллизации и различны для разных граней. Наименьшее значение критического пересыщения отмечается для грани положительного моноэдра, которая начинает расти с очень малых значений ΔT. Грань отрицательного моноэдра очень чувствительна к наличию неконтролируемых примесей в растворе и в ряде случаев практически не растет даже при весьма значительных пересыщениях.

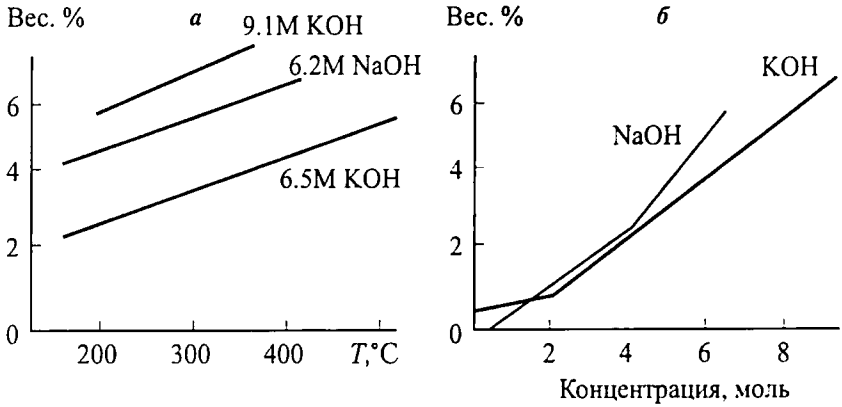


Рис. 124. Зависимость растворимости цинкита от температуры (*а*) и концентрации KOH и NaOH (*б*).

ростью диффузии и, вследствие этого, уменьшением градиента концентрации у растущей поверхности.

Из-за высоких скоростей роста грани положительного моноэдра по сравнению с гранями пирамиды поверхность (0001) вырождается на отдельные островки, образованные пирамидальными гранями, а впадины между ними все более отстают в росте и захватывают большое количество включений раствора. Было установлено, что введение ионов лития в раствор изменяет соотношение скоростей роста $V_{000\bar{1}}/V_{10\bar{1}0}$, что является основной причиной, устраняющей вырождение грани положительного моноэдра. Более детально влияние добавок Li изучалось авторами работ [194—196]. На рис. 125, *а* показана зависимость скорости роста грани (0001) от температуры кристаллизации в интервале 210—320°C, на рис. 125, *б* — 260—440°C. Следует отметить, что методика измерения температурных полей в этих экспериментах существенно отличалась. Если в работе [195] измеряли температуру внешней стенки автоклава, а в [196] пробки и дна сосуда объемом 0.4—1 л, то нами измерялась температура в пространстве между внутренней поверхностью автоклава объемом 24 л и вкладышем, т. е. она наименее отличается от температуры реакционного объема. Как следствие, указанные в [195, 196] перепады температур существенно превышают реальные и именно этим объясняется различие абсолютных значений скоростей роста в проведенных экспериментах. Выполаживание кривой можно объяснить интенсивным образованием спонтанных кристаллов и вырождением поверхности положительного моноэдра в области высоких температур кристаллизации.

риала можно использовать фторопласт, но при более высоких температурах вкладыши изготавливаются из благородных металлов, причем платина предпочтительнее серебра из-за раскристаллизации последнего.

Кристаллы окиси цинка выращиваются в платиновых вкладышах объемом 2—4 л, помещаемых в автоклавы (рис. 128). Температура измеряется в кармане для термопар, расположенном между стенками сосуда и футеровки в двух точках: зоне кристаллизации и в зоне растворения. В нижнюю часть вкладыша загружается шихта в виде таблеток или спонтанных кристаллов, в верхней части находится рамка с ориентированными затравками. Камеры роста и растворения разделяются горизонтальной перегородкой (диафрагмой), имеющей несколько отверстий для конвективного обмена между зонами. Обычно при синтезе ZnO площадь открытия диафрагмы составляет 4—7 %. Раствор щелочи заполняет футеровочный вкладыш в соответствии с рассчитанным коэффициентом заполнения, порядка 70—90 % свободного объема вкладыша.

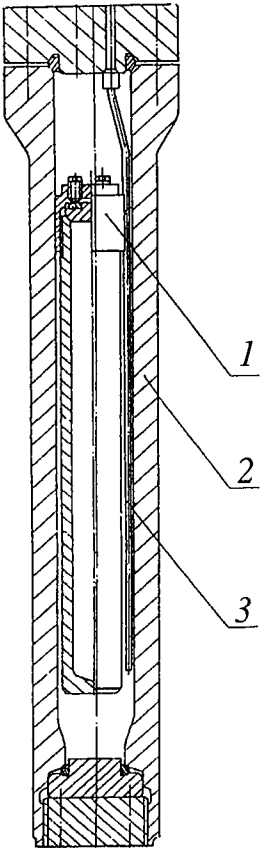


Рис. 128. Схема автоклава для выращивания цинкита:
1 — вкладыш; *2* — корпус автоклава; *3* — карман для термопар.

Футеровка закрывается герметично и помещается в автоклав. Свободный объем автоклава заполняется водой также в соответствии с коэффициентом заполнения. Давление существенно зависит от концентрации, состава растворителя и коэффициента заполнения. В тривариантной области, представленной жидкой фазой, семейство «изохор» (исходного коэффициента заполнения) может быть описано приближенным эмпирическим уравнением вида:

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

где P — давление, кг/см^2; $P_{гом}$, $T_{гом}$ — давление и температура при гомогенизации, определяемые параметрами точки пересечения «изохор» с линией двухфазного равновесия; F — коэффициент заполнения системы; A и B — константы, зависящие от концентрации и состава раствора.

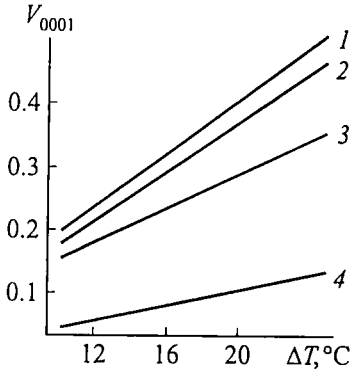


Рис. 126. Зависимость скорости роста грани (0001) от перепада температур ΔT при различной концентрации LiOH:
1 — без LiOH; *2* — 1.0М LiOH; *3* — 2.0М LiOH; *4* — 3.0М LiOH.

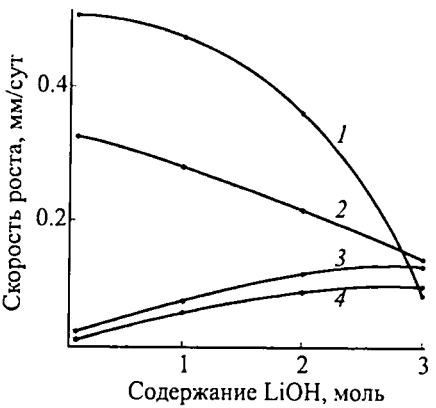


Рис. 127. Зависимость скоростей роста граней моноэдра (0001) (кривые *1* и *2*) и призмы ($10\bar{1}0$) (*3* и *4*) от концентрации LiOH при ΔT=25 (*1* и *3*) и 15°С (*2* и *4*).

Учитывая, что скорость роста граней гексагональной призмы в несколько раз ниже скорости роста грани положительного моноэдра, а затравки цинкита имеют малые площади по моноэдру, при длительном цикле выращивания кристалл выклинивается и ограняется медленно растущими гранями (0001), ($10\bar{1}0$), ($10\bar{1}1$).

Для увеличения скорости роста призматических граней было предложено введение в раствор умеренного количества (0.05–1М) ионов NH_4^+ [197], поскольку при более высоких концентрациях NH_4^+ качество кристаллов заметно ухудшается.

Разработка технологии выращивания крупных совершенных кристаллов цинкита во ВНИИСИМСе

Первые систематические исследования кристаллизации цинкита в гидротермальных условиях были начаты во ВНИИСИМСе в 60-х годах М. М. Лукиной, В. Е. Хаджи, а далее продолжены В. П. Гурылевым, Е. В. Кортуновой, В. И. Лютиным и проводились первоначально с Институтом кристаллографии Академии Наук СССР. Разработка технологии выращивания кристаллов окиси цинка продолжается и в настоящее время.

Учитывая большую агрессивность раствора едкого калия, выращивание кристаллов проводится с использованием коррозионно-защитных вкладышей контактного или «плавающего» типа. При температурах ниже 280°С в качестве коррозионно-защитного мате-

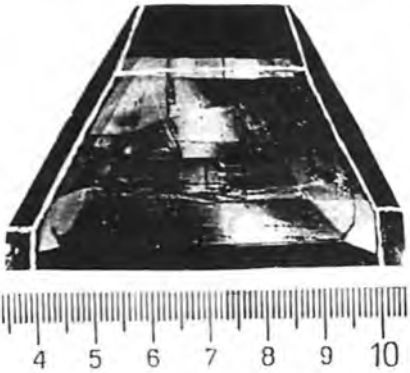


Рис. 129. Кристалл ZnO, выращенный на призматической затравке.

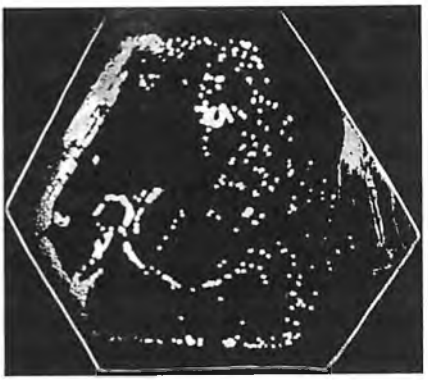


Рис. 130. Двойники прорастания, образовавшиеся в пирамиде роста положительного моноэдра при температуре 400°С.

неустойчивой и при температурах выше 400°С вырождается аналогично тому, как это происходит с выращиванием из растворов, не содержащих ионы лития.

Грани гексагональной призмы сохраняют свою устойчивость до более высоких температур, что позволяет проводить кристаллизацию на призматических затравках в области 370—400°С со скоростью $V_{10\bar{1}0} = 0.1$ мм/сут и выше (рис. 129).

Возможность выращивания цинкита на призматических затравках позволяет улучшить качество кристаллов за счет поочередного роста на затравках, параллельных моноэдру и призме. Известно, что линейные дефекты распространяются преимущественно вдоль направления роста. При изготовлении из кристаллов затравок, ориентированных перпендикулярно поверхности роста, уменьшается количество дефектов, унаследованных от затравки наросшим слоем. Интересно отметить, что скорость роста положительного моноэдра, вырезанного из кристаллов, полученных на призматических затравках, снижается почти в два раза при идентичных условиях кристаллизации, что, по-видимому, говорит о дислокационном характере роста грани (+*c*). Наиболее типичным ростовым дефектом кристаллов цинкита являются двойники прорастания по закону $6/m'mm$, которые образуются при избыточном пересыщении или высоких температурах кристаллизации (рис. 130). Особенностью двойников прорастания является параллельность осей 6-го порядка индивидов, причем призматические грани индивидов компланарны [198]. В центрах граней (0001) ростовые двойники прорас-

$P-T$ зависимости существенно отличаются для концентрированного щелочного раствора во вкладыше и чистой воды в автоклаве. Они были определены эмпирическим путем, и таким образом подобраны соответствующие коэффициенты заполнения для вкладыша и автоклава. Однако из-за различного наклона кривых гомогенизации и $P-T$ зависимостей давление в двух герметически закрытых объемах в период разогрева и охлаждения сосуда может различаться на 2–3 МПа. Чтобы не происходило деформации тонкого платинового вкладыша или его разгерметизации, он снабжается гофрированным платиновым сильфоном, способным компенсировать разницу давления между автоклавом и вкладышем. На внешнюю сторону вкладыша надевается диафрагма на уровне внутренней, перегораживающая объем автоклава на две части. Автоклав закрывается герметично и нагревается двухсекционным нагревателем до требуемых температур в зонах роста и растворения.

При выращивании цинкита в качестве шихты обычно используют таблетки, спрессованные из порошкообразного реактива оксида цинка, отожженные при температуре 800–1000°С. Если температура отжига недостаточно высока, таблетки разрыхляются и мелкие нерастворенные частицы шихты, переносясь конвективными потоками в камеру роста, служат центрами зарождения спонтанных кристаллов и способствуют образованию двойников. Предпочтительнее в качестве шихты использовать кристаллический материал. С этой целью разработана технология получения спонтанных кристаллов из таблеток, отличающаяся тем, что кристаллизация ведется при повышенных температурах синтеза и перепаде температур 25–30°С. В опытах длительностью 50–60 суток таблетки полностью переходят в спонтанные кристаллы размером 0.5–1 $см^3$.

Затравочные пластины ZnO моноэдрической или призматической ориентации выпиливаются из кристаллов, выращенных в предыдущих гидротермальных циклах, шлифуются и протравливаются в высококонцентрированных растворах щелочи при температуре 90°С.

Результаты исследований показывают, что выращивание цинкита лучше проводить в 4М KOH + 1М LiOH + 0.1М NH_4OH на моноэдрических затравках с перепадом температур между камерами роста и растворения 8–15°С. При меньших значениях ΔT качество кристаллов заметно лучше, но скорости роста граней малы, при более высоких температурных перепадах наблюдается интенсивное зародышеобразование, а на гранях гексагональной призмы $(10\bar{1}0)$ образуются области поликристаллического роста. Температура кристаллизации ZnO предпочтительнее 330–350°С, при более высоких температурах грань положительного моноэдра становится

появились паразитные пирамиды роста $(11\bar{2}1)$, окрашенные примесью железа в темно-коричневый цвет.

Монокристаллы окиси цинка имеют четко выраженную секториальную окраску. Пирамида нарастания положительного моноэдра окрашена в желтый цвет, призмы и пирамид — в зеленый, причем интенсивность окраски возрастает в соответствии с $<000\bar{1}> > <10\bar{1}1> > <10\bar{1}0> > <0001>$. По-видимому, степень окраски кристаллов свидетельствует о разном коэффициенте захвата примеси различными пирамидами роста и нестехиометрией состава по цинку и кислороду. Выращивание ZnO в щелочных средах осуществляется в восстановительных условиях, поэтому в кристаллах наблюдаются вакансии кислорода и сверхстехиометричные атомы цинка, располагающиеся в междоузлиях. Междоузельные атомы Zn отвечают за окраску и повышенную проводимость кристаллов [181]. Отжиг образцов в атмосфере кислорода или в литиевой среде приводит к обесцвечиванию кристаллов и повышению их удельного сопротивления на 7—10 порядков.

По данным спектрального анализа, в монокристаллах ZnO содержатся ионы Li, K, Fe, Ni в концентрации 10^{-2}—10^{-4} мас. долей в %. На рис. 131 видна разная степень окраски пирамид роста кристалла, выращенного в опыте с повышенным содержанием ионов железа из-за разгерметизации футеровки.

Исследования показали, что за окраску кристаллов отвечают ионы неструктурного трехвалентного железа, ионы двухвалентного железа входят в структуру ZnO, изоморфно замещая ионы Zn^{2+}. Кристаллы цинкита легко легируются ионами марганца. ЭПР указывает на наличие неконтролируемой примеси Mn^{2+} в бесцветных образцах, специально вводимые добавки марганца окрашивают кристаллы в зависимости от количества внедренной примеси от морковного до рубинового цвета. В присутствии примеси никеля кристаллы окрашены в яблочно-зеленый цвет, кобальта — в темно-зеленый, а одновременное введение в раствор ионов кобальта и никеля приводит к образованию красивой изумрудной окраски кристаллов.

Учитывая высокий показатель преломления цинкита, его окрашенные разновидности можно использовать в ювелирном деле.

Морфология поверхности граней ZnO

Наиболее быстрорастущая грань положительного моноэдра кристалла, выросшего в гидротермальных условиях, имеет гладкую зеркальную поверхность, почти не отклоняющуюся от кристаллографической плоскости (0001) (рис. 132). На поверхности грани



Рис. 131. Пластинка, вырезанная из кристалла цинкита параллельно грани призмы.

тания никогда не наблюдаются, так как из-за различия скоростей роста моноэдров они быстро выклиниваются. На грани отрицательного моноэдра, наоборот, двойники разрастаются и являются источником слоев роста, увеличивая скорость роста этой грани. Выходы композиционной плоскости на призматические грани приводят из-за наличия входящих углов к ускоренному осаждению вещества и локальному утолщению кристаллов. Скорее всего, краевые зоны мозаичного роста, наиболее частый дефект в кристаллах цинкита, образованы совокупностью большого количества краевых двойников $6/m'mm$, источником которых являются различные дефекты затравки: трещины, проколы, газово-жидкие включения.

Цинкит обладает совершенной спайностью по плоскостям гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$, поэтому одним из распространенных дефектов кристаллов являются зеркальные трещины по спайности, возникающие при выводе автоклава из режима кристаллизации или в первые часы после съема кристаллов. Наиболее подвержена таким трещинам пирамида роста отрицательного моноэдра, чутко реагирующая на любые нарушения режима кристаллизации и наличие примесей. Недостаточное травление затравок может приводить к образованию раковистых трещин отслоения на границе затравка — наросший слой. Устранить возникновение трещин в определенной степени удается тщательным контролем за вводом автоклава в режим кристаллизации и его охлаждением после цикла выращивания.

Другим частым ростовым дефектом являются жидкие включения раствора, которые образуются в начальной стадии выращивания в случае отклонения затравочных пластин более чем на 2° от кристаллографической плоскости. Причиной возникновения включений служат также механические примеси в растворе и нарушение термобарических параметров синтеза. На рис. 131 представлена пластинка цинкита, вырезанная параллельно оптической оси. Кристалл получен в опыте, в котором произошла разгерметизация футеровки. Из-за наличия механической примеси, попавшей в футеровку из автоклава, в пирамиде роста положительного моноэдра

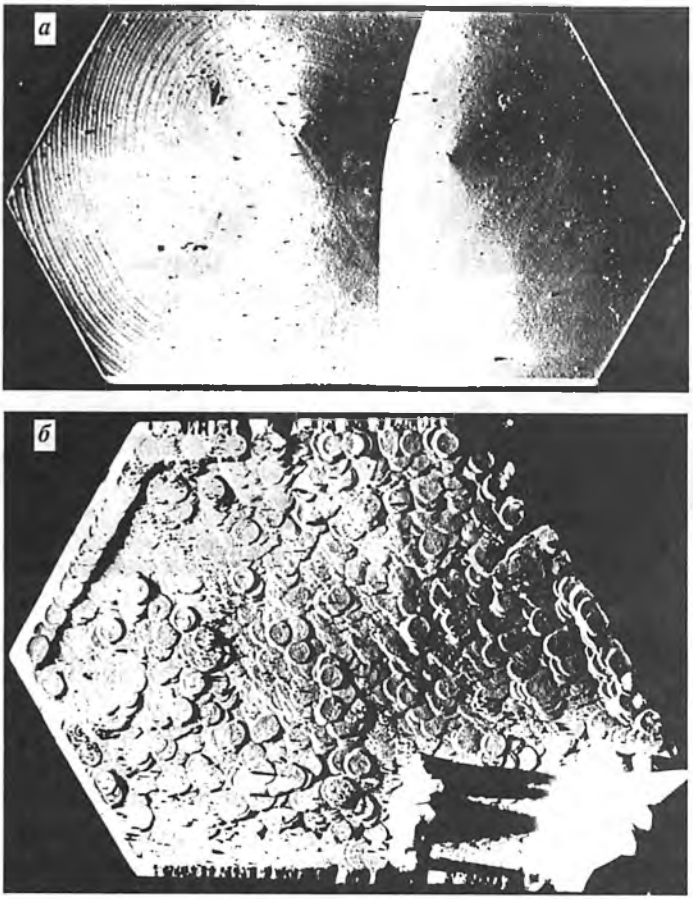


Рис. 133. Поверхность отрицательного моноэдра:
а — при отсутствии примесей; *б* — с примесями.

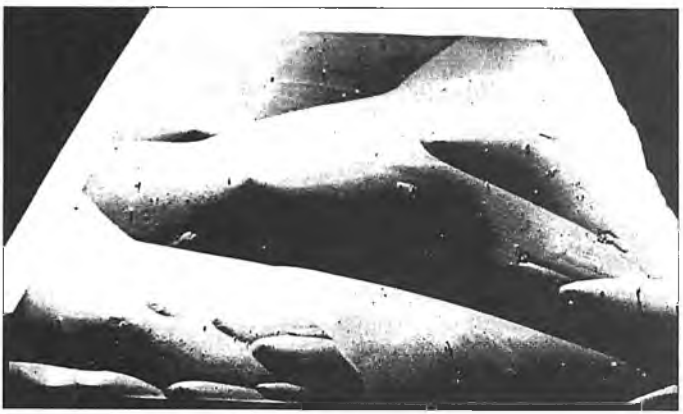


Рис. 134. Поверхность гексагональной призмы.

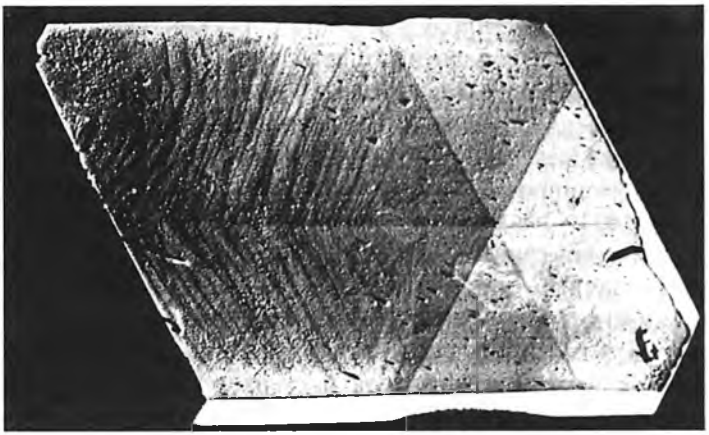


Рис. 132. Поверхность положительного моноэдра.

обычно имеется 1—2 крупные акцессории роста в виде геометрически правильных гексагональных пирамид с очень пологими склонами, ребра пирамидок ориентированы в соответствии с направлением ребер $[10\bar{1}0]$ кристалла. Иногда на склонах крупных акцессорий присутствуют мелкие тоже полигонизированные акцессории со смещенными вершинками, направленными к центру основной акцессории.

Акцессории роста на грани отрицательного моноэдра представлены конусами из правильных концентрических окружностей — макроступеней роста (рис. 133, *а*). Вершины конусов приурочены к выходу на грань различного рода дефектов: двойников или областей мозаичного роста. Если рост грани тормозится из-за наличия примесей в растворе, вершинки конусов срезаются и поверхность (0001) представлена совокупностью плоских набегающих друг на друга кружков (рис. 133, *б*).

На гранях гексагональной призмы и положительной пирамиды акцессории — вытянутые конусообразные формы, иногда с плоскими вершинами (рис. 134).

Химическое селективное травление полярных граней кристалла окиси цинка позволяет выявить некоторые структурные дефекты: дислокации, включения посторонних фаз, границы блоков.

В результате разработанной лабораторной технологии гидротермального выращивания кристаллов окиси цинка во ВНИИСИМСе получены кристаллы весом до 200 г размером 70×30×25 мм без визуально видимых дефектов (рис. 135), пригодные для измерения

УДК 549.516.22

Глава 13
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И ДЕФЕКТНЫЕ ЦЕНТРЫ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

Г. В. Данилова, К. П. Семенов, И. М. Филиппов

Кристаллы ZnO, выращенные в отделе гидротермального синтеза ВНИИСИМСа, имеют высокие значения удельного сопротивления току ρ от 10^9 до 10^{11} Ом·см, достигая после отжига при 800—1000°С 10^{13} Ом·см (рис. 136). Величина ρ в z–направлении на ~ 1.5 порядка меньше, чем в x–направлении. При росте температур отжига до 450°С значения ρ уменьшаются на 6—9 порядков величины (рис. 136). Повышение температур отжига до 550—800°С вызывает рост ρ на 4—6 порядков. Начиная с температуры 1000°С значения ρ уменьшаются, достигая при 1200°С ~ 10^1 Ом·см. Многие образцы при этом мутнеют в результате микрорастрескивания.

Сошлифовка поверхностного слоя образцов толщиной ~ 2 мкм после каждого отжига показала, что отжиг при 800—1000°С увеличивает значения $\rho_{об}$ в объеме образцов на 1.0—1.5 порядка величины (рис. 136). Сильное уменьшение значений ρ при отжиге вызвано образованием тонкого 1—2 мкм низкоомного поверхностного слоя, шунтирующего объемное сопротивление образца по его торцам. Ионизирующее γ–излучение до дозы $4 \cdot 10^5$ Р уменьшает значения ρ на порядок или менее величины, почти не меняя его при дальнейшем облучении до дозы $2 \cdot 10^8$ Р.

В процессе непрерывного нагрева образцов их сопротивление R быстро уменьшается до 300°С, после чего наблюдается пик $R(T)$ при 350°С (рис. 137). При охлаждении образцов и в последующих циклах «нагрев до 450°С — охлаждение» этот пик не наблюдается. Достаточно широкая петля гистерезиса прямого и обратного хода зависимости $R(T)$ (рис. 137) во II—IV циклах становится уже. Отжиг при 500°С не ликвидирует эффект гистерезиса. Однако после отжига при 800 и 1000°С этот эффект во II и последующих циклах «нагрев—охлаждение» для ряда образцов почти отсутствует и зависимости $\ln R$ от T^{-1} близки к линейным в диапазоне температур 20—450°С, т. е. $R = R_{комн} \exp[E_{акт}/k(T - T_{комн})]$. Значения $E_{акт}$ исследованных кристаллов лежат в диапазоне 0.3—0.4 эВ (рис. 137).

Вольт–амперные характеристики исходных кристаллов ZnO обнаруживают заметное расхождение кривых прямого и обратного хода, т. е. гистерезисность (рис. 138). После отжига при 800°С и

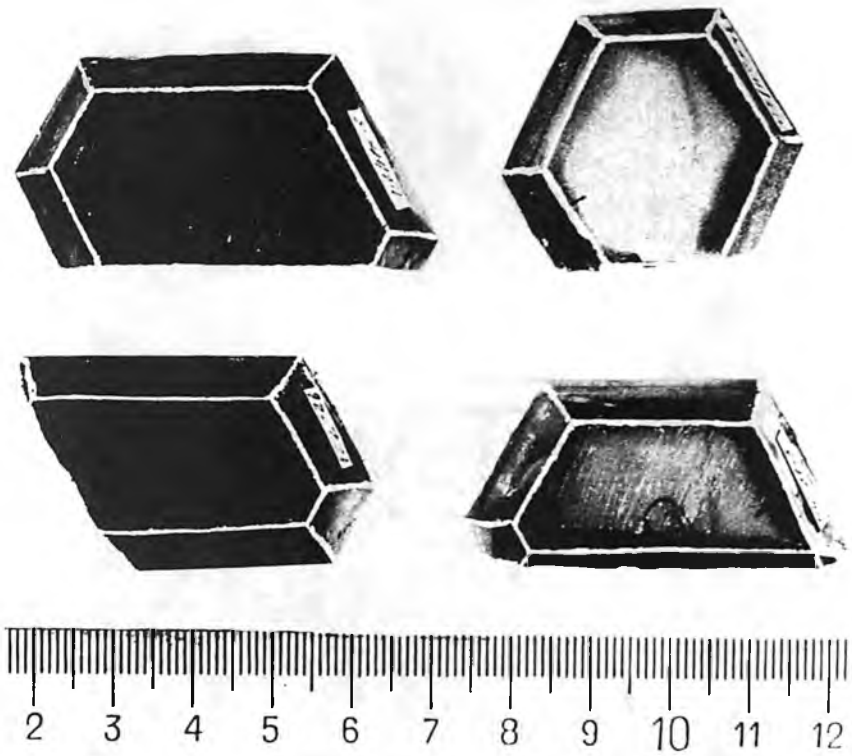


Рис. 135. Монокристаллы цинкита.

физических характеристик и использования в технических устройствах.

Поиски коррозионно-защитных материалов взамен дефицитной и дорогостоящей платины позволили найти ряд сплавов, устойчивых к агрессивному воздействию щелочной среды. Из них в настоящее время изготовлены футеровки и автоклавы и получены первые успешные результаты.

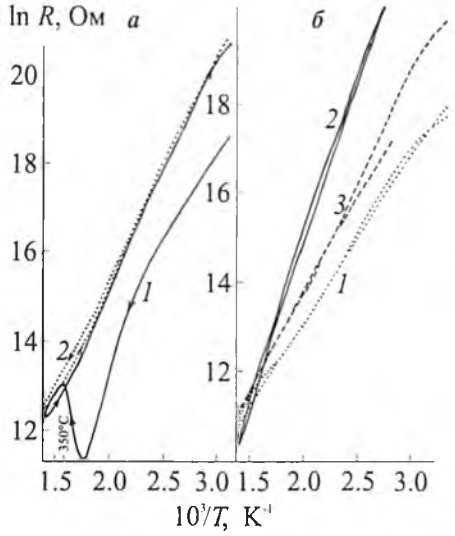


Рис. 137. Зависимость сопротивления цинкита от температуры:
а — кристалла 108/2Т–5г после отжига при 800°С, γ-облучения и напыления электродов на образец *X*-среза в I-м (1) и во II-м (2) циклах «нагрев–охлаждение»;
б — кристалла 109/17Н–6б образцов *Z*- (*1*) и *X*-среза (2) и кристалла 97/10Т–4а *Z*-среза (*3*) во II-м цикле после отжига при 800°С.

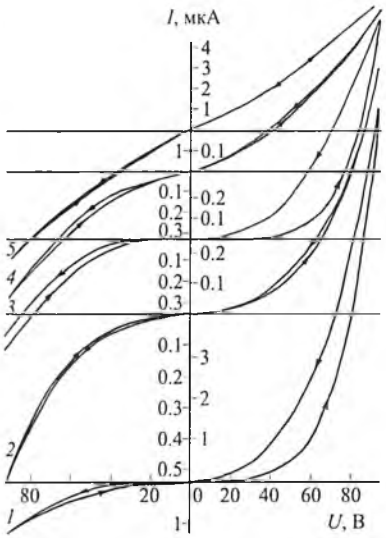


Рис. 138. Прямой и обратный ход вольт–амперных характеристик образцов:
кристалла 110/10Т–6б $(10\bar{1}0)$-среза после отжига при 500°С и шлифовки (*1*); кристалла 110/10М–1б после отжига при 800°С для образцов $(10\bar{1}0)$-среза после электролиза (2) и *x*-среза после шлифовки (*3*); образцов $(10\bar{1}0)$-среза кристалла 110/10Т–1б (*4*) и *Z*-среза кристалла 108/2Т–5г (*5*) после отжига при 800°С и электролиза.

электролиза при 450°С этот нежелательный эффект исчезает. Для ряда образцов характеристики почти симметричны, что позволяет надеяться на использование образцов цинкита в варисторных устройствах.

Скорости распространения продольных V_l и двух поперечных V_t ультразвуковых волн в ионных структурах кристаллов группы $6mm$, к которым относится цинкит, в $z-$ и $x-$направлениях равны:

$$v_{tx_1} = \sqrt{C_{66}/\rho_m}\,; \qquad v_{tx_2} = \sqrt{(C_{44} + e_{15}^2/\varepsilon_{11})/\rho_m}\,;$$
$$v_{tz} = \sqrt{C_{44}/\rho_m}\,; \qquad (12)$$
$$v_{lx} = \sqrt{C_{11}/\rho_m}\,; \qquad v_{lz} = \sqrt{(C_{33} + e_{33}^2/\varepsilon_{33})/\rho_m}\,;$$

где $\rho_m = 5.64$ г/см^3 [199], C_{ij} и e_{ij} — упругие и пьезоэлектрические постоянные, а ε_{ij} — диэлектрическая проницаемость (табл. 30).

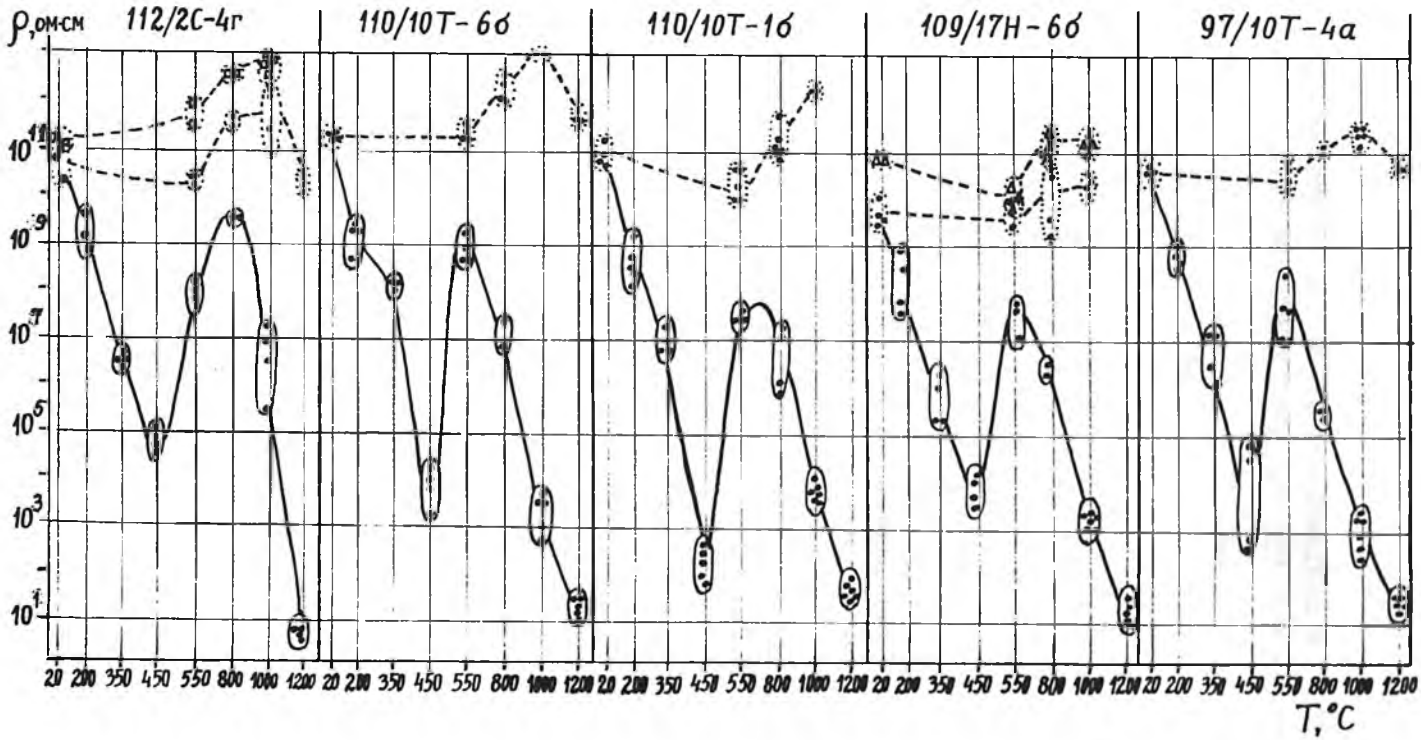


Рис. 136. Удельные сопротивления пяти кристаллов ZnO, измеренные на образцах *Z*– (●), *X*– (□), (10$\bar{1}$0)–среза (△), нешлифованных – (сплошная линия) и шлифованных (пунктир) после отжига при различных температурах.

Таблица 32
Затухание ультразвуковых волн в кристаллах ZnO до и после отжига

Кристаллы		α, дБ/мкс				
		V_{tx_1}	V_{tx_2}	V_{tz}	V_{lx}	V_{lz}
с платиной	исх	0.14	> 8	1.30	0.30	> 12
	530°C	0.10	0.30	0.47	0.18	0.64
с титаном	исх	0.11	0.10	0.60	0.15	0.50
	560°C	0.10	0.05	0.57	0.12	0.40

Действующий модуль упругости $M = V^2 \cdot \rho_m$ для одной поперечной $M_{tx_2} = C_{44} + e_{15}^2/\varepsilon_{11}$ и одной продольной $M_{lz} = C_{33} + e_{33}^2/\varepsilon_{33}$ волн содержит пьезоэлектрические добавки. Измеренные импульсно-фазовым методом на частоте 22 МГц скорости упругих волн представлены в табл. 31.

Волны, содержащие пьезоэлектрические компоненты, в «платиновых» и «никелевых» кристаллах ZnO быстро затухают (табл. 32). В «титановых» кристаллах они этих компонентов не содержат, поскольку $V_{tx_2} \cong V_{tz}$ и $V_{lz} \cong \sqrt{C_{33}/C_{11}} \cdot V_{lx}$ (табл. 31), согласно (12). После отжига при $T \geqslant 500$°C в «платиновых» и «никелевых» кристаллах фиксируются волны с пьезоактивными компонентами (табл. 32), тогда как в двух «титановых» кристаллах ничего не меняется, но в двух других вместо поперечной волны без пьезоактивного компонента фиксируется волна с пьезоактивным компонентом и впервые — продольная волна с пьезоактивным компонентом (табл. 31).

Амплитудно-частотные характеристики «резонанс-антирезонанс» на тонких прямоугольных пластинках имеют множество побочных резонансов для X- (основное колебание — сдвиг по толщине) и Z-граней (основное колебание — сжатие-растяжение вдоль оси z), исчезающих при скруглении углов пластинок и нанесении фасок. Все образцы «никелевых» и «титановых» кристаллов возбуждаются лишь после отжига при 500°C (слабее) и 650, 800°C (сильнее в несколько раз, чем пластинка из кварца).

В отожженной при 700°C пластинке $(10\bar{1}0)$-среза «платинового» кристалла 93/12-4, несмотря на отсутствие основного колебания и первых девяти гармоник, были обнаружены колебания на очень далеких гармониках — от 17-й до 115-й. Максимум интенсивности колебаний в диапазоне частот 4.5—9.0 МГц приходится

Таблица 30

Значения постоянных в (12) для цинкита, измеренные при 25°C в 10^{-10} Н/м^2

		[200]	[201]	[202]
C_{66}	4.408	4.36	4.43	4.429
C_{44}	4.222	4.48	4.244	4.247
C_{11}	20.87	20.70	20.97	20.97
C_{33}	20.99	20.95	21.09	21.09
$e_{15}^2/\varepsilon_{11}$	0.297	0.13	0.42	–
$e_{33}^2/\varepsilon_{33}$	1.29	1.15	1.33	–

Таблица 31

Скорости распространения ультразвуковых волн в исходных и отожженных кристаллах ZnO

	с платиной						с никелем	
№ крист.	98/12–1а		64/12–2		77/12–4		109/17Н–3	
V, м/с	исх.	500° С	исх.	500° С	исх.	500°С	исх.	500°С
V_{tx_1}	2795.1	2795.7	2794.5	2794.9	2795.0	2794.3	2794.5	2794.2
V_{tx_2}	сигнал затух.	2829.4	сигнал затух.	2829.1	сигнал затух.	2828.5	сигнал затух.	2828.4
V_{tz}	2735.7	2736.1	2736.8	2736.1	2735.2	2736.4	2737.0	2735.1
V_{lx}	6082.7	6084.8	6083.9	6084.3	6085.7	6084.5	сигнал затух.	6081.0
V_{lz}	сигнал затух.	6360.3	сигнал затух.	6398.5	сигнал затух.	6394.5	сигнал затух.	6389.0
	с титаном							
№ крист.	92/2С–2а		110/10Т–1б		110/10Т–6б		105/10Т–5б	
V, м/с	исх.	700° С	исх.	500° С	исх.	500°С	исх.	500°С
V_{tx_1}	2793.3	2793.4	2793.3	2794.5	2794.1	2794.1	2794.1	2794.5
V_{tx_2}	2735.4	2737.2	2736.7	2735.4	2736.7	2828.4	2735.4	2829.7
V_{tz}	2736.7	2736.9	2735.0	2735.5	2736.2	2735.8	2735.5	2736.0
V_{lx}	6079.9	6080.4	6079.2	6083.3	6079.9	6083.4	6083.3	6083.2
V_{lz}	6099.9	6106.3	6098.1	6099.3	сигнал затух.	6396.4	сигнал слаб	6393.1

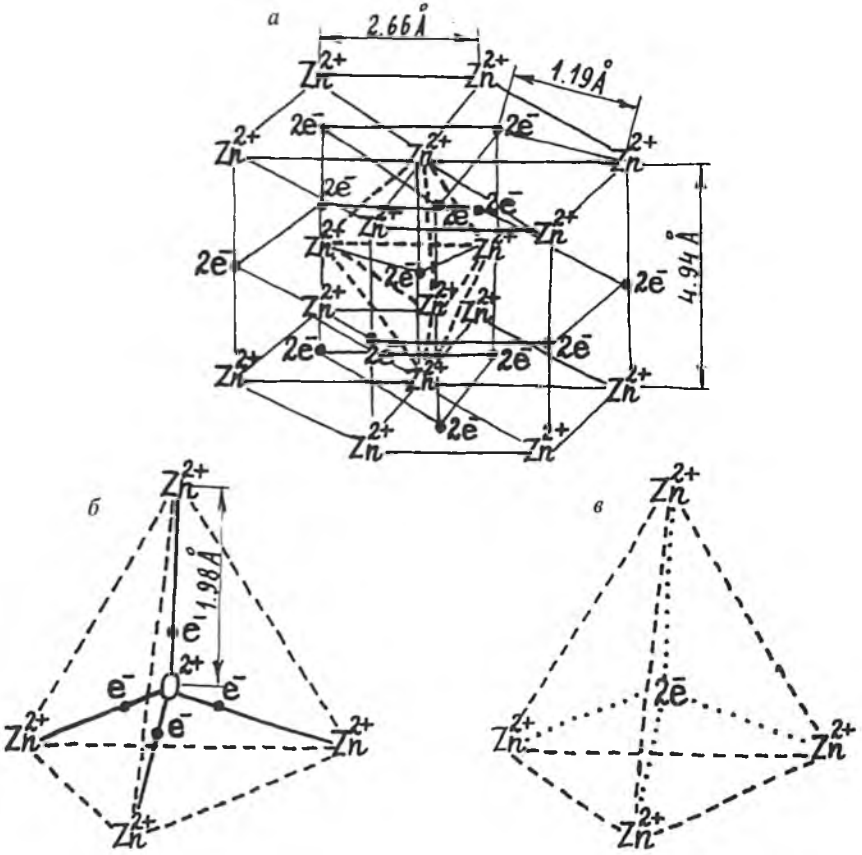


Рис. 139. Элементарная ячейка гексагональных структур ионов и электронов проводимости кристалла цинка (*а*), ионно–одноэлектронные связи ионов структуры цинкита (*б*) и металлоподобный дефектный центр этой структуры на базе вакансии O (*в*).

уменьшает его притяжение и усиливает притяжение остальных ионов. Металлическая связь комплексов электронов и ионов ненаправленна. Плотность ρ_m электронной структуры в $m_{Zn^{2+}}/2{\cdot}m_{e^-}$ раз меньше, чем ионной, а модуль упругости M_{e^-}, наоборот, примерно во столько же раз больше, чем $M_{Zn^{2+}}$. Следовательно, скорость распространения продольных упругих волн $V_l = (M/\rho_m)^{1/2}$ в структуре электронов проводимости цинка $V_l^{e^-} \approx (m_{Zn^{2+}}/2{\cdot}m_{e^-}){\cdot}V_l^{Zn} \cong 2.85{\cdot}10^8$ м/с $\cong C$, где $V_l^{Zn} = 4.73{\cdot}10^3$ м/с [199]. Величина $V_l^{e^-}$ является скоростью переноса энергии электрического тока в металле [204]. Амперметр измеряет интенсивность очень медленной ($V \leqslant 10^{-4}$ м/с) встречной

на 39–67 гармоники. Данный эффект, возможно, найдет применение в высокочастотных пьезоэлектрических устройствах.

Полученные экспериментальные данные практически невозможно просто, понятно объяснить на базе существующих, во многом ошибочных [203] квантово-химических представлений. Однако использование новых представлений о природе химических связей [203, 204] и остовно-электронной концепции кристаллохимии [205], согласно которой атомы кристаллов отдают в связи валентные электроны, становясь Zn^{2+}, O^{2+}, Si^{4+}-ионами, позволяет сделать это и объяснить истинную причину различия электрических свойств металлов, полупроводников, (к которым относится цинкит) и диэлектриков.

Зависимость силы взаимодействия зарядов электронов и ионов в микромире ($R < 100$ Å) от расстояния между ними не R^{-2}, а имеет вид (рис. 109, *а*). Расстояния R_n°, на которых $\varphi(R_n^{\circ}) = 0$, представляют ловушки, разделяют минимумы потенциальных ям взаимодействующих зарядов одного (R_4° и R_6°) и разного знака (R_5°). Взаимодействие межионных электронов с ионами осуществляется в сфере действия максимума $+\varphi_6$ (рис. 109, *б*).

В кристалле ZnO каждый атом отдает в связи по 2 электрона, а связан с четырьмя атомами другого типа, т. е. на связь Zn–O приходится лишь один электрон. В ионно-одноэлектронной $Zn^{2+}....e^{-}.O^{2+}$ связи (рис. 139, *б*) центр колебания электрона между ионами заметно смещен к иону O^{2-} поскольку его электронный остов имеет значительно меньший радиус, чем ион Zn^{2+}. Эффективные заряды ионов цинка 1.5+ и кислорода 1.5– в цинките [205] отражают степень этого смещения. В аналогичной структуре ZnS радиус электронного остова иона S^{2+} заметно больше, чем иона O^{2+}, и эффективные заряды ионов вдвое меньше [205]. При амплитудном значении колебания электрона к иону O^{2+} сила их притяжения потенциалом $+\varphi_6$ (рис. 109, *б*) уменьшается почти до нуля, а притяжение электрона ионом Zn^{2+} почти максимально. При сближении электрона с ионом Zn^{2+} притяжение их почти не меняется, а сила притяжения первого ионом O^{2+} резко увеличивается. Электрон находится, таким образом, в направленной ионной ловушке небольшой глубины.

В кристалле цинка валентные электроны спариваются в глубоких электрон-электронных ловушках R_4° (рис. 109, *а*). Сильносвязанные комплексы $2e^{-}$ диаметром ~ 0.02 Å захватываются в центрах межионных пустот (тригональные бипирамиды), образуя точно такую же кристаллическую структуру, как и ионы Zn^{2+} (рис. 139, *а*). Сближение комплекса $2e^{-}$ с любым из пяти ионов

(рис. 136). При температурах отжига 550 и 800°С более интенсивен процесс окисления на воздухе металлоподобных дефектов $2e^{-}$—Zn_i^{2+} (их залечивание), вызывающий рост значений ρ. При температурах отжига 1000 и 1200°С процесс термоактивируемого образования вакансий О вновь доминирует, максимально уменьшая значения ρ (рис. 136).

Чем больше степень ионности связей ацентричных кристаллов, тем сильнее в них пьезоэлектрический эффект. Большие концентрации примесных ионов Ni^{2+} и Fe^{2+} в кристаллах ZnO (особенно «титановых») заметно уменьшают ионность связей и блокируют этот эффект. Отжиг при 800—1000°С каким-то образом группирует эти ионы в электрически малоактивные комплексы, разблокируя пьезоэлектрические свойства «титановых» кристаллов и подавляя эффект гистерезиса.

Пик $R(T)$ при 350°С (рис. 137, *а*) вызван потерями энергии упругих волн тока в структуре межионных электронов кристалла ZnO на неупругое взаимодействие с какими-то дефектными центрами, исчезающими после нагрева до 450°С. Этот пик, возбуждаемый на частоте тока 50 Гц, аналогичен пикам акустических потерь $Q^{-1}(T)$ кварца, возбуждаемым на частоте 10^6 Гц.

миграции зарядов избыточных электронов и дырок от электродов источника тока. Она пропорциональна силе тока (энергии, переносимой продольными упругими волнами в структуре электронов проводимости за 1 с). Чем сильнее связь межионных электронов с ионами, тем больше затухание упругих волн тока на возбуждение ионной структуры. Сильная ионно-двухэлектронная связь $Si^{4+}...2e^{-}.O^{2+}$ обусловливает диэлектрические свойства кварца, а более слабая $Zn^{2+}....e^{-}.O^{2+}$ связь — полупроводниковые свойства цинкита. Чем сильнее центры колебаний электронов смещены к ионам с меньшим радиусом электронного остова (больше степень ионности связи), тем слабее упругая связь между электронами соседних связей и слабее ток в кристалле. Потому кристаллы щелочных галоидов, несмотря на относительную слабость ионных $Mc^{+}Cl^{-}$, $Mc^{+}F^{-}$ связей, являются хорошими диэлектриками.

Тот факт, что величины ρ исходных кристаллов цинкита на 2—3 порядка меньше максимального значения 10^{13} Ом·см (рис. 136), обусловлен наличием в кристаллах значительных концентраций собственных (вакансии O) и примесных дефектных центров. Дефект $2e^{-}—Zn_i^{2+}$, образующийся на базе вакансии O, аналогичен фрагменту структуры цинка $2e^{-}—Zn_5^{2+}$ (рис. 139 *а*, *в*), т. е. металлизирует структуру цинкита, заметно уменьшая его сопротивление току.

Данные оптической спектроскопии показывают, что кристаллы цинкита легко захватывают двухвалентные ионы Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+} и практически не захватывают ионы Fe^{3+} и Ti^{4+}. Поскольку строительными блоками секторов роста (0001) и $(10\bar{1}0)$, используемых для изготовления образцов, являются молекулы ZnO [165], лишь аналогичные молекулы NiO, FeO и MgO двухвалентных металлов легко встраивается в блочную структуру цинкита, тогда как молекулы Fe_2O_3 трехвалентного железа и TiO_2 четырехвалентного титана такой возможности не имеют. Ионно-одноэлектронные связи $Ni^{2+}...e^{-}.O^{2+}$ и $Fe^{2+}...e^{-}.O^{2+}$, в силу меньших радиусов электронных остовов ионов Ni^{2+} и Fe^{2+}, чем иона Zn^{2+} (меньшей степени ионности связей), снижают значения ρ цинкита.

В результате распиловки и шлифовки образуется нарушенный поверхностный слой образцов толщиной ~1 мкм, содержащий много разорванных Zn—O связей. Средняя энергия активации термоактивируемого отрыва слабосвязанных атомов O этого слоя $E_{акт} \cong 0.3$ эВ значительно меньше, чем атомов O ненарушенной структуры цинкита. При температурах отжига до 450°C процесс образования вакансий O и металлизации поверхностного слоя доминирует, вызывая сильное уменьшение величин ρ образцов

во и области технического применения кристаллов исландского шпата. Край полосы собственного поглощения кальцита находится в УФ–области спектра при $\lambda = 200–210$ нм. В ИК–области узкие полосы поглощения с максимумами 1860, 1990, 2140, 2340 и 2530 нм вызваны внутренними колебаниями водной молекулы и радикал–иона $[CO_3]^{2-}$. Как показано в работе [207], светопропускание в коротковолновой части спектра 200–500 нм наиболее чувствительно к структурным несовершенствам и составу примесей исландского шпата. Анализ пропускания 200 образцов из различных месторождений показал [208], что кристаллы с пропусканием более 50 % при $\lambda = 220$ нм составляют всего 2.5 %, более 35 % при $\lambda = 400$ нм – 30 % от общего числа соответственно.

Исследования кривых поглощения и пропускания света неразрывно связаны с вопросами окраски кальцита. Изучением природы широко распространенной желтой окраски исландского шпата занимались многие исследователи. Обнаружено два типа окрашенных в желтый цвет кристаллов: необратимо чернеющие при отжиге выше 400°С и постепенно обесцвечивающиеся при нагревании до 400–600°С. К. Пшибрам [209] приписал желтой окраске радиационный характер. В работе [210] показано, что в исландском шпате присутствуют два типа битумов, один из которых при нагревании разлагается с образованием окрашивающего кристалл углерода. М. И. Самойловичем и В. Г. Лушниковым [211] показано, что кристаллы, не содержащие Mn, под воздействием ионизирующей радиации в желтый цвет не окрашиваются.

Реже встречаются другие типы окрасок исландского шпата. Связь розовой окраски с электронно–дырочными центрами CO_3^{2-}, стабилизированными Pb^{2+}, установлена в работе [212]. Предполагается, что голубая окраска обусловлена примесью Sr [213]. Повышенное содержание ионов–хромофоров в кальците ведет к образованию слабо–розовой (Mn), ярко–розовой (Co) и лимонно–желтой (Ni) окрасок [214–216].

Кристаллическая структура кальцита, определяющая многие физические свойства этого минерала, была расшифрована одной из первых В. Л. Брэггом еще в 1914 г. и впоследствии неоднократно уточнялась. Кристаллы относятся к пространственной группе $R\bar{3}c$. Существует четыре кристаллографические установки кальцита в ромбоэдрической и гексагональной системах координат. В традиционном минералогическом (морфологическом) аспекте структуру кальцита можно представить следующим образом: хорошо известную структуру NaCl мысленно сжать вдоль одной из тройных осей так, чтобы углы между ребрами ячейки в точке пересечения их с

УДК 548.5

Глава 14
СИНТЕТИЧЕСКИЙ ОПТИЧЕСКИЙ КАЛЬЦИТ

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

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

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

Природный кальцит образует бесцветные или желтоватые кристаллы тригонально-скаленоэдрического вида симметрии, имеет стеклянный блеск, твердость по Моосу, равную 3, совершенную спайность по ромбоэдру $\{10\bar{1}1\}$, удельный вес 2.71. Кальцит — оптически отрицательный одноосный минерал: $n_o = 1.65838$, $n_e = 1.48645$, $n_o - n_e = 0.17193$ (при $\lambda = 588.99$ нм). Влияние температуры на показатели преломления незначительно, однако в зависимости от длины пропускаемого света они существенно меняются. Так, при $\lambda = 214.44$ нм $n_o = 1.84582$, $n_e = 1.55992$, а $n_o - n_e = 0.28590$ [206].

Химический состав природного исландского шпата отклоняется от теоретического ($CaO = 56.03$, $CO_2 = 43.97$ %) и зависит от геохимической характеристики месторождения. Растворимость кальцита в дистиллированной воде, свободной от CO_2, при нормальных условиях равна 0.013 г/л. В воде, содержащей углекислоту, растворимость кальцита резко увеличивается за счет образования $Ca(HCO_3)$ и при давлении CO_2 56 атм равна 3.930 г/л. Термическое разложение кальцита по реакции $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ при атмосферном давлении наблюдается начиная с 900°С.

Спектральное светопропускание (оптическая плотность) — одно из наиболее важных физических свойств, характеризующих качест-

Методом снижения температуры [217] со скоростью 0.5—1°С/ч от 800 до 650°С синтезированы кристаллы кальцита пластинчатого габитуса с максимальным размером 1×1×0.1 см из флюса Li_2CO_3. Трудности выделения выращенных кристаллов заставили обратиться к методам вытягивания из эвтектического расплава 65 % $CaCO_3$ + 35 % Li_2CO_3 при небольшом давлении углекислого газа [218]. На затравках по $(10\bar{1}1)$ и (0001) с помощью модифицированного метода зонной плавки с движущимся растворителем (ЗПДР) авторы вырастили кристаллы до 60 мм длиной и диаметром до 25 мм со скоростью 0.25 мм/час. В качестве растворителя использовалась эвтектика $CaCO_3$—Li_2CO_3, плавящаяся при 662°С. С целью выравнивания фронта кристаллизации в расплавленную зону вводилась платиновая пластина с отверстиями, которая одновременно служила нагревателем. Скорость движения расплавленной зоны составляла $2 \cdot 10^{-2}$ см/ч. Температура выращивания 700—800°С и $P_{CO_2} = 1—2$ атм. Этим методом получены монокристаллы кальцита, сравнимые по качеству с исландским шпатом. Метод ЗПДР требует прецизионных систем контроля за режимом выращивания и высокого искусства оператора, особенно на конечной стадии процесса при разделении расплава и выращенного кристалла, т. к. даже небольшое количество расплава, оставшееся на верхней грани, вызывает растрескивание кристалла. По данным Ф. Лефоше [219], совершенство расплавных кристаллов ниже природных. Наряду с некоторыми преимуществами: высокими скоростями роста, возможностью выращивания кристаллов в наиболее выгодном направлении, расплавные методы характеризуются такими недостатками, как невозможность получения достаточно совершенных кристаллов (блочность и светорассеивающие центры, связанные с вхождением Li в структуру) и сложность в поддержании плоского фронта кристаллизации при выращивании образцов диаметром более 30 мм.

При низкотемпературном синтезе используются различные химические реакции, протекающие с образованием кальцита. Этими методами получены кристаллы размером не более 3—5 мм в поперечнике, главным образом образовавшиеся спонтанно.

Осуществлено выращивание кальцита в гелях [220]. По реакции между NH_4CO_3 и $CaCl_2$ (0.16М оба компонента) в геле $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (0.17—0.23М) при температуре 25°С получены ромбоэдрические кристаллы с размером по ребру 2.5 мм.

Г. Ничманом [221] описан способ и установка для получения карбоната кальция в присутствии затравок при обработке их водными растворами, содержащими ионы Ca и CO_2. Углекислый газ

тройной осью оказались равными 101°55′, а позиции Na и Cl были бы соответственно заняты Ca и радикалом CO_3. Все группы CO_3 лежат в плоскости, перпендикулярной L_3, и представляют собой равносторонний треугольник, в центре которого располагаются атомы C, а по вершинам атомы O. Для морфологической ячейки $z = 4$, для истинной элементарной ячейки $z = 2$. В этой ячейке атомы Ca находятся в ее вершинах и центре, а две группы CO_3, связанные друг с другом центром инверсии, нанизаны на тройную ось на высоте 1/4 и 3/4 элементарной ячейки.

Методы выращивания и аппаратура для синтеза монокристаллов кальцита

Методы выращивания кристаллов кальцита

При нагревании $CaCO_3$ частично диссоциированный расплав можно получить только при высоком P_{CO_2} (парциальном давлении углекислого газа). Плавление кальцита происходит при температуре выше 1339°C при $P_{CO_2} = 102.5$ бар. Для образования жидкого расплава при меньшей температуре необходимо еще более высокое P_{CO_2} (при 740°C давление CO_2 должно быть не менее 1019 бар).

В условиях высокого давления более стабильной оказывается арагонитовая модификация $CaCO_3$. Эти трудности препятствуют разработке методов синтеза из стехиометрического расплава.

В настоящее время известны следующие способы выращивания кальцита:

1. Из высокотемпературных растворов (раствор–расплавные методики):

а) метод вытягивания по Чохральскому;

б) метод зонной плавки с движущимся растворителем.

2. Из водных растворов:

а) кристаллизация при химической реакции в условиях встречной диффузии реагентов;

б) электрохимическая кристаллизация;

в) кристаллизация при использовании в качестве агентов, тормозящих химические реакции, гелей или ионно–обменных мембран.

3. Гидротермальный метод при повышенных и умеренных температурах.

Попытки кристаллизовать кальцит в расплавах NaCl и KCl были предприняты еще в прошлом веке, однако только в последнее время в связи с разработкой аппаратуры и методов синтеза из расплавов получены первые положительные результаты.

исследованию растворимости и перекристаллизации кальцита в щелочных растворах в связи с проблемой карбонатитообразования посвящена работа [228]. Синтез кальцита на затравку осуществлялся в течение 3–5 суток из растворов K_2CO_3 и $KHCO_3$ в температурном интервале $T = 210–360°C$ при $\Delta T = 30–40°C$. Скорости роста колебались от 0.04 до 0.28 мм/сут.

Согласно литературным данным по перекристаллизации кальцита, в гидротермальных условиях лучшие результаты были получены из двух классов растворителей: 1) слабокислых растворов галогенидов аммония; 2) щелочных растворов углекислого калия. Выращивание кальцита на затравку в данных растворителях характеризуется тем, что визуально однородный наросший слой получен только в пирамидах роста спайного ромбоэдра в направлении, наименее пригодном для изготовления из кристаллов заготовок оптических деталей. Попытки синтеза на затравках иной ориентации не привели к желаемому результату [224]. Только в условиях крайне низких пересыщений (при ΔT менее 1°C) имел место рост граней $(35\bar{8}4)$, $(8\,8\,\overline{16}\,3)$ и $(4\,8\,\overline{12}\,5)$.

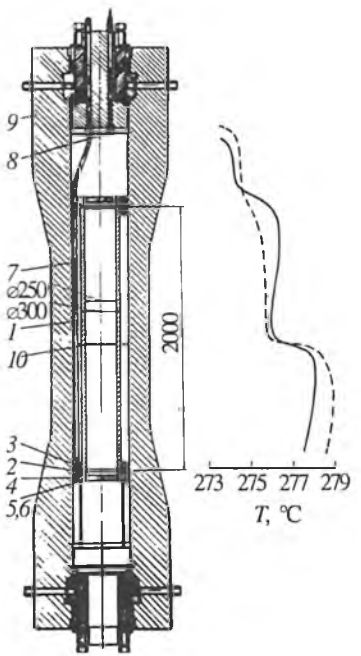


Рис. 140. Схема опытно-промышленной установки для синтеза оптического кальцита емкостью 100 л.

Справа показаны графики распределения температуры внутри сосуда-вкладыша (сплошная линия) и между наружной стенкой вкладыша и внутренней стенкой автоклава (штриховая линия).

Аппаратура для гидротермального синтеза кальцита

Согласно литературным данным [207, 225, 229], кальцит в водных растворах хлоридов щелочных металлов и аммония, бромистом аммонии и углекислом калии имеет положительный ТКР (температурный коэффициент растворимости). В связи с этим при синтезе была принята схема прямого температурного перепада, согласно которой в нижней части реактора (зоне растворения) помещалась шихта в виде порошкообразного химреактива или обломков природного исландского шпата (рис. 140), в верхней части (зоне кристаллизации) затравочные кристаллы. Зоны растворения и кристал-

поступал в раствор через специальную мембрану, окружающую реактор.

Несмотря на длительную историю своего развития, метод синтеза при низких температурах пока не увенчался получением крупных кристаллов. Более результативным оказался гидротермальный метод.

Гидротермальный синтез кальцита в современном аппаратурном решении с использованием стальных сосудов высокого давления (автоклавов) проводился В. Ф. Сыромятниковым [222], который рекомендовал использовать в качестве растворителя насыщенные водные растворы $CaCl_2$ и углекислоты при температуре $T = 50-600°C$ и давлении $P = 500-1000$ бар. Однако существенных результатов (нарост на монокристальную затравку не превышал 0.1 мм) достигнуто не было. В работах Н. Ю. Икорниковой и В. П. Бутузова [223] описаны методы синтеза кальцита и других тригональных карбонатов в растворах хлоридов щелочных металлов при $T = 300-500°C$, $P = 600-1850$ бар, температурном перепаде $\Delta T = 10-50°C$. Этими авторами была впервые экспериментально показана возможность выращивания в гидротермальных кислых растворах достаточно крупных (до 3 см) кристаллов кальцита и его изоморфных аналогов. В. Г. Лушников [207] предложил использовать в качестве растворителя кальцита водные растворы NH_4Cl и провел серию экспериментов по наращиванию оптического кальцита на затравках, а также получению кристаллов с некоторыми примесными элементами. Поскольку в чистых растворах хлорида аммония шло интенсивное спонтанное зародышеобразование, максимально достигнутые величины нароста по плоскости $(10\bar{1}1)$ даже в длительных циклах кристаллизации не превышали нескольких мм. Решению задачи обеспечения непрерывной кристаллизации кальцита в кислых растворителях значительно способствовали эксперименты Ю. В. Погодина и В. В. Дронова [224], которыми были выращены кристаллы кальцита с толщиной нароста по грани спайного ромбоэдра до 10 мм и показано, что их оптические свойства соответствуют природному исландскому шпату. За рубежом аналогичные работы проводились во Франции [225].

Кристаллизация кальцита исследована в системах $Na_2CO_3-CaCO_3-H_2O$, $K_2CO_3-CaCO_3-H_2O$ и $Rb_2CO_3-CaCO_3-H_2O$ при $T = 400-700°C$ и $P = 0.5-2.5$ кбар [226]. В растворе углекислого калия при температуре растворения 650°C, $P = 1.67$ кбар и $\Delta T = 9-12°C$ получены кристаллы размером 2–5 мм. Водный раствор K_2CO_3 применен при росте кальцита в автоклавах емкостью 20 л, футерованных серебром [227]. Получен монокристальный нарост на затравках по спайному ромбоэдру толщиной 2–3 мм. В СССР

ти титанового сплава, контактирующей с технологической средой, образуется защитная пленка темно-синего цвета, по-видимому, окисного состава. Только после длительной эксплуатации на внутренних стенках нескольких автоклавов обнаружены единичные коррозионные пятна белого цвета. Состав продуктов коррозии, по данным рентгенофазового анализа, в основном рутиловый (TiO_2). Нарушение целостности защитной пленки может быть связано с сохранением участков литой структуры при недостаточной деформации металла в процессе изготовления поковок.

Поисковые работы (опробование новых растворителей, выбор оптимальных физико-химических условий кристаллизации и т. п.) проводились в автоклавах емкостью 0.6 л с внутренним диаметром 50 мм. Опыты в строго контролируемых условиях (при изучении кинетики, при выращивании кристаллов для физических исследований и т. п.) — в футеровках «плавающего» типа (вкладышах) емкостью 2—3 л, состоящих из стакана и силового конического затвора с накидной гайкой и болтами, помещаемых внутрь несущих автоклавов.

Футеровки рассчитаны на восприятие избыточного давления порядка 100—200 бар, которое создается при термическом расширении воды, залитой внутрь несущего автоклава. Это благоприятствует герметичности футеровки по принципу внешней поддержки и нейтрализует тенденцию разуплотнения затворного узла, имеющего детали с различными коэффициентами термического расширения. Наряду с герметичностью данная конструкция характеризуется возможностью создания однородных температурных полей за счет дополнительного термостатирования вкладыша несущим автоклавом. Установка вкладыша в средней части автоклава практически исключает граничные влияния его торцов на температурные поля камер кристаллизации и растворения, что необходимо при выращивании монокристаллов из растворов, имеющих узкие границы метастабильной области кристаллизации.

Коэффициент использования рабочего объема лабораторных автоклавов при увеличении размеров кристаллизационной установки возрастает. Так, для получения монокристаллов, пригодных для изготовления деталей оптических приборов, использовалась опытно-промышленная установка с вкладышем, изготовленным из сплава СТ-1, с внутренним диаметром 250, высотой 2000, толщиной стенки 35 мм, емкостью 100 л и рассчитанным на длительную эксплуатацию при температуре до 400°С. Футеровка сохраняет герметичность благодаря предварительному затягу конических обтюраторов нижнего и верхнего затворных узлов при помощи фланцев со шпильками, а также избыточному внешнему давлению в несу-

лизации разделялись диафрагмой, имеющей несколько отверстий с суммарной площадью открытия 2–5 %. Температура в зоне растворения ($T_р$) была на 4–10°С выше, чем в зоне кристаллизации ($T_к$). За счет перепада температур насыщенный при $T_р$ раствор переносился в зону кристаллизации, где часть растворенного материала отлагалась на затравках и на внутренней поверхности реактора в виде спонтанных кристаллов, после чего обедненный раствор вновь поступал в нижнюю зону, и таким образом осуществлялся замкнутый цикл конвекции. Длительность циклов кристаллизации варьировалась в пределах 20–250 суток, температура 200–400°С, давление 10–150МПа.

Поскольку процесс гидротермальной перекристаллизации проводился в агрессивных по отношению к жаропрочным сталям растворах галогенидов аммония, требовалось применение коррозионно-защитных вкладышей (футеровок).

Для футерования лабораторных автоклавов емкостью 0.3–0.5 л (сталь ЭИ-579), которые использовались для краткосрочных опытов по синтезу, применялись контактные вкладыши из фторопласта.

Использованию для защиты автоклавов значительного (более 10 л) объема, предназначенных для длительных экспериментов, традиционных футеровочных материалов платины и фторопласта препятствуют малая механическая прочность, высокая стоимость и дефицитность платины, низкий предел температурной устойчивости фторопласта, а также ряд других конструктивных и технологических трудностей. Проведенные исследования коррозионной устойчивости некоторых титановых сплавов позволили рекомендовать в качестве материала реактора для гидротермального синтеза в указанных выше растворах сплав СТ-1 (Ti, Al, Zr, Sn).

В практике нашей работы нашли применение два типа лабораторных и опытно-промышленных установок, изготовленных из СТ-1. К первому типу относятся автоклавы, полностью выполненные из титанового сплава, ко второму — «плавающие» футеровки с силовым конусным обтюратором, помещенные в стальной несущий автоклав.

Испытание лабораторных установок в течение 20 000–25 000 ч при температурах 250–400°С и давлении 500–700 бар подтвердили высокую коррозионную стойкость сплава СТ-1 в водных растворах хлористого аммония. Спектральный анализ отработанных растворов и выращенных кристаллов показал отсутствие в них компонентов сплава: Ti, Zr, Sn. Наличие в синтетических кристаллах Al в количестве 0.005 % характерно для природного исландского шпата, который использовался в качестве шихты. На поверхнос-



Рис. 141. Кондиционные кристаллы синтетического оптического кальцита.

[224, 229]. Наиболее часто встречаются грани $(10\bar{1}1)$, $(02\bar{2}1)$ и (0001), отмеченные практически всеми исследователями синтетического кальцита.

В гидротермальных растворах хлористого аммония морфологически устойчивы грани ромбоэдров $(10\bar{1}1)$ и $(02\bar{2}1)$ (рис. 141), которые образуют визуально однородные пирамиды нарастания. При выращивании кальцита на затравках иной ориентации возникают регенерационные пирамиды, а также коробчатые формы. На кристаллах, полученных в растворах бромистого аммония, кроме ромбоэдрических граней присутствуют грани гексагональной призмы $(11\bar{2}0)$.

Скорости роста морфологически устойчивых граней находятся в соотношении: $V_{11\bar{2}0} \geqslant V_{10\bar{1}1} > V_{02\bar{2}1}$. Абсолютные значения скоростей изменяются в зависимости от физико-химических условий синтеза в следующих пределах: $V_{11\bar{2}0}$ от 0.05 до 0.25; $V_{10\bar{1}1}$ от 0.05 до 0.20; $V_{02\bar{2}1}$ от 0.01 до 0.05 мм/сут.

Грани $(02\bar{2}1)$, имеющие минимальную скорость роста, развиваются как плоскости торможения за счет нормального роста граней $(10\bar{1}1)$. Единичные винцинальные холмики чаще всего наблюдаются

щем автоклаве. Давление во вкладыше определяется прочностью несущего автоклава и может варьироваться в пределах нескольких сотен бар. При резком сбросе давления в автоклаве вкладыш не разрушается, а происходит его разгерметизация через один из затворных узлов. Рабочие параметры (P, T) достигаются за счет теплового расширения растворителя во вкладыше и инертной среды (воды) в автоклаве. Нагрев сосуда осуществляется внутренними трубчатыми и наружными ленточными нагревателями. Технологический процесс ведется по температуре и давлению несущего автоклава. Термопары располагаются в специальном кармане, помещенном в свободном пространстве автоклава.

С целью определения температурных характеристик установки были проведены натурные испытания, при которых проводилось одновременное измерение температуры вдоль осевой линии внутри закрытого вкладыша и вблизи его наружной стенки, которое показало отсутствие значительных температурных градиентов в зонах кристаллизации и растворения, а также небольшое различие в температурах на одном уровне во вкладыше и в автоклаве (см. рис. 140). Таким образом, методическая ошибка эксперимента, заключающаяся в невозможности измерения температурного поля непосредственно в зонах кристаллизации и растворения, незначительна и может быть учтена с помощью калибровочных замеров.

Создание работоспособной кристаллизационной аппаратуры на основе 100-литровых вкладышей из сплава СТ-1 позволило осуществить проектирование и изготовление футеровок емкостью 250 и 500 л для серийных промышленных сосудов гидротермального синтеза.

Морфология, реальная структура кристаллов и кинетика роста кальцита

Морфология кристаллов

Кристаллы природного исландского шпата характеризуются чрезвычайным разнообразием габитусов. Достоверно установлено на различных месторождениях порядка 70 простых форм, из которых 19 встречаются наиболее часто. Кристаллы синтетического кальцита, выращенные в гидротермальных водных растворах различного состава, отличаются ограниченным набором простых форм. Нами зафиксированы грани пинакоида (0001), ромбоэдров $(10\bar{1}1)$ и $(02\bar{2}1)$, гексагональных призмы $(11\bar{2}0)$ и дипирамиды $(44\bar{8}3)$, скаленоэдра $(32\bar{5}1)$. Кроме того, по литературным данным известно образование граней $(10\bar{1}0)$, $(21\bar{3}1)$ и $(8\,8\,\bar{16}\,3)$, $(35\bar{8}4)$, $(4\,8\,\bar{12}\,5)$

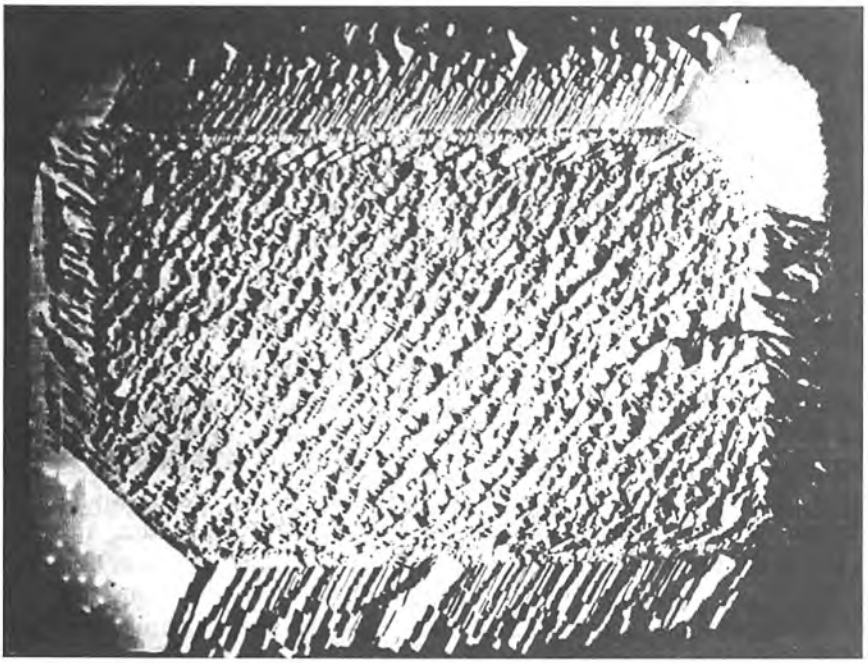


Рис. 143. Вициналъный рельеф грани $(11\bar{2}0)$, натуральная величина.



Рис. 144. Вициналъный рельеф грани (0001).

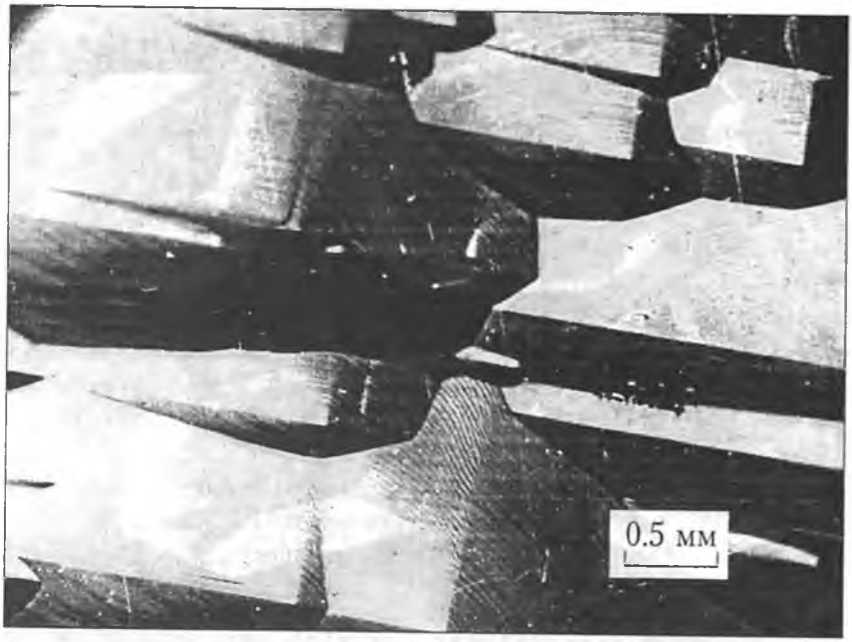


Рис. 142. Вицинальный рельеф грани $(10\bar{1}1)$.

на гранях $(02\bar{2}1)$, обращенных при росте вверх и не защищенных от оседающих микрозародышей и взвешенных в растворе частиц.

Поверхность $(10\bar{1}1)$ покрыта собственным вицинальным рельефом в виде округлых холмиков или тетрагональных пирамид (рис. 142), на склонах которых наблюдаются слои роста.

Скульптура граней призмы в большей мере чем скульптура граней ромбоэдров подвержена влиянию условий кристаллизации. Например, при увеличении пересыщения и длительности кристаллизации возрастает крутизна вицинальных холмиков (рис. 143) и возможно образование на них участков ромбоэдрических граней.

При выращивании кальцита в гидротермальных условиях в присутствии ионов Li^+ минимальную скорость роста и, следовательно, габитусное значение приобретают грани пинакоида (0001), а грани $(10\bar{1}1)$ и $(02\bar{2}1)$ распространены на кристаллах в меньшей степени. Поверхность граней пинакоида покрыта пологими вицинальми в виде тригональных пирамид (рис. 144).

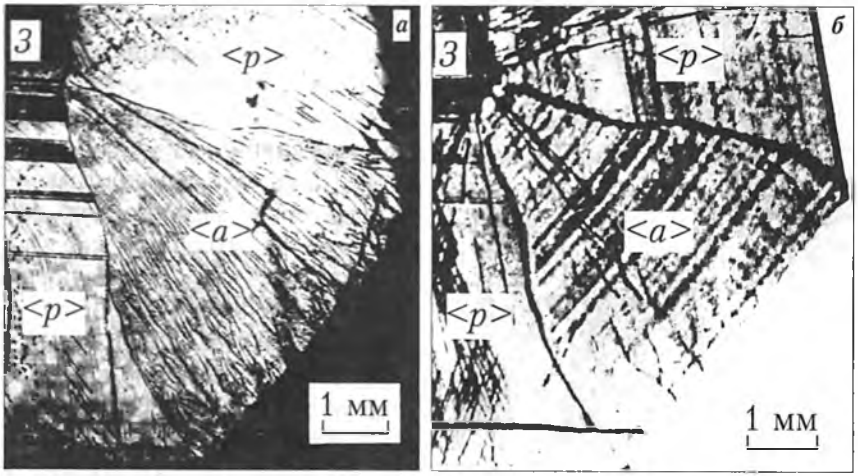


Рис. 146. Фрагмент кристалла, выращенного на затравке по {10$\bar{1}$1} с пирамидами роста граней:
{10$\bar{1}$1} — <*p*> и {11$\bar{2}$0} — <*a*>; *З* — затравка; (*а*) — поверхность травления спайного скола; (*б*) — рентгентопограмма, отражение (10$\bar{1}$1), MoK$_\alpha$-излучение.

рис. 142 показана поверхность (10$\bar{1}$1) из бездислокационной области кристалла кальцита, выращенного на затравке по спайному ромбоэдру. Таким образом, ростовые дислокации в синтетическом кальците так же, как и в кварце [20], не оказывают влияния на скорость роста быстрорастущих граней кристаллов.

Границы пирамид роста <10$\bar{1}$1> и <11$\bar{2}$0> характеризуются более сильным дифракционным контрастом и более четко выявляются при избирательном травлении (рис. 146, *а*, *б*), чем границы между двумя пирамидами <10$\bar{1}$1>. Это может быть связано с тем, что пирамиды <11$\bar{2}$0> и <10$\bar{1}$1> захватывают разное количество примесей, вследствие чего существенно искажаются решетки при их срастании. Однако в отличие от выводов работы [231], искажения решетки на границе пирамид роста в нашем случае не служат местом массового зарождения дислокаций. Повышенная плотность дислокаций ($2 \cdot 10^4$ см$^{-2}$) на стыке секторов наблюдается лишь при образовании «четковидных» пирамид роста <11$\bar{2}$0> (рис. 147).

Образование дислокаций в кристаллах, для выращивания которых использовались затравки синтетического бездислокационного кальцита, не отличается существенно от описанных выше, где в качестве затравок применялся природный исландский шпат. Здесь также наблюдалось массовое зарождение дислокаций в зоне регенерации затравки.

Секториальное и дислокационное строение синтетических кристаллов исследовалось посредством избирательного травления и при помощи рентгеновского дифракционного контраста по методу Ланга. На синтетическом кальците установлена зеркальная симметричность травления поверхностей спайности, принадлежащих одному расколу. Травление и рентгеновская топография дают однозначное представление о характере распределения дислокаций.

Результаты такого изучения показали, что плотность дислокаций в кристаллах незначительна ($10-10^4$ см$^{-2}$). Все дислокации в синтетическом кальците имеют ростовое происхождение. В пирамидах роста спайного ромбоэдра дислокации прямолинейны и нормальны к растущей грани (отклонение не превышает 10–15°). По данным [230], они в основном относятся к краевому типу с вектором Бюргерса, направленным вдоль $[1\bar{2}10]$. Лишь отдельные дислокации можно отнести к винтовым, поскольку они, следуя вдоль $[\bar{1}100]$, не гаснут в отражении $(\bar{1}101)$, а в $(11\bar{2}0)$ погасают полностью.

В пирамидах роста $<11\bar{2}0>$ обнаружено искривление дислокаций, что обусловлено их стремлением занять нормальное положение по отношению к растущей поверхности и характером рельефа грани $(11\bar{2}0)$, на вициналях которой наблюдаются участки граней $(10\bar{1}1)$, по-видимому, образующих собственные пирамиды роста.



Рис. 145. Картина травления плоскости спайности синтетического кальцита.

Области, прилегающие к границам пирамид роста $<10\bar{1}1>$, практически свободны от дислокаций (рис. 145). Подобная секториальность обусловлена тем, что количество дислокаций, образованных в режиме роста, незначительно по сравнению с дислокациями, возникающими на границе «затравка–наросший слой» и унаследованными от затравки. Скорости роста без- и дислокационных участков кристалла в пределах одной пирамиды роста равны, а скульптуры поверхности граней, прилегающих к данным участкам, подобны. Так, на

перепаде температур между камерами роста и растворения автоклава, а также при одинаковой концентрации раствора.

Экспериментально установлено, что на морфологическую устойчивость граней в гидротермальных условиях существенно влияют пересыщение, температура и концентрация раствора, причем наиболее устойчивы грани с минимальной скоростью роста. К таким граням в хлоридных растворах относятся плотнейшие *F*– и *K*–грани: {10$\bar{1}$1}, {02$\bar{2}$1} и {0001} (табл. 33), морфологически устойчивые до пересыщений порядка 1 %. При более высоких пересыщениях даже на этих гранях нарушается плоскопараллельность фронта кристаллизации и реализуется многоглавый рост. Очевидно, такое пересыщение гидротермальных растворов является предельным для роста крупных совершенных кристаллов оптического кальцита. При дальнейшем повышении пересыщения на стенках и арматуре автоклавов происходит нарастание шестоватого агрегатного кальцита в результате интенсивного спонтанного зарождения центров кристаллизации.

Таблица 33
Структурно-геометрическая характеристика некоторых граней кальцита

Символ грани	Плотн. узлов	Характеристика по Хартману [232]	Символ грани	Плотн. узлов	Характеристика по Хартману [232]
10$\bar{1}$1	10.70	*F*	0001	5.00	*K*
11$\bar{2}$0	8.78	*S*	4 8 $\bar{12}$ 5	1.29	*K*
02$\bar{2}$1	6.79	*K*	8 8 $\bar{16}$ 3	1.07	*K*
01$\bar{1}$2	6.70	*S*	35$\bar{8}$4	0.94	*K*
21$\bar{3}$1	5.36	*S*			

Примечание. Узлами считались центры ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} на плоских сетках; плотность пинакоида принята равной 5.00.

Экспериментально установлено, что при пересыщениях более 0.2 % грани кальцита кроме {10$\bar{1}$1}, {02$\bar{2}$1}, {0001} морфологически неустойчивы, о чем свидетельствуют опыты по выращиванию монокристальных шаров. На шарообразных затравках возникают полюса вышеуказанных граней, а на всей остальной поверхности сферы происходит многоглавый рост. Только при пересыщениях порядка 0.1—0.2 % на затравках, параллельных граням {11$\bar{2}$0}, {4 8 $\bar{12}$ 5}, {8 8 $\bar{16}$ 3} и {35$\bar{8}$4}, достигнуто однородное нарастание,

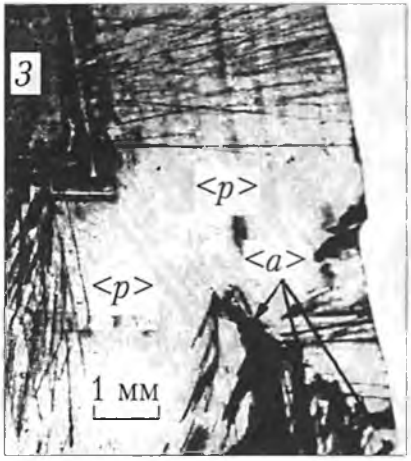


Рис. 147. Ретгентопограмма кристалла с «четковидными» пирамидами роста: отражение $(10\bar{1}1)$, MoK_α-излучение; З — затравка; $\{11\bar{2}0\}$ — <*a*>; $\{10\bar{1}1\}$ — <*p*>.

Были проведены опыты по выращиванию кальцита на затравках с различно обработанной поверхностью: от грубошлифованной до полированной. Часть затравок протравливалась после механической обработки в соляной кислоте. Оказалось, что последующее гидротермальное травление в пределах 0.3—1.0 мм снимает деформированный слой. Характер обработки поверхности затравочного материала не влияет на количество возникающих дислокаций. Отмечено, что плотность дислокаций на гранях, растущих вверх, больше, чем в областях кристалла, прилегающих к вертикальным и обращенным вниз плоскостям затравок (10^5—10^6 и 10^2—10^4 соответственно). Очевидно, макрочастицы, попадающие на растущие поверхности, способствуют зарождению дислокаций.

Поскольку основной источник не унаследованных от затравки дислокаций — частицы твердых включений, то наиболее вероятным механизмом образования ростовых дислокаций может быть некогерентное срастание двух относительно тонких слоев, которыми обрастает включение.

Морфологическая устойчивость граней кальцита в гидротермальных условиях

В данном разделе представлены результаты экспериментального исследования морфологической устойчивости наиболее распространенных граней кристаллов кальцита в зависимости от пересыщения и некоторых других (температура, концентрация) параметров гидротермального синтеза. При этом под морфологической устойчивостью подразумевается способность кристаллов образовывать визуально однородные пирамиды нарастания (в противоположность многоглавому росту).

Для сопоставления скорости роста различных граней опыты одной серии проводились при постоянных температуре, давлении,

высокую тангенциальную скорость роста по сравнению с нормальной, что является одним из условий поддержания однородности фронта кристаллизации.

Повышение морфологической устойчивости граней кальцита с возрастанием температуры и концентрации раствора не безгранично. Росту кальцита на затравках при температуре выше 350°С (в галогенидных растворах) препятствует спонтанная кристаллизация, а концентрация раствора ограничена растворимостью минерализатора в воде.

Экспериментально полученный ряд морфологической устойчивости граней позволяет предположить, что формирование совершенных кристаллов природного исландского шпата происходило из низкопересыщенных (менее 0.2 %) растворов, так как большинство пирамид их роста представлено S– и K–гранями с малой плотностью. Вероятность таких пересыщений гидротермальных растворов увеличивается в связи с их относительно низкими температурами, которые, по оценке исследователей промышленных кристаллов оптического кальцита, по–видимому, не превышают 220°С (при концентрации хлоридных растворов не более 20 %). Образование жильного (шестоватого, зернистого и пористого агрегатного) кальцита происходило в высокопересыщенных (больше 1 %) растворах, о чем свидетельствуют результаты экспериментов.

Формы аномального роста синтетического кальцита

Основные причины возникновения форм аномального роста кристаллов (скелетных, футлярных, коробчатых и др.) — неравномерность поступления питающего материала к растущим граням кристаллов, обусловленная процессами объемной диффузии; влияние примесей; рост в условиях высоких пересыщений.

В настоящем разделе рассмотрены некоторые особенности морфологии и образования коробчатых кристаллов синтетического кальцита (рис. 148), полученных в гидротермальных растворах галогенидов аммония. Использовались выпиленные из спайных выколков природного исландского шпата пластинчатые затравки площадью 10—20 см^2, ориентированные при помощи рентгениометра с точностью $\pm 0.5^\circ$ параллельно граням $\{11\bar{2}0\}$, $\{01\bar{1}2\}$, $\{02\bar{2}1\}$, $\{0001\}$, $\{32\bar{5}1\}$, $\{35\bar{8}4\}$, $\{4\,8\,\bar{12}\,5\}$. Кристаллы представляют собой многогранники с тонкими (0.5—2 мм) стенками, внутреннее пространство которых по обе стороны от затравки занимают закономерно ориентированные субиндивиды и маточный раствор. Субиндивиды, как правило, также не полностью заполнены кристаллическим материалом, а имеют внутреннюю полость. При длитель-

причем $\{11\bar{2}0\}$ является плотнейшей S–гранью, а все остальные относятся к K–граням малой плотности (см. табл. 33).

На S–гранях $\{01\bar{1}2\}$ и $\{21\bar{3}1\}$, имеющих значительную плотность, даже при пересыщениях менее 0.1 % происходит многоглавый рост. Пониженная морфологическая устойчивость S–граней кальцита объясняется, по–видимому, их анизотропией (особенно для граней с цепочками одноименно заряженных ионов). На плоских сетках таких граней имеется только одно направление периодических цепочек связей (ПЦС), что затрудняет движение уступа Косселя и делает маловероятной высокую плотность микроступеней роста. Это в конечном итоге приводит к обособлению субиндивидов, вытянутых вдоль ПЦС, и к потере устойчивости. На затравках, параллельных граням этого типа, однородное нарастание до настоящего времени не получено вследствие технических трудностей по созданию пересыщений менее 0.1 % в процессе гидротермального синтеза.

Изученные грани кальцита по убыванию предельно допустимых пересыщений, при которых еще возможно однородное нарастание в гидротермальных условиях, образуют следующий ряд: $\{10\bar{1}1\}$ (плотнейшая F–грань кальцита), $\{02\bar{2}1\}$ и $\{0001\}$ (наиболее плотные K–грани), $\{11\bar{2}0\}$ (наиболее плотная S–грань), $\{4\,8\,\bar{12}\,5\}$, $\{35\bar{8}4\}$ и $\{8\,8\,\bar{16}\,3\}$ (K–грани малой плотности), $\{01\bar{1}2\}$ и $\{21\bar{3}1\}$ (S–грани высокой плотности).

На морфологическую устойчивость граней непосредственно влияют также температура кристаллизации и концентрация раствора, с повышением которых однородный рост может осуществляться при более высоких пересыщениях, о чем свидетельствует изменение пороговой скорости, выше которой начинается многоглавый рост граней. Так, при температуре 340°C пороговая скорость спайного ромбоэдра в 15 %–ном растворе хлористого аммония составляет 0.45 ± 0.02 мм/сут, при температуре 220°C – 0.19 ± 0.01 мм/сут.

Аналогичная зависимость установлена для граней призмы $\{11\bar{2}0\}$ в растворах различной концентрации при постоянной температуре. Например, при температуре 240°C пороговая скорость роста в 27 %–ном растворе составляет 0.08 ± 0.01 мм/сут, а в 10 %–ном – 0.04 ± 0.01 мм/сут.

Повышение морфологической устойчивости граней с возрастанием температуры и концентрации раствора объясняется увеличением подвижности кальцитобразующих ионов у поверхности граней в первом случае и повышением их содержания в растворе во втором. Эти причины, по–видимому, обеспечивают относительно

Рассмотрим возможные причины увеличения более чем на порядок (до 0.6 мм/сут) скоростей роста этих граней в тангенциальном направлении $V_к$, которые приводят к образованию на затравках $S-$ и $K-$форм кальцита сначала нависающих карнизов, а затем коробчатых кристаллов. Направление движения и геометрия фронта кристаллизации карниза определялись при просмотре под бинокуляром макрослоев на внутренних поверхностях коробчатых кристаллов, скорость $V_к$ — по удалению кромки и карниза от затравки, а также по его относительной толщине.

При выращивании кристаллов из растворов, содержащих специально введенные примеси изоморфных кальциту соединений ($CdCO_3$, $CoCO_3$, $NiCO_3$), или примеси, не входящие непосредственно в структуру кальцита (например, органические соединения), установлено, что в данных условиях также образуются коробчатые кристаллы, подобные описанным выше. Плоская, гладкая поверхность с низким винальным рельефом, без выступов на вершинах и ребрах, а также без впадин и незавершенных слоев роста наблюдается на всей площади граней $\{10\bar{1}1\}$ затравок и субиндивидов. Это говорит о том, что пересыщение не превышает необходимого для однородного роста этих граней.

Рост сингулярных поверхностей при низких пересыщениях определяется плотностью ступеней. В нашем случае образование субиндивидов на фронте кристаллизации ведет к появлению большого количества ступеней и входящих углов, которые, согласно молекулярно-кинетической теории роста, являются энергетически наиболее выгодными позициями для присоединения частиц к кристаллу. Кроме того, поверхность и размеры отдельных субиндивидов много меньше, чем кристаллов в целом. Следовательно, за один и тот же период времени на гранях субиндивида отложится большее количество слоев, чем на гранях затравки. Укрупнение отдельных субиндивидов за счет слияния соседних при геометрическом отборе приводит к уменьшению $V_к$ и соответствующему уменьшению толщины карниза на данном участке.

Аналогичное явление наблюдается на гранях, для которых направление движения карниза перпендикулярно к ребру спайного ромбоэдра. Так, карниз грани $(01\bar{1}1)$, образующийся на затравке по $\{01\bar{1}2\}$, значительно опережает в тангенциальном разрастании карниз грани $(10\bar{1}1)$, имеющий только два входящих угла. Не обнаружено зависимости $V_к$ от величины входящего угла на фронте карниза и от первоначальной ориентации затравок. Иногда на одной грани неоднократно происходила смена направления движения карниза, что, по-видимому, обусловлено как формой кристалла,

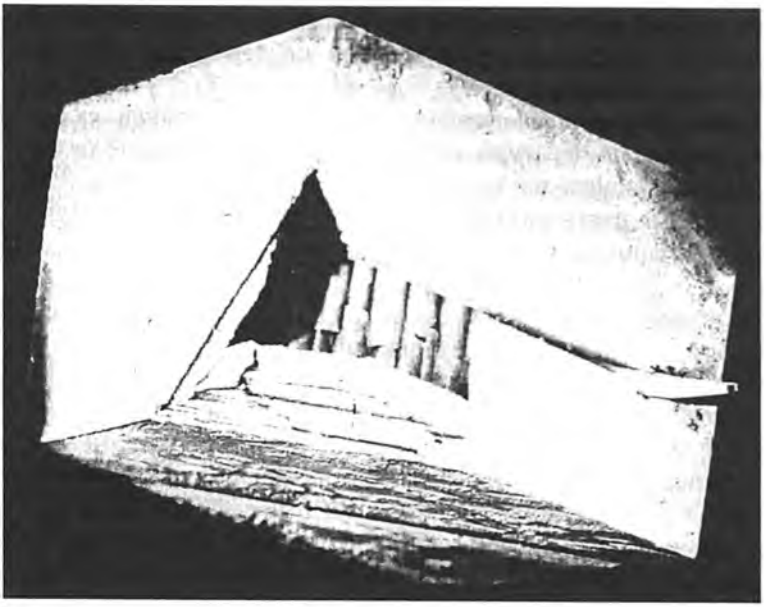


Рис. 148. Коробчатый кристалл синтетического кальцита. Натуральная величина.

ности выращивания, недостаточной для образования замкнутого многогранника, на кристаллах наблюдаются нависающие над затравкой стенки или карнизы.

Структурно-геометрический анализ граней кальцита [232] показал, что при выборе в качестве ПЦС ионных связей Ca^{2+}—CO_3^{2-} на плоских сетках к *F*-граням относятся $\{10\bar{1}1\}$, к *S*-граням — $\{11\bar{2}0\}$ и $\{01\bar{1}2\}$. Остальные использованные при выращивании срезы являются *K*-гранями. В рассматриваемых физико-химических условиях единственными габитусными гранями являются сингулярные *F*-грани $\{10\bar{1}1\}$ кальцита, соответствующие граням куба в структуре NaCl. Они обладают высокой морфологической устойчивостью и минимальной скоростью нормального роста V_n, равной 0.02—0.05 мм/сут. Следовательно, в начальный период кристаллизации *S*- и *K*-формы регенерируют с образованием субиндивидов, ограненных спайным ромбоэдром. На *S*-гранях субиндивиды вытянуты вдоль единственной ПЦС, на *K*-гранях между изометричными субиндивидами образуются трехгранные входящие углы. После завершения регенерационной стадии дальнейший рост кристалла происходит только за счет граней $\{10\bar{1}1\}$.

Таблица 34
Результаты экспериментов по выращиванию кальцита на сдвойникованных затравках

№ опыта	Длит. опыта (сут)	№ индивида	V_α, мм/сут	V_β, мм/сут	V_α/V_β	Средняя V монокрист., (мм/сут)
1	30	1.1	0.183	0.127	1.44	0.115
		1.2	0.183	0.120	1.53	
		1.1	0.076	0.041	1.85	0.056
		1.2	0.074	0.049	1.51	
2	102	2.1	0.060	0.038	1.58	0.048
		2.2	0.062	0.045	1.38	
		3.1	0.075	0.052	1.44	0.048
		3.2	0.069	0.038	1.82,	
3	30	1.1	0.163	0.078	2.09	0.097
		1.2	0.23	0.216	0.57	
		2.1	0.150	0.087	1.72	0.101
		2.2	0.133	0.137	0.97,	
		3.1	0.150	0.117	1.28	0.104
		3.2	0.210	0.113	1.86	
		4.1	0163	0.107	1.52	0.096
		4.2	0.173	0.107	1.62	

цита путем распила или раскола по плоскостям спайности и представляли из себя пластины толщиной 3—6 мм, изогнутые под углом ~ 142° (рис. 149). Грани $\{10\bar{1}1\}$ индивидов двойников этого типа образуют с одной стороны входящий угол ($\alpha = 142°$), а с другой — выходящий двугранный угол ($\beta = 218°$). При росте кристаллов кальцита гранями $\{10\bar{1}1\}$ оба эти угла остаются неизменными. Одновременно в одном и том же опыте проводилось выращивание на сдвойникованных и монокристальных затравках (табл. 34).

Скорость роста граней $\{10\bar{1}1\}$ индивидов двойников, образующих угол α, выше, чем скорость роста граней, образующих угол β. Из 16 измерений в 14 случаях отношение $V_\alpha/V_\beta > 1$ и только в 2 случаях результат обратный. Замечено, что и на монокристальных

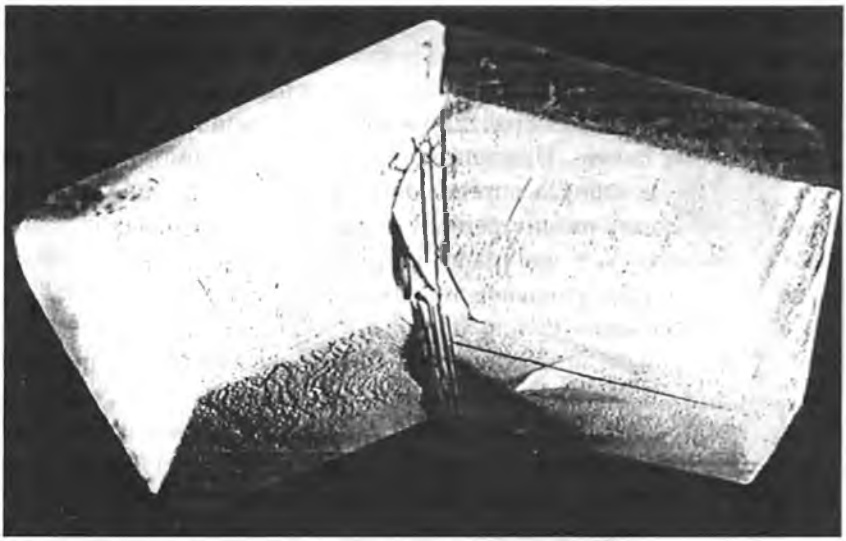


Рис. 149. Кристалл кальцита, выращенный на сдвойникованной затравке.
Натуральная величина.

так и характером конвекционных потоков в автоклаве в данный момент времени.

Таким образом, на основании морфологических исследований можно выделить в качестве главной причины образования коробчатых форм синтетического кальцита появление на фронте кристаллизации многочисленных ступеней и входящих углов. Примесный состав маточного раствора, величина пересыщения и неравномерное поступление питающего материала к растущим граням в меньшей степени влияют на процесс образования рассмотренных форм аномального роста.

Экспериментальное изучение процесса двойникования кальцита

Наиболее крупными, промышленно ценными кристаллами природного исландского шпата являются двойники по (0001) по закону $6'/m'mm'$. Встречаются также двойники по $(01\bar{1}2)$, $(02\bar{2}1)$ и $(10\bar{1}1)$ по закону $mm'm'$ [206]. Высокую относительную скорость роста двойников по сравнению с монокристаллами в результате образования входящих углов объясняет известная гипотеза Ф. Бекке.

Экспериментально исследовался характер кристаллизации кальцита на затравках, сдвойникованных по плоскости $(01\bar{1}2)$. Затравочные кристаллы изготавливались из природных двойников каль-

по выращиванию кальцита на сдвойникованных затравках позволили получить еще одно доказательство того, что даже единственный входящий угол способен вызвать увеличение скорости роста кристаллов примерно в 1.5 раза.

При росте кристаллов кальцита в гидротермальных условиях вновь образующиеся двойники бывают двух типов: по (0001) на кристаллах спонтанного зарождения (рис. 150) и по $(10\bar{1}1)$ на гранях $(02\bar{2}1)$ кристаллов, выросших на затравках (рис. 151).

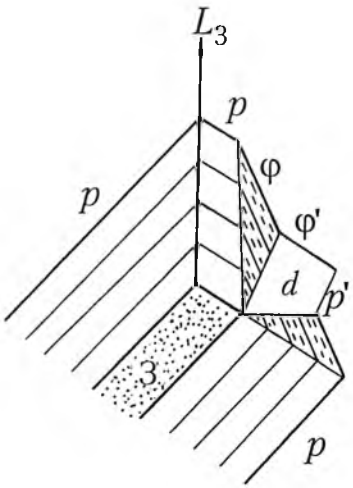


Рис. 151. Схема образования двойника по $(10\bar{1}1)$:
З — затравка по $(10\bar{1}1)$;
φ — пирамида роста $<02\bar{2}1>$;
p — пирамида роста $<10\bar{1}1>$;
d — двойниковый вросток;
p и p' — грани $(10\bar{1}1)$;
φ и φ' — грани $(02\bar{2}1)$.

Механизм образования двойников первого типа можно представить следующим образом:

1. Гетерогенное образование двумерных зародышей, ориентированных параллельно F–грани $(10\bar{1}1)$ с плотнейшими плоскими сетками. Поскольку F–грань у кальцита единственная [232], зародыши по другим плоским сеткам (S– и K–грани) появиться не могут.

2. Формирование первоначального трехмерного зародыша $\{10\bar{1}1\}$.

3. Разрастание этого зародыша и «выклинивание» пирамид роста спайного ромбоэдра медленно растущими гранями (0001) и $(02\bar{2}1)$.

4. Срастание двух зародышей по плоскости пинакоида с разворотом решеток на 60° по закону двойникования $6'/m'mm'$.

5. Образование кристалла–двойника, на котором длительно сосуществуют грани $(10\bar{1}1)$ и $(02\bar{2}1)$ вследствие выравнивания скоростей их роста по механизму действия входящего угла, и взаимопрорастание двойникующихся индивидов (см. рис. 150).

В случае роста монокристаллических зародышей происходит быстрое выклинивание спайного ромбоэдра гранями $(02\bar{2}1)$. Монокристаллы спонтанного зарождения вследствие ничтожной скорости роста новообразованных граней остаются микроскопическими даже в длительных циклах выращивания, в то время как двойники первого типа могут достигать размеров 30 мм по оси третьего по-

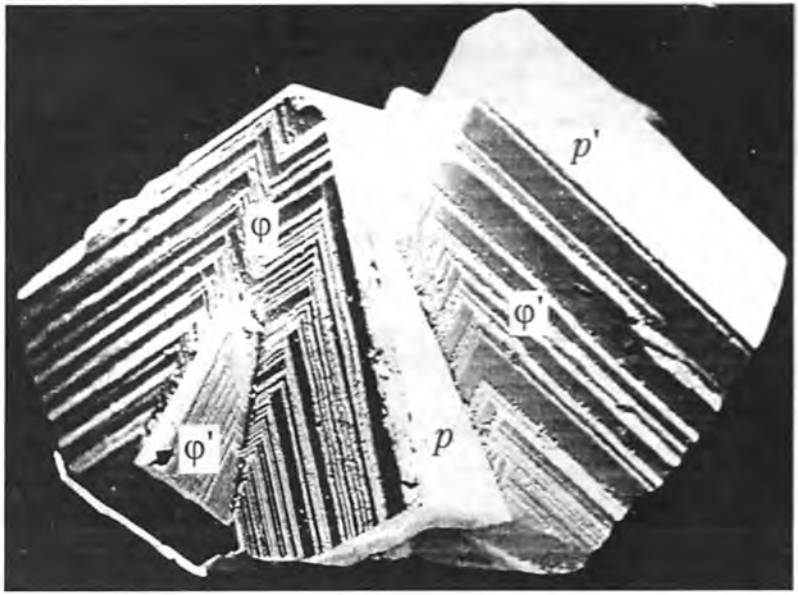


Рис. 150. Двойник по (0001).
p и p' — грани (10$\bar{1}$1), φ и φ′ — грани (02$\bar{2}$1).

затравках противолежащие грани {10$\bar{1}$1} иногда растут с различной скоростью за счет радиальных градиентов пересыщения. Однако, например, в опыте № 3 среднее значение соотношения скоростей роста V_{max}/V_{min} противолежащих граней спайного ромбоэдра равно 1.2 для монокристаллов (на 68 монокристаллах определено 204 значения V_{max}/V_{min}) и 1.6 для двойников, т. е. различие скоростей роста в случае двойников более значительно и не может быть объяснено только градиентами пересыщения. Причем, если в случае монокристаллов невозможно заранее предсказать, какая из граней спайного ромбоэдра будет расти быстрее, то в случае двойников можно с высокой долей вероятности полагать, что грани {10$\bar{1}$1}, прилегающие к углу α, будут иметь более высокую скорость роста чем грани, прилегающие к углу β. Скорости роста V_β в пределах погрешности эксперимента равны скоростям роста монокристаллов, т. е. сам по себе двойниковый шов не служит местом ускоренного зарождения слоев.

Ранее при рассмотрении механизма образования коробчатых форм отмечалось в качестве одной из главных причин увеличения скоростей роста нависающих карнизов образование на фронте кристаллизации многочисленных входящих углов. Эксперименты

зависимости близок к прямой линии (рис. 152), что, по-видимому, связано с усилением спонтанного зародышеобразования при повышении температуры синтеза, а это, в свою очередь, снижает скорость роста на затравках. Изменение давления в кристаллизаторе по-разному влияет на растворимость кристаллов и зависит от физико-химических свойств растворителя. Известно [229], что в растворах хлоридов Li, Na, K, Cs растворимость кальцита возрастает с увеличением давления, а в растворах NH_4Cl уменьшается. При этом снижается и температурный коэффициент растворимости, или величина, характеризующая наклон кривой растворимости, от которой при постоянных T, ΔT главным образом зависит пересыщение в зоне роста и, следовательно, скорость кристаллизации. Действительно, на экспериментальной кривой (см. рис. 152) $V_{10\bar{1}1} = f(P)$ скорость роста убывает с увеличением давления.

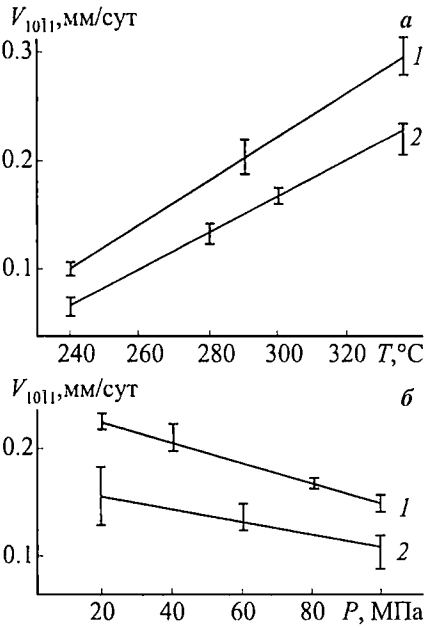


Рис. 152. Зависимость скорости роста грани $(10\bar{1}1)$ от температуры кристаллизации (*а*) и давления (*б*) в растворах NH_4Cl (*1*) и NH_4Br (*2*).

Выращивание кристаллов кальцита на затравку в гидротермальных условиях сопровождается спонтанной кристаллизацией, как правило, в холодных зонах кристаллизатора, там, где пересыщение по тем или иным причинам выше, чем в общем объеме камеры роста. Именно поэтому соотношение массы кристаллов спонтанного зарождения и массы вещества, отложившегося на затравках, — важный критерий метастабильности раствора.

За общий массоперенос (M_o) принято количество материала, отложившегося в зоне роста в единицу времени, отнесенное к объему транспортирующего раствора. Массовой скоростью роста на затравках ($M_з$) обозначено количество вещества, отложившегося на единице поверхности затравки в единицу времени. Массовая скорость спонтанной кристаллизации (M_c) равна массе кристаллов спонтан-

рядка. Иногда наблюдаются закономерные сростки двух и более двойников по (0001).

Причины возникновения двойников детально изложены в работе [233], в которой указывается: «...природа двойников и ориентированных срастаний подчиняется принципу, впервые сформулированному В. И. Вернадским, а именно, отвечает минимуму энергии внутренних границ срастания. С точки зрения кристаллохимии этот принцип сводится к условию наилучшего геометрического соответствия структурных мотивов срастания». Как известно, в плоских сетках пинакоида (K–грани) кальцита находятся или только ионы кальция, или плоские радикалы CO_3^{2-}. Разворот решеток на 60° при образовании двойника приводит к более прочной связи между кальцием и кислородом в элементарном слое пинакоида за счет сближения ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-}, поэтому в соответствии с принципом Вернадского процесс двойникования первого типа осуществляется спонтанно с большой степенью вероятности. Винтовому расположению ионов в слоях роста пинакоида препятствует то обстоятельство, что разворот решеток на 60° может происходить только на стадии появления трехмерных зародышей с гранями (0001), так как двумерные зародыши по K–граням образоваться не могут.

Появление двойников второго типа связано с приростанием в двойниковом положении трехмерных зародышей — спайных ромбоэдров к острым вершинам затравок по $(10\bar{1}1)$. Одновременно на этих вершинах формируются грани $(02\bar{2}1)$, в пирамидах роста которых возникают двойниковые вростки (см. рис. 151). Образующиеся при этом входящие углы обусловливают увеличение скорости роста $(02\bar{2}1)$ и появление вицинального и ступенчатого рельефа этих граней.

Интенсивность спонтанной кристаллизации и двойникования при гидротермальном синтезе, как показали наши эксперименты, коррелирует с концентрацией раствора и его температурой: зависимость от концентрации прямо пропорциональная, а от температуры — экспоненциальная.

Кинетика кристаллизации и массоперенос

По данным [207, 225, 229], растворимость кальцита в растворах хлористого и бромистого аммония экспоненциально увеличивается при возрастании температуры. Исходя из этого, можно было ожидать аналогичную температурную зависимость скорости грани $\{10\bar{1}1\}$ в этих растворителях. Однако в действительности график

Таблица 35
Характеристика заготовок поляризационных призм из исландского шпата

Марка	Сорт	Светопропускание, % (по паспорту)		
		λ = 220 нм	λ = 400 нм	λ = 700 нм
ИШ-У	уникальн.	50		
	экстра	57		
	I	67		
	II	35		
ИШ-В	уникальн.		90	
	экстра		92	
	I		87	
	II		72	
	III		71	
ИШ-И	уникальн.			98
	экстра			98
	I			96
	II			95
	III			90

Для исследования свойств синтетического кальцита из кристаллов выпиливались блоки размером 11×11×21 мм. Одно из коротких ребер параллелепипеда ориентировалось с помощью рентгеногониометра параллельно оптической оси. В отдельных случаях использовались полированные образцы иных ориентаций и размеров.

Спектральное светопропускание

В спектрах пропускания природных кристаллов исландского шпата из различных месторождений, как установлено в работах [211, 234], выделяются три основных полосы поглощения 260—280, 300—310 и 340—350 нм, вызываемые центрами типа CO_{III}^{n-} и Ca^{+}, а также широкая полоса поглощения 220—500 нм, связанная с примесью органического вещества.

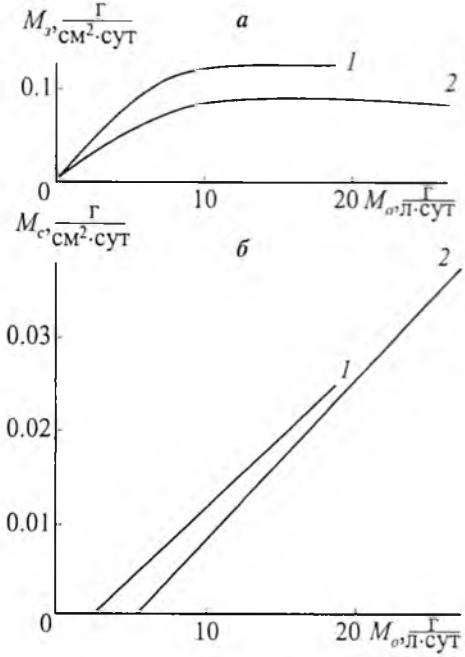


Рис. 153. Зависимость массовой скорости роста (*а*) и спонтанного массообразования (*б*) в растворах NH_4Cl (*1*) и МНЭг (*2*).

ного зарождения, образовавшихся за единицу времени, отнесенной к единице поверхности камеры роста.

Зависимость $M_з = f(M_о)$ (рис. 153) линейна до значений порядка 0.1 г·см$^{-2}$·сут$^{-1}$, а при дальнейшем увеличении общего массопереноса $M_з$ остается практически постоянной. Величина $M_с$ имеет прямую зависимость от $M_о$ (см. рис. 153) во всем интервале и описывается уравнением $M_с = \alpha(M_о - M_{кр})$, где α – коэффициент, зависящий от природы растворителя; $M_{кр}$ – критическое значение массопереноса, при котором в системе начинают появляться кристаллы спонтанного зарождения. При $M_о = M_{кр}$ $M_с = 0$, т. е. весь перенесенный в зону роста материал отлагается на затравках. Из рис. 153 видно, что при использовании раствора NH_4Br значение $M_{кр}$ вдвое выше, чем в растворе NH_4Cl. Хотя значения $M_з$ при $M_о = M_{кр}$ для обоих растворов одинаковы, важно, что данные значения $M_з$ в растворе NH_4Br получаются при ΔT, вдвое большем, чем в растворе NH_4Cl. Следовательно, в растворе NH_4Br можно более точно поддерживать заданное пересыщение в зоне кристаллизации, а также расширить область метастабильного выращивания на затравку в сторону более высокой температуры.

Оптические свойства монокристаллов кальцита

С целью определения областей технического применения было проведено сравнительное изучение основных оптических характеристик природного исландского шпата и синтетического кальцита. Качественные характеристики заготовок поляризационных призм из природного исландского шпата приведены в табл. 35.

т. к. $n_o > n_e$; возможно, этот эффект связан также с худшей обрабатываемостью поверхности пинакоида по сравнению с гранями призм.

В двух направлениях, перпендикулярных *z*, наблюдается смещение полос поглощения на спектральных кривых. Причиной указанного явления может быть частичная поляризация света спектрофотометром, поэтому более корректно определять положение слабо выраженных полос поглощения по спектрам, снятым в неполяризованном свете в направлении оптической оси, т. к. данная кривая в качественном отношении является результирующей двух других.

Необходимо отметить, что основные различия спектров поглощения образцов природного исландского шпата касаются области 220—500 нм, а образцов синтетического оптического кальцита — области 220—330 нм. В более длинноволновой области спектра они подобны.

На исследованных нами заготовках поляризационных призм из исландского шпата выделяются два типа спектра поглощения:

1) имеющие широкую полосу поглощения в области 220—500 нм (заготовки марки ИШИ — 1—3 сортов);

2) имеющие плавный рост светопропускания без явно выраженных полос поглощения, но с различным наклоном кривых в области 220—500 нм, заготовки ИШУ, ИШВ и ИШИ сортов «уникальный» и «экстра». В спектрах данного типа выделяются кривые со слабо выраженной полосой поглощения 300—310 нм, которая проявляется у образцов после нагрева до температуры 400—600°С или УФ облучения с целью увеличения светопропускания. В спектрах синтетического оптического кальцита выделяются два типа кривых светопропускания (рис. 154, табл. 37).

В спектрах первого типа имеется полоса поглощения 320 нм, в спектрах второго типа присутствуют полосы поглощения 240 и 320 нм.

Полоса поглощения 320 нм характерна для всех пирамид роста $<10\bar{1}1>$, $<11\bar{2}0>$ и <0001> синтетического кальцита (см. рис. 154), а полоса 240 нм появляется в случае выращивания ромбоэдрических кристаллов в технологических растворителях с пониженным остаточным парциальным давлением углекислого газа, а также

Таблица 37
Характеристика спектров поглощения кристаллов синтетического кальцита

Тип кривой	Полосы поглощения λ, нм		Условия выращивания
	240	320	
1	–	+	Обычное остаточное давление CO_2
2	+	+	Пониженное остаточное давление CO_2

Таблица 36
Характеристика спектров поглощения природного исландского шпата, по данным [235]

Тип кривой	Полосы поглощения λ, нм				Тип месторождения
	260–280	300–310	340–350	220–500	
1	+	–	+	–	Базальтовые покровы
2	–	–	+	+	Базальтовые покровы (органическая примесь)
3	–	+	+	–	Поле развития туфов (зоны дробления)
4	–	+	–	–	Поле развития туфов (секущие дайки долеритов)

В зависимости от присутствия тех или иных центров и количества примеси органики в природном исландском шпате выделяются четыре типа кривых светопропускания (табл. 36).

Так, для исландского шпата месторождений лавового поля Сибирской платформы характерно присутствие полос поглощения 350 нм (постоянно), 280 нм (часто), 310 нм (редко). В материале из пирамид роста эти полосы маскируются увеличением оптической плотности в видимой и УФ области за счет примеси органики. Для исландского шпата из поля развития туфов характерна интенсивная полоса поглощения 300–310 нм.

Спектры пропускания порядка 50 образцов природного и синтетического кальцита снимались в поляризованном свете в областях спектра 50 000–12 000 $см^{-1}$ (200–900 нм) на спектрофотометре «Specord M40». Светопропускание (T, %), а также значения коэффициентов светопоглощения (K_λ, $см^{-1}$) в УФ области спектра рассчитывались с учетом потерь на отражение от поверхностей образцов.

При изучении спектрального светопропускания природных и синтетических образцов в трех взаимно перпендикулярных направлениях, одно из которых совпадает с оптической осью, установлены следующие закономерности. В направлении, параллельном оптической оси, светопропускание кальцита во всех областях спектра, как правило, ниже, чем в двух перпендикулярных направлениях. Это объясняется тем, что отражение от поверхности образца (R), величина которого зависит от показателя преломления по формуле $R = [(n - l)/(n + l)]^2$, в случае прохождения обыкновенной волны (параллельно оптической оси) выше, чем в любом другом случае,

щение данной полосы поглощения в область 300—310 нм. Подобное смещение одновременно с появлением слабо выраженной полосы 280 нм обнаружено на образце синтетического кальцита, выращенном в смешанном растворителе NaCl и NH_4Cl. Очевидно, данный тип растворителя ближе по своему химическому составу к природным гидротермам, что проявляется и в сходстве спектральных кривых природного и синтетического кальцита.

Для выяснения природы полос поглощения в синтетическом кальците проводилось γ—облучение образцов и их последующий отжиг при 500°С на воздухе. Воздействие ионизирующего излучения, как отмечалось ранее, приводит к росту поглощения в области 220—600 нм и к образованию желтой радиационной окраски, связанной с центрами CO_3^{3-}, CO_3^-, Ca^+. Последующий отжиг образцов при 500°С в течение часа не дает исходной (до облучения) картины спектра. Хотя происходит некоторое увеличение светопропускания в области спектра 220—500 нм, часть радиационных центров сохраняется. Кривые светопропускания синтетического кальцита становятся подобными кривым природного исландского шпата второго типа, т. е. имеющим плавный рост светопропускания от 220 до 500 нм.

Природа полного поглощения света в области 220—500 нм (первый тип спектральных кривых исландского шпата) может быть двоякой: 1) наличие органического вещества (битумов) [210, 236]; 2) радиационное окрашивание на стадии насыщения (центры типа CO_m^{n-}, Ca^+). При отжиге до температуры 400—500°С кристаллы с органической примесью необратимо чернеют, кристаллы с радиационной окраской обесцвечиваются и в УФ диапазоне пропускание их частично увеличивается. Природа полосы поглощения 300—320 нм, встречающейся на всех синтетических и на большинстве природных образцов, по-видимому, обусловлена электронными центрами $|CO_2|$ с оптическими переходами $4a_1(^2A_1) \rightarrow 5a(^2B_2)$, а полосы 240 нм (второй тип спектральных кривых синтетических кристаллов) — дырочными центрами $|CO_3|^-$ (переход $1e_2 \rightarrow 3a_1$) [237]. Анализируя данные по спектральному светопропусканию синтетического кальцита и природного исландского шпата, можно сделать следующие выводы.

Для работы в области спектра с длиной волны более 500 нм с равным успехом можно использовать как природный, так и синтетический кальцит. В области длин волн 340—500 нм светопропускание синтетического кальцита выше, чем у исландского шпата лучших сортов. В области 220—340 нм светопропускание у синтетических кристаллов несколько ниже, чем у природных марки

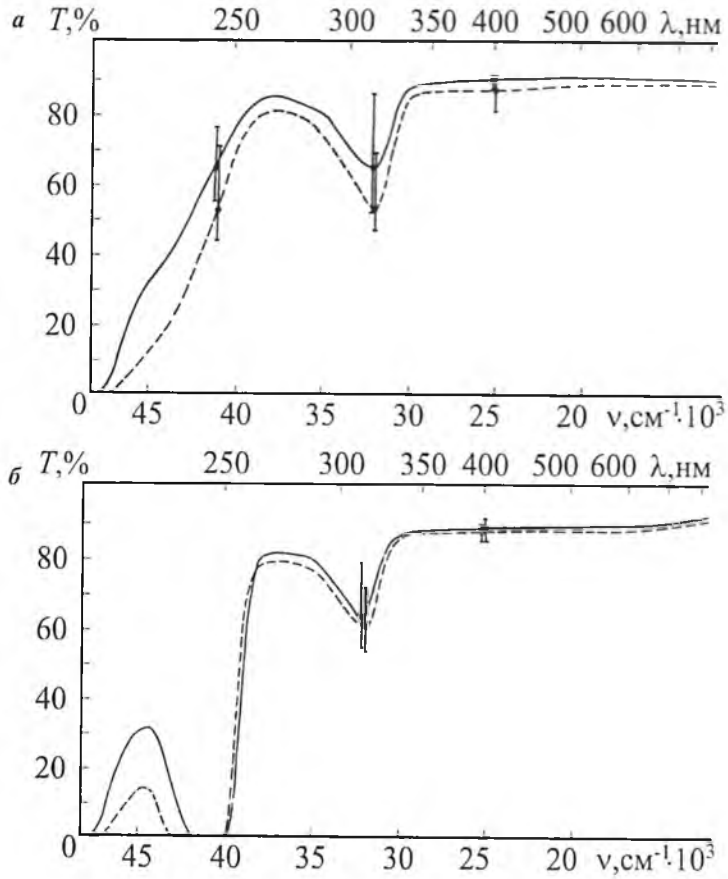


Рис. 154. Светопропускание синтетического кальцита.
Образцы толщиной 10 мм снимались в неполяризованном свете параллельно оси *z*. Вертикальными линиями показан разброс значений *T* (%) по 10 образцам; *а* — первый тип спектральной кривой; *б* — второй тип спектральной кривой.

слабо проявляется при росте кальцита на пинакоидальных затравках. Пик 240 нм наблюдается в спектрах природного исландского шпата из месторождений, связанных с карбонатными породами и приписывается наличию примеси Pb^{2+} [206]. Однако в синтетическом кальците Pb, по данным спектрального анализа, не обнаружен. Отсутствует также характерная для Pb люминесценция. Очевидно природа полосы 240 нм в синтетическом кальците иная, чем в природном.

Полоса поглощения 320 нм наблюдается также на образцах природного исландского шпата марки ИШУ. В природных кристаллах по сравнению с синтетическими наблюдается незначительное сме-

ИШУ сортов «уникальный», «экстра» и первый, но выше чем у исландского шпата остальных марок и сортов.

Из результатов сравнительного изучения светопропускания 20 образцов исландского шпата марки ИШУ и 13 образцов синтетического кальцита следует, что в УФ области спектра в направлении оптической оси синтетический кальцит имеет более высокое светопропускание и меньший статистический разброс значений T (%), чем природный исландский шпат.

Показатели преломления и оптическая однородность

В настоящем разделе даны результаты измерений показателей преломления синтетического кальцита и природного исландского шпата марки ИШУ, проведенные методом призмы [238].

Показатели преломления синтетического оптического кальцита близки к показателям преломления исландского шпата. Однако для синтетического кальцита характерны более стабильные значения показателей преломления (отклонение $n = \pm 1 \cdot 10^{-4}$) по сравнению с природными кристаллами (отклонение $n = \pm 1 \cdot 10^{-2}$) (табл. 38).

Однородность показателя преломления образцов синтетического кальцита изучалась коллиматорным методом, методом Яна–Теллера и Маха–Цандера [239]. При прохождении по коллиматорному методу монохроматического линейно-поляризованного пучка света в направлении, перпендикулярном z, на картинах дифракции обыкновенной и необыкновенной волн наблюдается ростовая полосчатость (зонарные неоднородности) синтетического кальцита. Данный тип неоднородности проявляется только в направлении просмотра, совпадающем с направлением роста, т. е. для синтетического кальцита по плоскостям спайного ромбоэдра (рис. 155, *а*). Изображение прошедшего луча по методу Яна–Теллера (рис. 155, *б*) подтверждает локальные изменения показателя преломления, вызванные ростовой полосчатостью. При отклонении даже на несколько градусов ростовая полосчатость становится не видна. Об этом можно судить по прямым линиям интерферограмм, снятым в направлении, совпадающем с осью z (рис. 155, *в*).

На ряде образцов синтетического кальцита обнаружены оптические неоднородности, не связанные с ростовой полосчатостью. Они представляют из себя V-образные свили, расположенные в плоскости растущих граней спайного ромбоэдра. Изменение показателей преломления для данных неоднородностей оценивается как $6 \cdot 10^{-5}$. По-видимому, свили обусловлены наличием «паразитных»

Таблица 38
Показатели преломления природного исландского шпата (ИШ) и синтетического кальцита (КС), по данным [206, 238]

λ, нм	n_o		n_e	
	ИШ	КС	ИШ	КС
396.2	1.68329	–	1.49777	–
404.7	–	1.68432	–	1.4968
434.1	1.67551	–	1.49424	–
435.8	–	1.67522	–	1.4942
467.8	–	1.67028	–	1.4919
472.2	–	1.66974	–	1.4916
480.0	–	1.66872	–	1.4912
481.1	–	1.66856	–	1.4912
486.1	1.66783	–	1.49074	–
508.6	–	1.66539	–	1.4898
527.0	1.66341	–	1.48870	–
546.1	–	1.66177	–	1.4880
560.7	1.66045	–	1.48690	–
578.0	–	1.65926	–	1.4868
589.3	1.65835	1.65842	1.48639	1.4865
636.2	–	1.65558	–	1.4852
643.8	1.65504	1.65509	1,48640	1.4850
656.3	1.65438	–	1.48457	–

пирамид роста (рис. 156) иррациональных граней, близких по ориентации к растущей грани. Их исследование проводилось методами рентгеновской топографии и на установке со светящейся точкой.

Установлено, что V–образные свили могут располагаться в различных областях наросшего слоя: в призатравочной части, в центре, а также могут проходить через весь наросший слой. Изучение морфологии V–образных свилей выявило, что плоскости, образующие свили, приблизительно совпадают с направлениями призмы второго рода $(11\bar{2}0)$ и острого ромбоэдра $(02\bar{2}1)$ и выходят на грань спайного ромбоэдра в виде отрезков, составляющих угол,

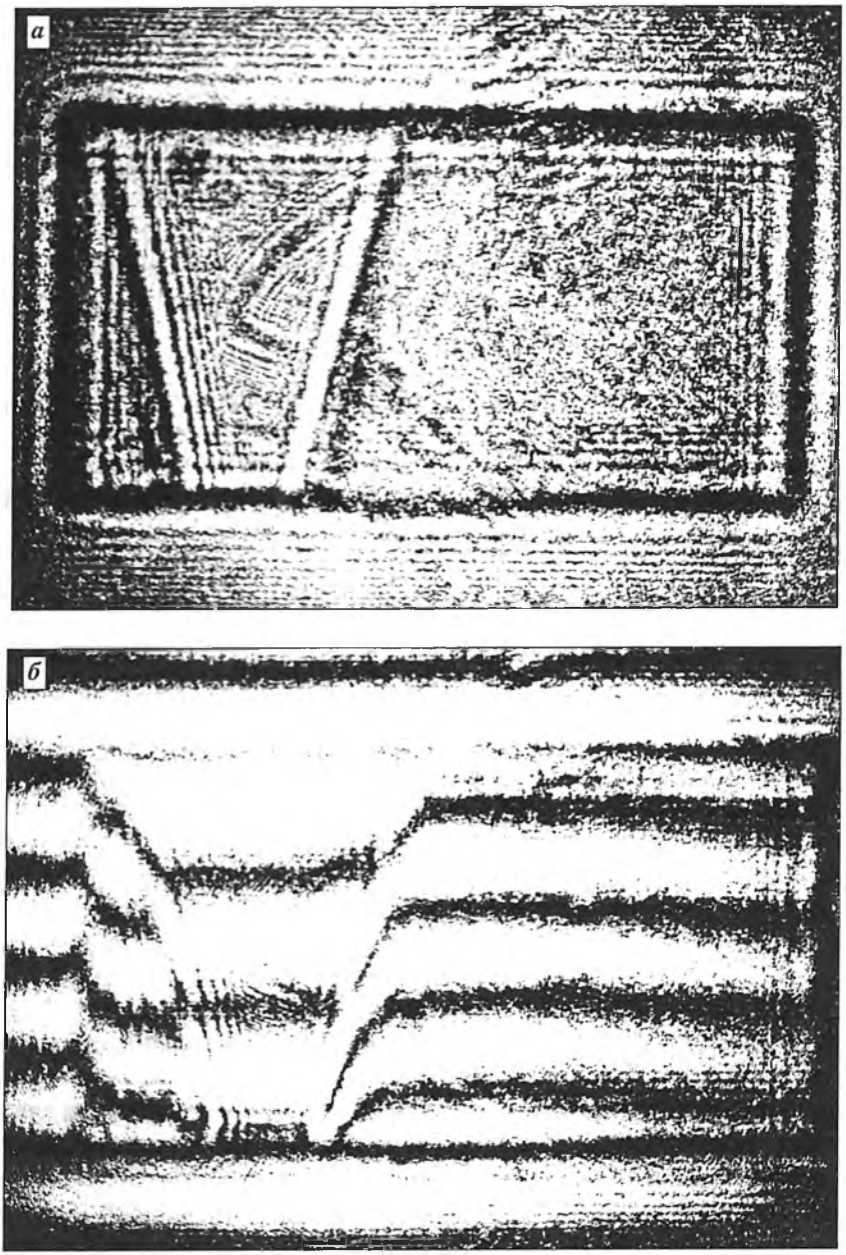


Рис. 156. Свилеподобный дефект в синтетическом кальците, не связанный с ростовой полосчатостью:

а — пропускание в направлении, $\perp z$; *б* — интерференционная картина, $\| z$ (×5).

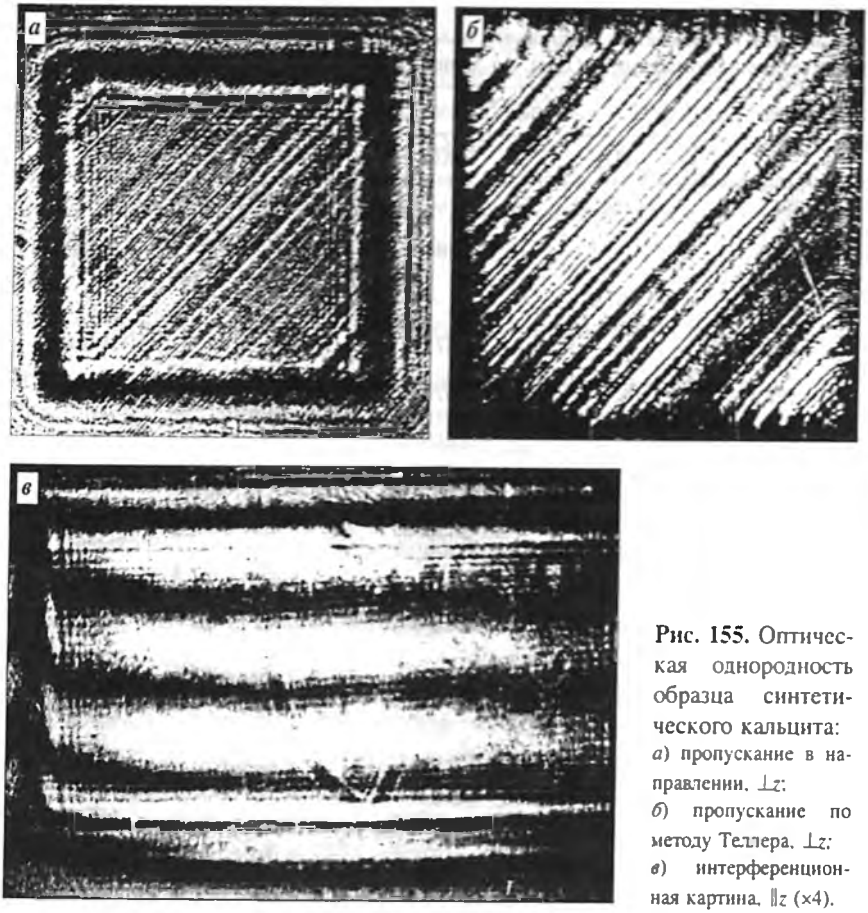


Рис. 155. Оптическая однородность образца синтетического кальцита: *а*) пропускание в направлении, $\perp z$; *б*) пропускание по методу Теллера, $\perp z$; *в*) интерференционная картина, $\parallel z$ (×4).

причем последние строго ориентированы относительно элементов симметрии кристаллов. Видимо, при появлении в наросшем слое точечных дефектов (например, включений) при распространении от них слоев роста за счет более высокой скорости роста граней призмы и острого ромбоэдра по сравнению со спайным ромбоэдром именно в этих направлениях и образуются неоднородности.

В природном исландском шпате ростовая полосчатость не всегда проявляется в трех выбранных направлениях просмотра параллельно и перпендикулярно оптической оси. Это вызвано тем, что природные кристаллы чаще всего образованы пирамидами роста граней различных скаленоэдров, расположенных по отношению к z под различными (не равными 90°) углами. Если же направление просмотра совпадает с плоскостью растущей грани, ростовая полосчатость становится видна.

шпата. Сюда же со значениями η от 20 до 100 попадают образцы синтетического кальцита. В третий интервал ($\eta > 1000$) попадают худшие образцы 1–3 сортов природного исландского шпата. Особенностью светорассеяния синтетического кальцита является наличие небольшого количества пиков с высокими по отношению к фоновым значениями η. Для природных кристаллов максимумы пиков по сравнению с фоновым значением η невелики, однако сам фон располагается, как правило, выше, чем у синтетического кальцита.

По результатам сравнительного изучения оптических свойств природного исландского шпата и синтетического кальцита можно сделать следующий вывод: синтетический кальцит по совокупности показателей качества (светопропусканию, однородности показателей преломления, светорассеянию) соответствует лучшим сортам природного исландского шпата марок ИШУ и ИШВ, а по некоторым свойствам (стабильность светопропускания в области длин волн 340–500 нм) превосходит лучшие природные сорта марки ИШУ.

Фотолюминесценция кристаллов синтетического кальцита

Спектральный диапазон применения синтетического кальцита также как и природного исландского шпата ограничивается наличием фотолюминесценции. В литературе отмечалось наличие полос излучения с максимумами 345, 370, 630 нм [240]. Излучение в области 630 нм хорошо изучено, за него ответственны ионы Mn^{2+}, изоморфно замещающие Ca^{2+} (электронный переход $^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$) [241]. УФ–люминесценция исландского шпата вызвана электронными переходами $^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ в примесных ионах Ce^{3+} [242]. Было отмечено, что интенсивность фотолюминесценции увеличивается от центра к периферии кристалла.

В синтетическом кальците, также как и в природном, обнаружены полосы люминесценции примесей Ce (340, 370 нм), концентрация которых составляет от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ мол. %, и марганца (610–630 нм) концентрацией от 0.001 до 0.1 мол. %. Кроме того, в ряде образцов наблюдалось излучение различной интенсивности в области 400–550 нм. Его причиной могут служить примеси редкоземельных элементов, а также структурные несовершенства.

Радиационная и лучевая стойкость

В последнее время для ряда областей науки и техники требуются синтетические материалы, сохраняющие свои свойства после воз-

Таблица 39
Значения показателя светорассеяния (η) для природного и синтетического кальцита

Интервал значений	Синтетический кальцит			Природный исландский шпат		
	№ образца	марка	η	№ образца	марка и сорт	η
1–10				85/68	ИШУ «уник»	1.6
				85/63	ИШУ «уник»	2.5
				85/70	ИШУ «уник»	5.0
				85/72	ИШУ «экстра»	1.6
10–1000	17/62	КС-240	100	85/71	ИШУ «экстра»	450
	26/5-22	КС-240	23	85/73	ИШУ «экстра»	49
	32/042	КС-400	28	85/74	ИШУ-1	925
	34/9-21	КС-400	48	85/75	ИШВ-1	26
				85/79	ИШИ-2	327
				85/80	ИШВ-3	39
				85/82	ИШВ «экстра»	577
> 1000				85/74	ИШУ-1	2500
				85/75	ИШВ-1	19 000
				85/79	ИШИ-2	4900
				85/80	ИШВ-3	24 000

Светорассеяние

В данном разделе приведены результаты сравнительного исследования светорассеяния в природных и синтетических кристаллах кальцита, проведенного методом комбинационного рассеяния света. В табл. 39 приведены средние значения показателя светорассеяния η в кристаллах.

По светорассеянию природные кристаллы исландского шпата характеризуются большим разнообразием (η колеблется от 1 до $2 \cdot 10^4$). Можно выделить три интервала значений (табл. 39). В первый интервал (η = 1–10) попадают все кристаллы сорта «уникальный» и один из образцов сорта «экстра» марки ИШВ. Во второй интервал значений (от 10 до 1000) попадают образцы марки «экстра», а также лучшие образцы 1–3 сортов всех марок исландского

Таблица 40
Лучевая прочность оптического кальцита

Характеристика образцов кальцита	Лучевая прочность	
	ГВт/см^2	Отн. ед.
Природный (рекламный образец)	12	3
Синтетический	1.80	0.45
	2.12	0.53
	1.96	0.49
	2.28	0.57
	1.52	0.38
	3.36	0.84

Примечание: в качестве эталона использовалось лазерное стекло К–8, лазерная прочность которого, равная 4 ГВт/см^2, принята за единичную.

Испытания лучевой прочности синтетического кальцита проводились при следующих условиях: длина волны лазера 1.06 мкм, длительность импульса 50 пс, диаметр волнового пятна 220 мкм, луч направлен перпендикулярно спайному сколу, толщина образцов порядка 10 мм. Результаты измерений приведены в табл. 40.

Таким образом синтетический кальцит по лучевой прочности сопоставим с природным исландским шпатом и имеет перспективы применения в лазерной поляризационной оптике.

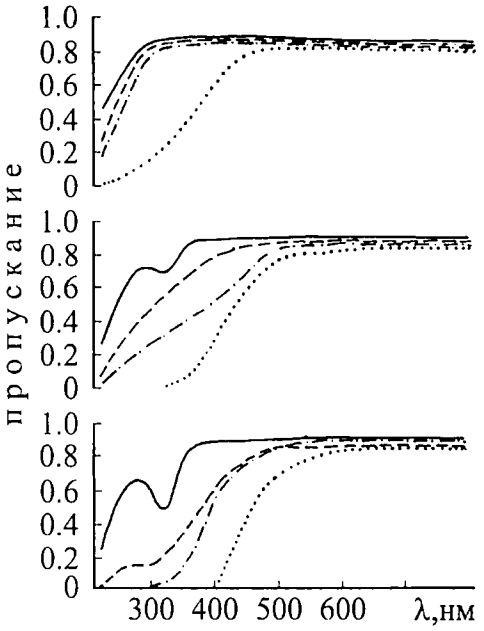


Рис. 157. Спектры пропускания облученных кристаллов синтетического кальцита, содержащих Mn в количествах $5 \cdot 10^{-4}$ % (*1*), $8.1 \cdot 10^{-3}$ (*2*) и $1.4 \cdot 10^{-2}$ (*3*.) Сплошная линия — исходные кристаллы; штриховая линия — доза облучения $1 \cdot 10^5$ Р; штрих-пунктир — доза облучения $5 \cdot 10^5$ Р; пунктир — доза облучения $1 \cdot 10^6$ Р.

действия различных типов излучения. В связи с этим были исследованы радиационная устойчивость и лазерная прочность синтетического кальцита. Радиационная устойчивость изучалась методами ЭПР и оптической спектроскопии в УФ и видимой области спектра на кристаллах синтетического кальцита, выращенных с применением шихты различного состава с контролируемым содержанием примесей.

Исследовалось изменение оптической плотности кристаллов в интенсивности линий ЭПР Mn^{2+} в зависимости от дозы γ–облучения (источник Co^{60}, доза от $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$ Р). В исходных (необлученных) кристаллах наблюдается полоса поглощения в области 316 нм (переход $^6A \rightarrow {}^4E$, ^4A для ионов Mn^{2+}) той или иной интенсивности в зависимости от концентрации структурной примеси марганца.

Облучение, как это уже ранее отмечалось для природного кальцита, приводит к росту поглощения в области полос 280–290 и 350 нм, к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР ионов Mn^{2+}. Это обусловлено образованием радиационных центров окраски щелочно–галлоидных кристаллов и переходом ионов Mn^{2+}, по–видимому, в трехвалентное состояние. Было установлено, что увеличение оптической плотности кристаллов кальцита пропорционально концентрации структурной примеси ионов Mn^{2+} (рис. 157).

разом, области генетического минералообразования с участием фосфора и алюминия не совпадают [245].

Твердость берлинита — 6.5, удельный вес — 2.64 г/см^3, спайности нет, излом раковистый. Химический состав практически не отличается от теоретического (Al — 22.1%, P — 25.4%, O — 52.5 %). В 1935 году была расшифрована кристаллическая структура берлинита [246], что позволило установить ее подобие структуре тригонального кварца (α–SiO_2). Берлинит, как и кварц, относится к тригонально–трапецоэдрическому классу. Пространственная группа симметрии $P3_121$. Изоструктурность $AlPO_4$ и SiO_2 обусловлена, по–видимому, близостью ионных радиусов алюминия, фосфора и кремния. При этом сохраняется суммарный заряд (Al^{3+}, P^{5+} и $2Si^{4+}$).

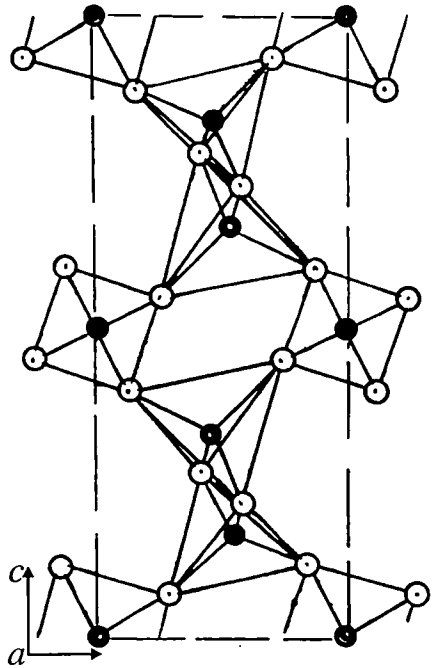


Рис. 158. Проекция структуры берлинита на плоскость, перпендикулярную оси *a*.

Элементарная ячейка $AlPO_4$ (a = 4.93 Å, c = 2·5.47 Å) подобна ячейке кварца с удвоением по оси <*c*>, если в ней ионы Si^{4+} заменить ионами Al^{3+} и P^{5+}. Структуру берлинита можно рассматривать как кварцевую, в которой Si–тетраэдры заменены Al– и P–тетраэдрами, расположенными в узлах правильной гексагональной сетки. Взаимное чередование тетраэдров, период их повторяемости определяется винтовой осью третьего порядка [247]. Проекция структуры берлинита на плоскость, перпендикулярную оси <*a*>, приведена на рис. 158. Межатомные расстояния в берлините Al—O (1.739 Å) и P—O (1.516 Å) близки с межатомными расстояниями Si—O (1.607 Å) для кварца, что наряду с совпадением структур порождает аналогию полиморфных переходов у кварца и берлинита. W. R. Beck [248] и B. Winkhaus [249] доказали существование всех изоструктурных модификаций $AlPO_4$ и SiO_2. Были найдены не только аналоги кварца, тридимита и кристобалита, но и α, β–модификации этих форм. При температуре 584°C α–$AlPO_4$ превращает-

УДК 548.5

Глава 15
ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА

А. И. Мотчаный, П. П. Шванский

Состояние проблемы

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

Первые находки природных кристаллов берлинита были сделаны K. Blomstrend на железорудном месторождении Вестано (Швеция) в 1868 году [243]. Минерал был описан с приведением формулы $2Al_2O_3{\cdot}2P_2O_5{\cdot}H_2O$ или $AlPO_4{\cdot}1/4H_2O$. Природные минералогические образования были представлены сплошными стекловатыми, радиально-волокнистыми массами от светло-серого до бледно-розового цвета. Этот стекловидный крепкий минерал первое время казался аморфным, но высокая твердость (6—7 по шкале Мооса) свидетельствовала скорее о безводном соединении. Соответствие синтетического соединения $AlPO_4$ природному минералу берлиниту было подтверждено рентгенографическими исследованиями [244]. Одной из причин, объясняющих минералогическую редкость берлинита по сравнению с кварцем, может быть та, что содержание фосфора в земной коре на порядок меньше содержания алюминия и много меньше доли кремния. Кроме того, основная масса фосфора связана биогенными процессами минералообразования с кальцием. Алюминий не биогенный элемент. Таким об-

2) перекристаллизация в области отрицательной (ретроградной) растворимости;

3) перекристаллизация в области положительной растворимости.

Первое упоминание о синтезировании ортофосфата алюминия было сделано в 1884 году. A. Schulten [250] получил небольшие гексагональные кристаллы $AlPO_4$, но никаких выводов кристаллографического порядка не сделал. В 1935 году H. Huttenlocher [250] сообщает о синтезе спонтанных кристаллов $AlPO_4$. Использовались концентрированные растворы алюмината натрия и ортофосфорной кислоты. Синтез кристаллов проводился при температуре 250°С. В начале 50–х годов W. Jahn и E. Kordes [251] опубликовали результаты цикла работ по выращиванию берлинита в растворах ортофосфорной кислоты. Были найдены концентрации растворителя и температурные режимы роста $AlPO_4$ на затравку в условиях постоянного температурного градиента. Кристаллизация проводилась при температуре 300—315°С и давлении паров 84—100 атм. Полученные кристаллы разращивались методом температурного перепада при температуре около 350°С и давлении примерно 200 атм. Таким путем были получены хорошо сформированные кристаллы длиной до 30 и толщиной 8 мм. Авторы [251] отметили, что температурный коэффициент растворимости при этой температуре кристаллизации был положительным.

В 1954 году J. Stanley [252] были выращены кристаллы берлинита в гидротермальных условиях методом подъема температуры. Для выращивания применялись насыщенные растворы алюмината натрия в ортофосфорной кислоте (6.1M H_3PO_4). Был определен интервал стабильности $AlPO_4$ в пределах от 132 до 315°С (ниже 132°С образуются кристаллогидраты). Опыты показали, что при повышении температуры $AlPO_4$ становится менее растворимым в кислоте. Растворимость также уменьшалась с уменьшением концентрации самой кислоты. Лучшие результаты были получены при выращивании методом повторных циклов на затравку в растворе $NaAlO_2 + H_3PO_4$. Когда раствор, получившийся в результате реакции алюмината натрия и ортофосфорной кислоты, нагревали от комнатной температуры до 165°С, то получили прозрачные, мелкие, но хорошо сформировавшиеся кристаллы $AlPO_4$ в форме гексагональной бипирамиды с почти одинаково развитыми гранями большого и малого ромбоэдров. В последующем они использовались в качестве затравок. При использовании метода повторных циклов рост прерывался через каждые двое суток для пополнения раствора. Температура поддерживалась в течение всего двухсуточного цикла постоянной (163°С), а весь период роста длился 60 сут.

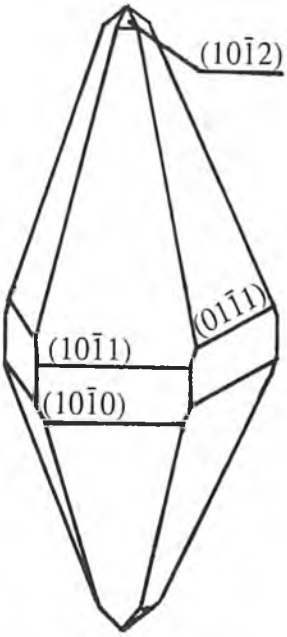


Рис. 159. Габитус идеализированного кристалла $AlPO_4$.

ся в β–$AlPO_4$, изотипичную с β–SiO_2. Характерно, что температура фазовых переходов берлинита несколько ниже, чем у SiO_2. Скорость же фазовых превращений значительно выше, что обусловлено изменением ионных радиусов и зарядов ионов Al^{3+} и P^{5+} в тетраэдрической позиции Si^{4+}, т. е. более слабыми анионно–катионными связями у берлинита по сравнению с кварцем.

Изоструктурность берлинита и кварца объясняет совпадение внешней морфологии α–$AlPO_4$ и α–SiO_2. Для берлинита принята такая же морфологическая установка, что и для кварца. Наиболее распространенными простыми формами на кристаллах берлинита, выращенных в гидротермальных условиях, являются грани положительного (10$\bar{1}$1) и отрицательного (01$\bar{1}$1) ромбоэдров, в меньшей степени грань гексагональной призмы (10$\bar{1}$0). Реже встречаются грани тупого ромбоэдра (10$\bar{1}$2), тригональной дипирамиды (11$\bar{2}$1), положительного трапецоэдра (51$\bar{6}$1), ромбоэдров (10$\bar{1}$3), (12$\bar{3}$1), (30$\bar{3}$1), (50$\bar{5}$2) и пинакоида (0001). Габитус идеализированного кристалла представлен на рис. 159.

Гидротермальное выращивание берлинита. Литературный обзор

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

Все известные способы получения берлинита можно разделить на три модификации:

1) кристаллизация из насыщенных растворов при постоянном подъеме температуры;

плексов. К недостаткам способа следует отнести появление ростовых двойников и усложнение аппаратуры синтеза.

В последние годы велся интенсивный поиск новых растворителей для выращивания $AlPO_4$. E. Kolb и др. [259] изучали растворимость берлинита в HCl, CH_3COOH, NaCl, NH_4F, NaOH. K. Byrappa и др. [263] провели исследования по растворимости $AlPO_4$ в таких растворителях как NH_4Cl, HCOOH, NaF и KF. В работе [264] была изучена растворимость берлинита в растворах H_3PO_4, HCl, H_2SO_4 разной концентрации. Наиболее обнадеживающие результаты по получению «сухих» монокристаллов берлинита приведены в [265]. В качестве растворителя успешно использовались 6M и 9M H_2SO_4. Рентгеновская топография показала, что качество кристаллов сравнимо с лучшими образцами синтетического кварца.

Экспериментальные исследования по выращиванию берлинита

Опыты по синтезу ортофосфата алюминия во ВНИИСИМСе были начаты в 1979 году. Поскольку процесс осуществлялся из высокоагрессивных растворов, эксперименты проводились в автоклавах, оснащенных коррозионнозащитными контактными вкладышами. Большая часть опытов по изучению P–V–T зависимостей и синтезу берлинита проводилась во фторопластовых вкладышах емкостью 0.3—1.0 л (рис. 161). Автоклавы уплотнялись при помощи нажимных болтов по медному кольцу. Герметично закрытые автоклавы помещали в трех– и пятикамерные электропечи. Нагрев автоклавов осуществлялся двумя независимыми нагревателями, обеспечивающими необходимый температурный градиент для перекристаллизации и синтеза. Контроль температуры в автоклаве осуществлялся хромель–копелевыми термопарами, спаи которых помещали в каналы в донной части и крышке автоклавов. Погрешность регулирования составляла ± 3°C, по температурному перепаду ± 2°C. Следует отметить, что конструктивные особенности трех– и пятикамерных

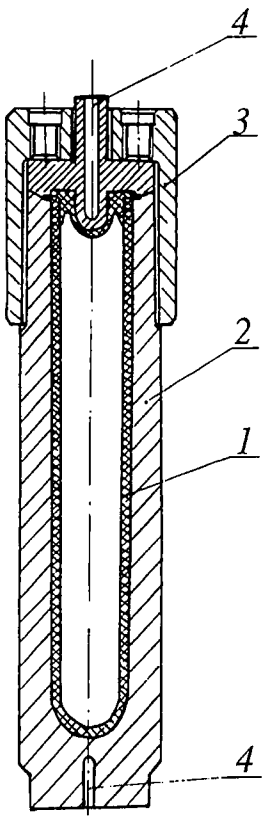


Рис. 161. Автоклав с тефлоновым вкладышем: *1* – вкладыш; *2* – корпус; *3* – крышка; *4* — каналы для термопар.

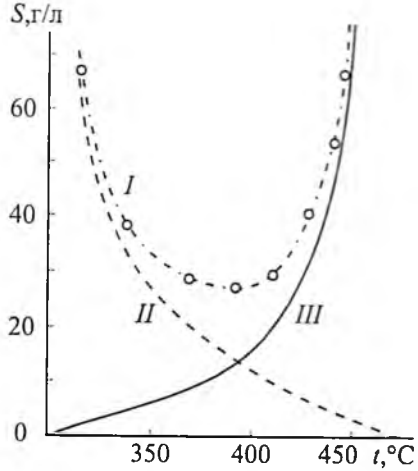


Рис. 160. «Седловидная» кривая растворимости берлинита в H_3PO_4.

В этих условиях вырастили кристалл длиной до 8.9 см (3.5 дюйма) и весом 80 г. Так как метод повторных циклов трудоемок (постоянное пополнение раствора) и кристаллы растут с двойниками и полосчатостью (вызванной перерывами в процессе роста), J. Stanley пробовал растить $AlPO_4$ в течение одного длительного цикла с постепенным повышением температуры на 1°C от 145 до 198°C. Были получены достаточно крупные кристаллы, но по качеству они уступали кристаллам, выращенным методом повторных циклов. Своими работами J. Stanley положил начало системному подходу в изучении гидротермального синтеза берлинита.

Позднее были описаны [253–261] разнообразные по техническим приемам способы гидротермального получения берлинита при обратном температурном перепаде. Эти работы позволили уточнить фазовые равновесия и растворимость $AlPO_4$ в кислых средах. Авторами [260] были изучены P–V–T зависимости водных растворов H_3PO_4, а также установлено, что при температуре 150–500°C температурный коэффициент растворимости берлинита в этих растворах при постоянном коэффициенте заполнения $(\partial S/\partial T)_{\alpha_f}$ отрицателен. Давление в исследуемых системах при температурах 150–500°C было существенно ниже, чем для чистой воды.

Несколько иные результаты по растворимости приведены в работе [262]. При хорошем совпадении данных в области температур до 350°C отмечается смена знака температурного коэффициента растворимости при 350–370°C. Авторы работы [245], подтвердившие эти данные, считают седловидный вид кривой растворимости наложением двух кривых (рис. 160). Кривая *I* – это результат разложения легкорастворимых гидрокомплексов, находящихся в растворе. Она асимптотически сближается с осью температур по мере ее повышения. Кривая *II* отражает совместное плавление берлинита и ортофосфорной кислоты. Способ выращивания берлинита, разработанный А. А. Штернбергом, в высокотемпературной области позволяет получать кристаллы с низким содержанием аквакомп-

$H_3PO_4+H_2O+AlPO_4$, после чего автоклав извлекался из печи и охлаждался в течение 10—15 мин до комнатной температуры. Образцы (спонтанные кристаллы размером 0.1—1.0 мм) извлекались из автоклава, тщательно промывались в дистиллированной воде, просушивались и взвешивались. Растворимость берлинита определялась по потере веса шихты. Следует отметить, что при использовании данного метода в случае наличия у материала отрицательной растворимости могут возникнуть дополнительные трудности, главная из которых — возможность дальнейшей потери веса образца в течение времени закаливания. Авторами [258] экспериментально определено, что при оптимальной длительности закаливания в 5 мин в опытах, где закаливание продолжалось 15 мин, были получены незначительные изменения растворимости. Таким образом, кинетика растворения была достаточно медленной в течение времени закаливания (10—15 мин), и наши измерения имели незначительные погрешности. Установлено, что для всего рассматриваемого интервала концентраций и температур характерна ретроградная зависимость растворимости берлинита от температуры (рис. 163). При температуре 160°С значения растворимости соответственно равны 4.9 %, 7.5 %, 13.2 %, а при температуре 210°С значения растворимости соответственно 1.6 %, 2.7 %, 4.4 %.

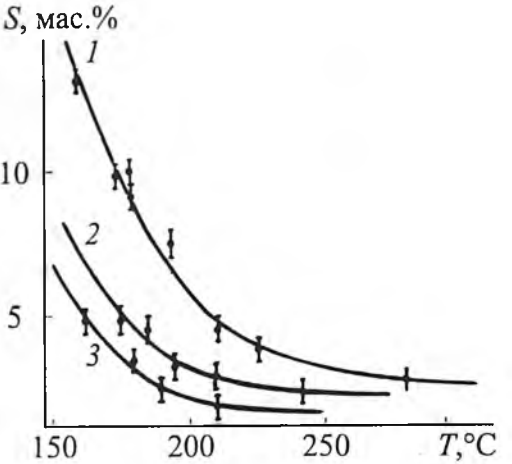


Рис. 163. Растворимость берлинита в растворах ортофосфорной кислоты в зависимости от концентрации:
1 — 8.7М; *2* — 6.1М; *3* — 4.0М.

Полученные данные позволили целенаправленно вести исследования по синтезу и перекристаллизации берлинита. Прежде всего, была решена задача получения спонтанных кристаллов, пригодных для использования в качестве затравок. Размеры их должны быть не менее 4—6 мм, поскольку более мелкие кристаллы трудно сохранить в опытах по их разращиванию. При этом использовалась методика, предложенная в [252]. Исходный раствор готовили из концентрированной ортофосфорной кислоты марки «Ч» и реактива $AlPO_4{\cdot}3H_2O$ марки «Ч». Так как с уменьшением концентрации

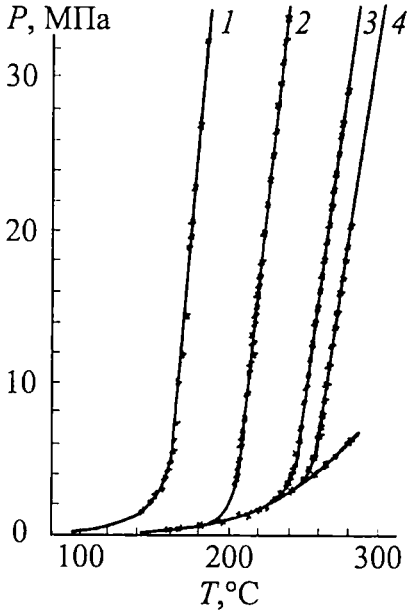


Рис. 162. Экспериментальная *P–V–T* диаграмма водных растворов H_3PO_4: *1* – 4.0М; *2—4* — 8.7М.

электропечей приводят к тому, что температурное поле каждого автоклава индивидуально и может изменяться от опыта к опыту. С целью уточнения тепловых полей были проведены калибровочные циклы, в которых каждый автоклав снабжался двумя термопарами. Эти опыты позволили оценить стабильность температурных полей при различных режимах и ввести необходимые поправки. Было установлено, что температура в автоклавах одной печи может отличаться на 10—15°С, а для одной ячейки от опыта к опыту на 5—10°С. Для уменьшения колебаний температуры было признано целесообразным схему размещения автоклавов и термопар в печи во всех опытах оставлять постоянной. В последующих экспериментах регулировка температуры осуществлялась с помощью термопар, установленных в одном из автоклавов. Как правило, для лучшего контроля температуры, термопары ставились еще в двух автоклавах.

С целью определения и подтверждения литературных данных по *P–V–T* соотношениям и растворимости $AlPO_4$ были проведены физико-химические исследования гидротермальных растворов ортофосфорной кислоты. Исследования зависимостей между температурой, давлением, плотностью и составом раствора проводились в изохорических условиях в диапазоне концентраций 4.0—8.7М H_3PO_4, температурном интервале 100—300°С и давлении до 30 МПа. Коэффициент заполнения автоклавов варьировали от 0.8 до 0.95. Полученные *P–V–T* диаграммы (рис. 162) хорошо согласуются с приведенными в [260]. Была проведена серия опытов по изучению растворимости берлинита в растворах ортофосфорной кислоты с концентрацией 4.0—8.7М в диапазоне температур 150—300°С и коэффициентом заполнения автоклава 0.9. Выдержки автоклавов в изотермических условиях в течение трех суток было достаточно для установления термодинамического равновесия в системе

тинках, вырезанных перпендикулярно оси <c>, отчетливо видны зоны, микроскопических включений в виде концентрических шестиугольников, вызванных перерывами в процессе роста (рис. 164). Для изучения влияния ориентации затравочных пластин на скорость роста и совершенство наросшего материала проведена серия опытов с затравками различной ориентации (затравочные пластины $z-$, $x-$ и $y-$ срезов). Наибольшая средняя скорость роста в направлении пинакоида |0001| 0.08–0.12 мм/сут, в направлении положительного $|10\bar{1}1|$ и отрицательного $|01\bar{1}1|$ ромбоэдров, а также призмы $|10\bar{1}0|$ скорость роста 0.02–0.05 мм/сут. Тем не менее, таким путем были получены затравки, которые позволили провести исследования по перекристаллизации берлинита.

Уменьшить содержание ростовых дефектов и тем самым получать образцы, пригодные для физических исследований возможно при осуществлении перекристаллизации берлинита в условиях постоянного градиента температур. Данный способ выращивания хорошо разработан для кварца, кальцита и других минералов. Именно этот метод позволяет существенно снизить количество ростовых дефектов в кристаллах, поскольку рост осуществляется при постоянных термобарических параметрах.

С учетом ретроградной растворимости при перекристаллизации берлинита затравочные кристаллы помещались в нижней части автоклава (зоне роста), а шихта – в верхней (зоне растворения). Температурный перепад между зонами создавался с помощью диафрагмы (фторопластового диска с кольцевым зазором 6–10 % от площади внутреннего сечения вкладыша), установленной в центральной части автоклава.

Выращивание проводилось при температуре 140–240°C, концентрация H_3PO_4 менялась от 4 до 8.7M. Температурный перепад варьировали в интервале 30–50°C, коэффициент заполнения 0.8–0.95. В качестве затравок использовали пластины, вырезанные параллельно $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$ и (0001) толщиной 1.0–2.5 мм. Затравочные пластины перед опытом шлифовали и полировали для выявления двойников. Точность ориентации затравочных пластин составляла порядка 1°, так как отклонение ориентации среза более чем на 1.5–2° приводит к дефектам в наросшем слое в виде скопления большого количества газово-жидких включений. Поскольку известно, что при гидротермальном синтезе кварца пирамиды роста быстрорастущих граней не двойникуются, были отработаны условия получения берлинита на базисных затравках. Для определения соотношения скоростей и получения крупноразмерных кристаллов длительность циклов по перекристаллизации берлинита составляла от 20 до 452 сут. Во всех опытах отмечается

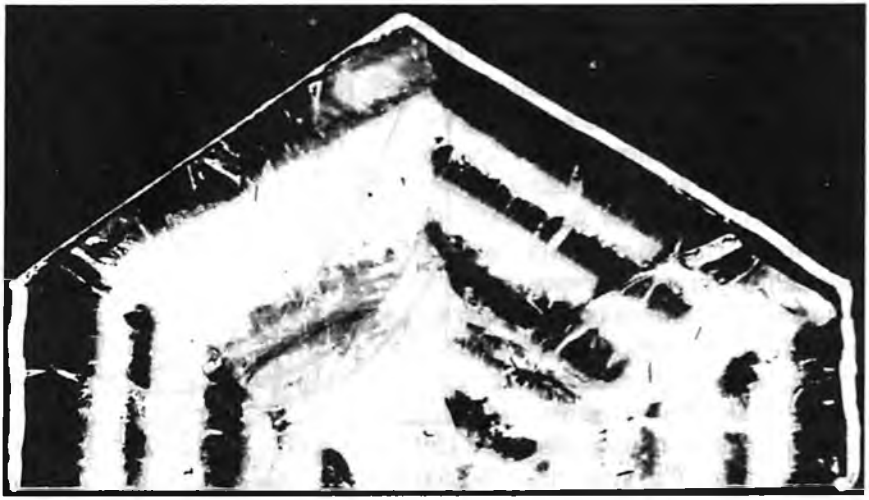


Рис. 164. Зоны микровключений на базисной пластине $AlPO_4$.

H_3PO_4 растворимость фосфата алюминия резко падает, по результатам проведенных опытов пришли к выводу, что лучше всего использовать ортофосфорную кислоту концентрацией 8.7М (плотностью 1.42 г/см^3). Для выбора необходимых условий кристаллизации была проведена большая серия опытов по изучению влияния различных факторов (температуры, давления, состава раствора и др.) на образование спонтанных кристаллов. Лучшие результаты были достигнуты при использовании раствора 8.7М H_3PO_4, насыщенного $AlPO_4{\cdot}3H_2O$ (1.1М/л) при коэффициенте заполнения 0.9. Около 40 % синтезированных кристаллов имели размеры более 2 мм по оси <*c*>. Некоторые из них достигали 4—8 мм и применялись в последующих опытах в качестве затравок. Внешняя морфология выращенных спонтанных кристаллов одинакова: кристаллы вытянуты по оси <*c*>, у многих из них грани не плоские, что, очевидно, вызвано растворением кристаллов при охлаждении автоклавов.

Методом последовательного разращивания в серии из 9—12 опытов были получены кристаллы берлинита весом около 100 г размером по оси <*c*> 80—90 мм. Сформированы они медленно растущими гранями положительного ($10\bar{1}1$) и отрицательного ($01\bar{1}1$) ромбоэдров и гранями призмы ($10\bar{1}0$). Средние скорости роста для ромбоэдров 0.01—0.11 мм/сут, а для призмы 0.02—0.03 мм/сут. Установлено, что вырастить бездефектные кристаллы подобным методом невозможно. Визуально прозрачный наросший слой интенсивно сдвойникован, имеет проколы и включения. Например, на плас-

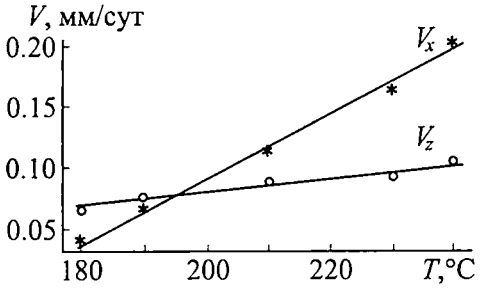


Рис. 165. Температурная зависимость скоростей роста V_z и V_x в 6М H_2SO_4 и $\Delta T = 10°C$.

ратуре кристаллизации 232°C и $\Delta T = 8°C$. Выращены визуально прозрачные кристаллы псевдопирамидального габитуса с усеченными вершинами с толщиной наросшего слоя до 15 мм. Основными формами на них являются пинакоид (0001), положительный $(10\bar{1}1)$ и отрицательный $(01\bar{1}1)$ ромбоэдры, гексагональная призма $(10\bar{1}0)$ и тупые ромбоэдры $(10\bar{1}2)$ и $(10\bar{1}3)$.

Морфологические исследования кристаллов, выращенных в H_2SO_4, выявили следующие соотношения скоростей:

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

Так при $T = 240°C$, $\Delta T = 10°C$ и концентрации H_2SO_4 6М скорости имеют значения $V_{(11\bar{2}0)} = 0.18-0.30$, $V_{(0001)} = 0.07-0.10$, $V_{(01\bar{1}1)} = 0.03-0.04$ и $V_{(10\bar{1}0)} = 0.02-0.03$ мм/сут. Температурная зависимость скоростей роста V_z и V_x для раствора 6М H_2SO_4 показана на рис. 165.

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

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

Влияние условий кристаллизации на морфологию кристаллов берлинита

На морфологию кристаллов берлинита, выращиваемых в гидротермальных условиях оказывают влияние многие факторы (термоди-

тенденция уменьшения скорости роста по пинакоиду с увеличением длительности цикла. Так, в опытах длительностью 28 сут скорости роста $V_{(0001)}$ варьируют в пределах 0.1—0.15 мм/ сут, а с увеличением длительности наблюдается снижение скорости роста на порядок до 0.01 мм/сут. Скорость роста кристаллов берлинита следует рассматривать как величину, имеющую две составляющие: 1) рост за счет пересыщений, возникающих в гидротермальном растворе при повышении температуры (реализация условий ретроградной растворимости); 2) скорость роста, вызванная пересыщением в камере роста величиной температурного перепада. Таким образом в начальной стадии опыта при вводе автоклава в режим наблюдается более высокая скорость роста, а после установления постоянных термобарических параметров синтеза скорость роста определяется преимущественно величиной перепада температур между камерами растворения и роста. Это подтверждается большим количеством газово-жидких включений в призатравочной зоне, т. е. образованных в период резких колебаний параметров кристаллизации. В результате удалось получить [267] визуально прозрачные кристаллы псевдопризматического габитуса с усеченными вершинами и толщиной наросшего слоя 10 мм.

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

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

Были изучены особенности роста в растворах серной кислоты концентрацией 4—9М при температуре 160—280°C, перепаде температур 4—15°C и коэффициенте заливки автоклава 0.8—0.95. Раствор серной кислоты определенной молярности предварительно насыщался порошком $AlPO_4{\cdot}3H_2O$. Шихтой служил мелкокристаллический берлинит размером более 0.5 мм. Рост в основном проводили на базисных и призматических затравках. Наиболее качественный наросший слой был получен в растворе 6М H_2SO_4 при темпе-

симметрии граней и аналогичны таковым на гранях кристаллов кварца, что позволяет идентифицировать простые формы на кристаллах берлинита [269]. На гранях ромбоэдра вициналыные фигуры роста представлены округлыми асимметричными буграми (плоскостная симметрия m), грани призмы характеризуются штриховкой, параллельной ребру призмы и ромбоэдра (плоскостная симметрия 2), грани трапецоэдра — косой штриховкой (плоскостная симметрия 1).

Различно влияние на внешнюю морфологию pH раствора, пересыщения и примесей. При выращивании в H_3PO_4 методом постоянного температурного градиента с малыми пересыщениями основными формами являются грани положительного и отрицательного ромбоэдров. С увеличением пересыщения грань z–ромбоэдра исчезала и появлялась грань призмы. В растворах, содержащих в качестве примеси анионы NO_3^-, в условиях малых пересыщений преимущественно образуются кристаллы $AlPO_4$, имеющие грани положительного ромбоэдра. С увеличением пересыщений наблюдаются хорошо развитые грани призмы $(10\bar{1}0)$. В растворах с примесью аниона SO_4^{2-} при малых пересыщениях на кристаллах берлинита преимущественно развиваются грани r и z ромбоэдров и реже призмы. С увеличением пересыщения появляется хорошо развитая грань призмы, кристаллы становятся почти изометричными [270].

Влияние pH раствора на габитус кристаллов берлинита изучалось в работе М. С. Дадашова [271]. Отмечается, что габитус кристаллов в случае спонтанной кристаллизации меняется при разных значениях pH, создаваемых избытком H_3PO_4 (до pH=7) и добавлением $(CH_3)_4NOH$, $(C_4H_9)_4NOH$, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_4NBr+NaOH$ в различных количествах в интервале pH = 12.5—7. Так, при pH < 7 растут грани положительного и отрицательного ромбоэдров, а при высоких значениях концентрации OH^--групп кристаллы сильно вытянуты в направлении оптической оси с хорошо развитыми гранями гексагональной призмы $(10\bar{1}0)$ и пинакоида (0001). При высоких значениях pH раствора для $AlPO_4$ характерны грани пинакоида (0001). В щелочной среде скорость роста пинакоида очень маленькая, грани ромбоэдров почти исчезают, и кристаллы приобретают форму, близкую к гексагональной призме. Таким образом, грань призмы появляется при больших пересыщениях независимо от состава раствора. Добавление примесей в ростовую среду в виде двух- и трехвалентных металлов приводит к изменениям в цвете и габитусе кристаллов берлинита [263].

намические условия выращивания, pH раствора, пересыщение, наличие примесей и т. д.).

Как отмечалось выше, основными кристаллографическими формами являются грани ромбоэдров — положительного r $(10\bar{1}1)$ и отрицательного z $(01\bar{1}1)$. Грани ромбоэдров r и z бывают притуплены ромбоэдрами π $(10\bar{1}2)$ и π' $(01\bar{1}2)$. Ромбоэдры r и z имеют угол наклона к оптической оси 21° и поэтому более острые, чем положительный (r) и отрицательный (z) ромбоэдры в кварце. В берлините r и z ромбоэдрам кварца соответствуют ромбоэдры π и π', менее развитые по площади и наклоненные под углом 39° к оптической оси. Измеренные углы между гранями в берлините составляют: $(r, z) = 43°10'$, $(r, r) = 72°30'$, $(m, r) = 22°50'$ и $(m, m) = 60°00'$.

Рассмотрим влияние термодинамических условий на внешнюю морфологию кристаллов берлинита. В случае спонтанной кристаллизации (методом постоянного подъема температуры) внешняя морфология выращенных кристаллов во всех проведенных опытах одинакова Представлены грани положительного и отрицательного ромбоэдров, призмы $(10\bar{1}0)$. Грань пинакоида (0001) не обнаружена. Кристаллы вытянуты по направлению оптической оси и многие имеют неплоские грани, что, очевидно, вызвано растворением при быстрой закалке по окончании опытов. При последовательном разращивании спонтанных кристаллов установлено, что внешняя морфология не зависит от размеров кристаллов. Как правило, крупные кристаллы берлинита остаются подобными мелким спонтанным кристаллам и сохраняют грани ромбоэдров и призмы. Наиболее развиты грани положительного ромбоэдра. Кроме перечисленных основных форм на кристаллах второго поколения появляются слабо развитые формы тупых ромбоэдров.

При выращивании на базисных затравках в условиях перекристаллизации с постоянным градиентом температур были получены кристаллы берлинита псевдопризматического габитуса с усеченными вершинами. Положительный и отрицательный ромбоэдры, а также пинакоид (0001) представляют основные кристаллографические формы на кристаллах. В меньшей степени представлены грани гексагональной призмы $(10\bar{1}0)$ и тупых ромбоэдров $(10\bar{1}2)$ и $(10\bar{1}3)$. Поверхности граней положительного и отрицательного ромбоэдров плоские с характерными фигурами травления, что является хорошим диагностическим признаком определения ромбоэдров. Дополнительным отличительным признаком положительного ромбоэдра может служить присутствие только на этой грани тупых ромбоэдров. Грани кристаллов покрыты богатой скульптурой роста. Форма и симметрия фигур роста отвечают плоскостной



Рис. 166. Дофинейские двойники на протравленной базисной пластине. Ув. 3.

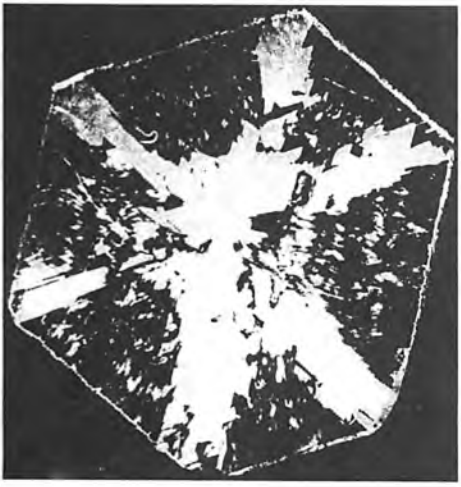


Рис. 167. Бразильские двойники, выявленные травлением на поверхности пинакоида (в поляризованном свете). Ув. 3.

Рассмотрим другой тип дефектов — двойники. Здесь следует выделить двойники наследования (от затравки) и ростовые двойники. Так, при синтезе на ромбоэдрических затравках в растворах ортофосфорной кислоты методом постоянного повышения температуры кристаллы сильно двойникуются, в то время как на пинакоидальных затравках двойники не обнаружены. Двойники в берлините повторяют набор двойников кварца с параллельными осями: по бразильскому, дофинейскому законам и по закону Лейдольта. Изучение двойников проводилось методом травления кристаллов и вырезанных из них пластинок определенной ориентации. Естественное травление при охлаждении автоклавов выявляет границы двойников. Дофинейские (электрические) почти всегда относятся к двойникам прорастания и, подобно кварцу, поверхность двойникового срастания в берлините имеет неправильную форму (рис. 166). Присутствие бразильских двойников было установлено путем изучения кристалла в поляризованном свете (рис. 167). Сдвойникованные индивиды связаны друг с другом плоскостью срастания $(11\bar{2}0)$ и обладают разным типом энантиоморфизма. Чтобы определить знак энантиоморфизма, дополнительно к естественному травлению применяют травление в концентрированной ортофосфорной кислоте при температуре 50°С. Бразильские двойники часто имеют клиновидную форму, двойниковая граница — в виде ломаной линии и в соответствии с толщиной пластины двой-

Дефекты в кристаллах берлинита

Основными дефектами кристаллов берлинита являются газово-жидкие включения, двойники, проколы и трещины, дислокации и поверхностные нарушения. Их наличие и количество зависят от условий выращивания. Дефектами кристаллов, выращенных пирамидами пинакоида, являются газово-жидкие включения, концентрирующиеся в виде ячеек размерами примерно 2×4 мм (так называемые «вуали»). Микроскопические газово-жидкие включения в кристаллах берлинита содержатся в основном в зоне регенерации затравок и в зонах, образованных в периоды резких колебаний параметров кристаллизации. В пирамидах роста базиса включения имеют преимущественно сферическую форму с размерами не более десятых долей мм. Состав и соотношение газовой и жидкой фазы во включениях соответствуют составу гидротермального раствора и коэффициенту заполнения автоклава. Газово-жидкие включения образуются в результате зарастания макрополостей при полицентрическом росте. Такие условия роста наблюдаются при резком повышении пересыщений выше критического и потери границы морфологической устойчивости фронта роста. Концентрация большого количества включений в призатравочной зоне наросшего слоя объясняется тем, что при вводе автоклава в режим до установления стабильного температурного поля в автоклаве имеют место большие колебания пересыщений, что приводит к захвату газово-жидких включений в пирамиде роста пинакоида.

Следующим типом дефектов являются трещины и проколы. Они могут возникать как в процессе роста, так и в конце каждого опыта, являясь результатом разрешения напряжений в кристалле, возникающих при быстром охлаждении (закалке). Трещины обычно ассоциируются с напряжениями, которые появляются на границе затравка—наросший слой или приурочены к дислокациям, возникающим на включениях наросшего слоя. Трещины встречаются при двойниковании и в местах крепления затравок. Дефекты на затравках наследуются наросшим слоем. На затравках, свободных от напряжений, получается материал лучшего качества. Исследования $AlPO_4$ в поляризованном свете показывают, что напряжения обычно присутствуют в области трещин и «вуалей». Так как «вуали» — это локализованные пузырьковые включения, в которых раствор захватывается в процессе роста, то естественно, что эти включения являются источником напряжений и могут привести к трещинам. Уменьшая количество «вуалей» можно, добиться уменьшения трещиноватости.

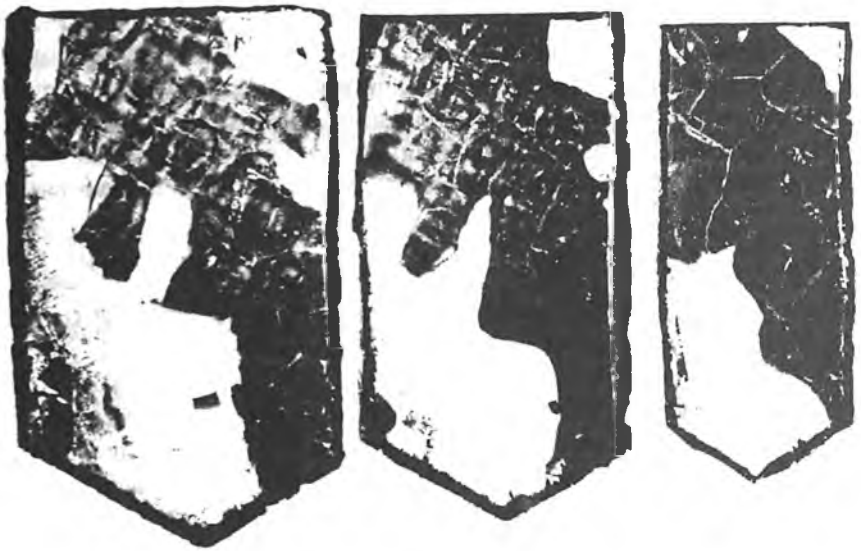


Рис. 169. Выполаживание двойниковых границ в процессе роста пирамиды пинакоида (послойные базисные срезы). Ув. 2.5.

роте на 180°. Двойникование по оптическому закону выявляется при изучении базисных пластин в поляризованном свете. На пластинах базисного среза бразильские двойники имеют треугольную форму и, в соответствии с толщиной пластин, имеют различную интерференционную окраску. При выращивании на пинакоидальных затравках в кристаллах обнаружены только наследованные двойники. Замечено, что небольшие по площади двойники в процессе роста пирамиды пинакоида выклиниваются, изломанная граница двойникования по мере перемещения фронта роста от затравки выполаживается (рис. 169). Это позволяет путем селекции получать затравочные пластины, свободные от двойников.

Поскольку берлинит обладает ретроградной растворимостью, поверхность кристалла всегда подвергается растворению из-за охлаждения при выводе из режима. Степень травления пропорциональна качеству кристалла и времени охлаждения. На поверхности кристаллов отмечается большое количество ямок травления, которые локализуются на дислокациях, на двойниковых границах и на поверхностных следах трещин. На выращенных кристаллах большая плотность дислокаций. Изучение рентгентопограмм кристаллов берлинита, полученных методом температурного перепада, показывает, что, несмотря на высокую плотность дислокаций и двойников, большинство из них наследуется от затравок. Можно ожи-



Рис. 168. Участок грани отрицательного ромбоэдра *z* на поверхности положительного ромбоэдра *r*. Ув. 40.

ники имеют различную интерференционную окраску. Для выявления двойников на пластинах, вырезанных из кристаллов, можно использовать различные травители. Чаще всего применяется травление в концентрированной H_3PO_4 при комнатной температуре в течение 40—50 мин, 50 %-ном растворе KOH в течение 5—10 мин или в насыщенном водном растворе NH_4HF_2 в течение 30 мин. Наиболее часто встречаются бразильские двойники. На протравленных поверхностях основных ромбоэдров (*r* и *z*) их границы хорошо видны в виде прямых линий, параллельных ребрам пересечения с гранями π. Установлено, что из энергетических соображений срастание индивидуумов в двойниках может происходить только по положительному ромбоэдру [272]. Развитие участка грани отрицательного ромбоэдра *z* на поверхности положительного ромбоэдра *r* является характерным признаком двойникования по дофинейскому закону (рис. 168). Двойниковая граница дофинейского двойника имеет неправильные очертания, двойниковый шов имеет углубления с неровными краями. Кроме того, базисная пластина в скрещенных николях погасает в направлении полярных осей при пово-

УДК 548.5

Глава 16
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФТОРИДА БАРИЯ

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

Современная физика частиц высоких энергий занимается исследованием редких явлений, связанных с регистрацией, изучением этих частиц. Большая частота событий, высокая множественность вторичных частиц и тяжелая радиационная обстановка предъявляют серьезные требования к быстродействию, надежности и долговременной стабильности характеристик дефектов частиц, используемых в физических установках. В качестве детекторов используются разнообразные устройства, в том числе и сцинтилляционные детекторы, на качество регистрации которых влияет применяемый сцинтиллятор.

Одним из перспективных материалов, используемых в качестве сцинтилляторов, является фторид бария. Фториды щелочно-земельных элементов (BaF_2, CaF_2–Eu) выгодно отличаются от щелочно-галоидных кристаллов высокой химической, термической и радиационной стойкостью [273]. Данные материалы отличает низкая чувствительность к тепловым нейтронам, так как сечение взаимодействия атомов Ca, Ba, F с тепловыми нейтронами существенно ниже, чем атомов Na, Cs, I. Поэтому фториды щелочно-земельных элементов пригодны для регистрации γ-излучения на фоне тепловых нейтронов. А BaF_2, отличающийся большим эффективным атомным номером, для этих целей более пригоден, чем CaF_2–Eu. Кроме того, применение BaF_2 позволяет обеспечить отличное временное разрешение (≈ 112 пс) [274], УФ-свечение быстрого компонента фторида бария характеризуется чрезвычайно высокой температурной стабильностью: в диапазоне 290–750 К интенсивность УФ-люминесценции не изменяется [275]. Многие исследователи приходят к выводу, что в физике высоких энергий кристаллы BaF_2 даже более предпочтительны, чем BGO, хотя и имеют меньший эффективный номер. Сравнительные характеристики кристаллов BGO и BaF_2 представлены в табл. 41.

Благодаря своим замечательным свойствам фторид бария может использоваться в различных областях науки и техники. В ядерной физике низких и промежуточных энергий фторид бария может использоваться в позитрон-эмиссионной томографии [276], детектировании нейтронов [277]. В физике высоких энергий — черенков-

дать, что методики, используемые при росте кварца (селекция затравок, травление для избавления от дефектов в затравках, уменьшение количества включений, выращивание с поворотом и т. д.), могут быть эффективны в уменьшении количества дислокаций в $AlPO_4$. Интересно, что при выращивании берлинита в растворах серной кислоты [268] качество кристаллов заметно повышается.

ное влияние оказывают форма температурного поля в камере печи, непосредственно в тигле для выращивания кристаллов требуемого профиля, а также скорость изменения температуры в растущем кристалле. Используемый метод обеспечивает получение беспузырчатых кристаллов с незначительным светорассеиванием, удовлетворяющих техническим требованиям. Но блочность получаемых кристаллов колеблется в широких пределах.

Возможно выращивание кристаллов фторида бария в условиях высокого вакуума [283]. Но поддержание высокого вакуума в печи на всех стадиях процесса является трудной задачей и усложняет технологию. В работе [284] предложен способ выращивания кристаллов фторида бария во фторирующей атмосфере. Однако проведение процесса выращивания в агрессивной фторирующей атмосфере является не менее сложной задачей, чем создание высокого вакуума. Данный способ позволяет выращивать крупные монокристаллы, использующиеся в оптике, лазерной технике, а также для изготовления монокристальных сцинтилляционных детекторов. Таким образом, в настоящее время основным промышленным способом получения монокристаллов фторида бария являются расплавные методы.

В последние годы начали проводиться поисковые работы по другим методам выращивания кристаллов фторида бария. В [285] описывается способ получения кристаллов фторида бария путем взаимодействия водной суспензии карбоната бария с плавиковой кислотой. Данный способ многоступенчатый и усложняется необходимостью перекристаллизации исходного нитратного бария, который затем переходит в карбонат бария взаимодействием с раствором карбоната аммония. Процесс усложняется необходимостью отмывки карбоната бария от нитрат– и нитрит–ионов. Кроме того, растворимый нитрат бария является сильным ядом и требует особых мер предосторожности при работе.

В работе [286] методами химического и рентгенофазового анализов изучена кристаллизация фторида бария при взаимодействии 0.15М водных растворов $Ba(C_2H_3O)_2$ или $Ba(NO_3)_2$ с 0.3М водным раствором фторида аммония при 20°С. На ранней стадии осаждения обнаружено присутствие кристаллов ромбической фазы α–BaF_2. Содержание фторида бария в осадке зависело от способа перемешивания растворов и составляло от 80 до 90 % (по весу) через 15—30 с после смешивания реагентов. Растворимость ромбического фторида бария при 20°С в 2.4 раза превышала растворимость кубического β–BaF_2. Дальнейшая кристаллизация суспензии

Таблица 41
Свойства сцинтилляционных материалов

Характеристика	Кристаллы		
	NaI (Tl)	BGO	BaF_2
Плотность ρ, г/см^3	3.67	7.13	4.89
Радиационная длина X_0, см	2.59	1.12	2.05
Радиус Мольера R_m, см	4.31	2.70	4.3
Длина волны максимума сцинтилляции λ_{max}, нм	410	480	225; 310
Световыход LY, 10^3 фотон/МэВ	40	5–15	2; 6.5
Время высвечивания τ, нс быстрый компонент медленный компонент	 – 230	 60 300	 0.6 620
Длина поглощения света сцинтилляции l_{at}, см	66	–	100
Коэффициент преломления n	1.85	2.15	1.495
Энергетическое разрешение $\sigma(E = 1.17$ МэВ$)/E$, %	3.9	5.0	6.8
Временное разрешение $\sigma(\tau)$ при $E_\gamma \approx 0.66$ МэВ, нс	0.75	1.9	0.11
Радиационная стойкость, рад	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^7

ские счетчики (RICH) [278], а также в ядерной медицине, γ–астрономии [279] и т. д. Поэтому большое внимание уделяется способам его синтеза.

Наиболее распространенным и хорошо изученным является способ синтеза монокристаллов фторида бария методом Бриджмена–Стокбаргера [280]. В качестве исходного материала в работе использовался предварительно высушенный в вакууме порошок фторида бария с добавкой 2 % фторида свинца для предупреждения гидролиза и загрязнения продукта графитом. Основная трудность, сопутствующая данному методу — создание нужной атмосферы в зоне роста монокристалла. В работе [281] отмечается, что данным методом были выращены прозрачные бесцветные с хорошими плоскостями скола кристаллы фторида бария с диаметром до 50 мм и длиной до 150 мм. Измерены плотности дислокаций по длине в радиальном направлении кристалла.

В [282] отмечается, что кристаллы фторида бария могут быть синтезированы модернизированным методом Стокбаргера в установке с четырьмя автономно управляемыми зонами нагрева. Установлено, что на совершенство полученных кристаллов значитель-

Методика гидротермального синтеза мелкокристаллического фторида бария

Методика гидротермального синтеза мелкокристаллического фторида бария включала в себя подготовку и оснастку автоклавного оборудования, приготовление раствора–минерализатора и шихты и непосредственное проведение экспериментов.

Синтез мелкокристаллического BaF_2 осуществляли в автоклавах типа Б–23, объемом 0.25 л, футерованных фторопластом. В качестве исходной шихты использовали порошкообразный реактив BaF_2 квалификации «ЧДА». Исходная навеска шихты массой 90 г помещалась в нижнюю зону автоклава. Далее до уровня диафрагмы заливался раствор–минерализатор KOH концентрацией 300 г/л, который приготавливался путем растворения навески реактива KOH квалификации «ЧДА» в дистиллированной воде. Затем проводилось тщательное перемешивание.

В средней части автоклава устанавливалась фторопластовая перегородка с отверстиями (диафрагма) для создания перепада температур между верхней и нижней зонами автоклава. Степень открытости диафрагмы составляла 3.5 %. В верхней зоне автоклава крепилась фторопластовая корзина с перфорированной поверхностью, в которой во время синтеза накапливались кристаллики BaF_2. Корзина имела цилиндрическую форму, высотой 60 мм и диаметром 28 мм. Она крепилась с помощью фторопластовой нити на крышке фторопластового вкладыша на высоте 25–30 мм над диафрагмой.

Заряженный таким образом автоклав герметично закрывался и помещался в электрическую печь сопротивления с двухсекционным боковым и донным нагревателями. Нужные температуры достигались подачей требуемого стабилизированного напряжения на верхнюю и нижнюю секции нагревателя. Изменение и регулирование температур в автоклавах проводилось с использованием хромель–копелевых термопар, вводимых в засверленные отверстия в торцах автоклава. Перепад температур между верхней и нижней зонами автоклава составлял 60–100°C. В нижней более высокотемпературной части происходило растворение шихты до насыщения раствора фторидом бария. Благодаря конвекционным потокам насыщенный раствор переносился в верхнюю часть, где он оказывался пересыщенным. Это приводило к осаждению спонтанных кристаллов BaF_2 внутри и на стенках корзины. Синтезированные спонтанные кристаллы BaF_2 размером от 0.2–3.5 мм промывались дистиллированной водой до pH фильтрата, равное 7, высушивались и идентифицировались РФА.

происходила путем постепенного растворения метастабильной фазы α–BaF_2 и роста из раствора частиц стабильной фазы β–BaF_2.

Еще одной разновидностью синтеза сцинтилляционного материала BaF_2, является метод нанесения тонких пленок фторида бария на подложку оксида кремния осаждением из паровой фазы [287]. Благодаря сцинтилляционным свойствам тонких пленок фторида бария, полученные изделия могут быть использованы в различных аппаратах для ядерной физики, в том числе для калориметрической и следящей аппаратуры в интервале от рентгеновского до УФ–излучения. Сцинтилляторы, изготовленные с использованием пленок фторида бария, дают возможность определить интенсивность, направленность и жесткость излучения.

Недостатком использования монокристаллов, затрудняющим их применение, является коротковолновый характер люминесценции, что требует применения ФЭУ с кварцевым окном и соответствующих световодов [288]. Одним из способов преодоления этих трудностей при сохранении остальных свойств кристаллов является способ изготовления композиционных сцинтилляторов путем растворения мелкокристаллического BaF_2 в быстрой сцинтилляционной пластмассе [289]. В работе [289] приводятся технические характеристики сцинтиллятора, представляющего собой фторид бария (70 мас. %), помещенный в матрицу из метилметакрилата (30 мас. %). Пик эмиссии композита находится на 410 нм; энергетическое разрешение составляет 32 % при 661 кэВ (для монокристаллов BaF_2 — 19 %); временные характеристики композита и монокристалла BaF_2 идентичны; композит обладает лучшими механическими свойствами, чем монокристалл, легко обрабатывается, из него можно изготавливать сцинтилляционные детекторы большого размера и произвольной формы. Существует возможность использования крупы мелкокристаллического фторида бария в качестве компонента композиционных материалов иного назначения, в частности, для изготовления электромагнитных калориметров, применяемых в физике высоких энергий для регистрации частиц. Крупу мелкокристаллического фторида бария для вышеназванного способа использования можно получить либо дроблением и измельчением монокристаллического BaF_2, синтезированного расплавным методом, что является не самым лучшим технологическим решением; либо ее синтезировать непосредственно. Выполненные в последние годы поисковые исследования во ВНИИСИМСе позволили найти решение этого вопроса. Методом гидротермального синтеза во ВНИИСИМСе был синтезирован мелкокристаллический фторид бария, подобран растворитель–минерализатор для перекристаллизации исходной шихты [290].

Зависимость степени кристаллизации BaF_2 от массы исходной навески



Рис. 170. Зависимость степени кристаллизации спонтанных кристаллов BaF_2 от массы исходной шихты.

Для изучения влияния массы шихты на степень кристаллизации спонтанных кристаллов BaF_2 использовались навески исходного материала BaF_2 следующих масс (г): 50, 70, 90, 110, 130, 150 и раствор–минерализатор KOH концентрации 300 г/л. Продолжительность цикла синтеза во всех опытах составляла 14 сут. Результаты исследований приведены на рис. 170. На представленном графике можно выделить три участка. В интервале масс навесок исходной шихты от 50 до 70 г (участок *1–2*) степень кристаллизации фторида бария остается практически постоянной величиной и составляет порядка 84–85 % от массы загружаемой шихты. Такая относительно низкая степень кристаллизации объясняется, по–видимому, недостаточной массой шихты по сравнению с рабочим объемом автоклава, а следовательно, и объемом растворителя–минерализатора.

При увеличении массы шихты от 70 до 90 г степень кристаллизации BaF_2 возрастает до 90 % от массы навески исходной шихты и остается постоянной до массы исходной навески шихты BaF_2 110 г (участки *2–3* и *3–4*). При дальнейшем увеличении массы навески шихты от 110 до 150 г степень кристаллизации фторида бария уменьшается с 90 % до 66 %. При вскрытии автоклавов с исходными навесками шихты в 130 г и 150 г на дне их была обнаружена спекшаяся плотная фаза конусовидной формы. РФА был идентифицирован исходный фторид бария. По–видимому, очень большая загрузка исходной шихты BaF_2 затрудняет циркуляцию раствора–минерализатора из «холодной» зоны автоклава через «горячую», а, следовательно, и насыщение раствора–минерализатора свежей порцией BaF_2.

Все это в конечном итоге замедляет массоперенос и способствует снижению выхода спонтанных кристаллов (участок *4–6*). Таким образом, для полной перекристаллизации BaF_2 с исходными навесками 130 и 150 г необходимы, по–видимому, либо более длительное время, либо автоклавы большего размера, что отрицательно скажется на процессе.

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

Таблица 42
Характеристика исходных порошков BaF_2 различных квалификаций

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

В качестве исходных материалов для синтеза спонтанных кристаллов BaF_2, использовались порошки фторида бария трех квалификаций: «ЧДА», «ХЧ», «ФБУ». Предварительно были определены их насыпная плотность и плотность утряски по методике, указанной в [291]. Табл. 42 представлены характеристики исходных порошков. Как видно из таблицы, наибольшей насыпной плотностью и плотностью утряски обладает фторид бария квалификации «ХЧ». BaF_2 квалификации «ХЧ» представляет собой мелкокристаллический порошок в виде «иголочек». Материал BaF_2 квалификации «ФБУ» представлен гранулами округлой формы, непрозрачными под микроскопом.

Квалификация исходного реагента имеет определенное значение, в частности, для примесного состава конечного продукта. Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее загрязненными неизоморфными примесями оказываются препараты, имеющие малую растворимость в воде или других доступных растворителях. Среди таковых и фторид бария. Как показали исследования, наиболее эффективно образование мелкокристаллического фторида бария идет из порошкообразного материала фторида бария квалификации «ЧДА», который представляет собой мелкодисперсный мучнистый порошок. Видимо, наименьшие значения насыпной плотности и плотности утряски реагента данной квалификации способствуют более полному проникновению раствора–минерализатора KOH в слой шихты. Степень кристаллизации при этом достигает 90 % (за степень кристаллизации принимается масса образовавшихся кристаллов BaF_2 от массы загружаемой шихты за определенное количество времени), при продолжительности процесса 14 сут. Получаемые кристаллы имеют кубическую и кубоктаэдрическую форму, прозрачны, их размер 0.2–3.5 мм. Поэтому все дальнейшие исследования проводились с исходной шихтой BaF_2 квалификации «ЧДА».

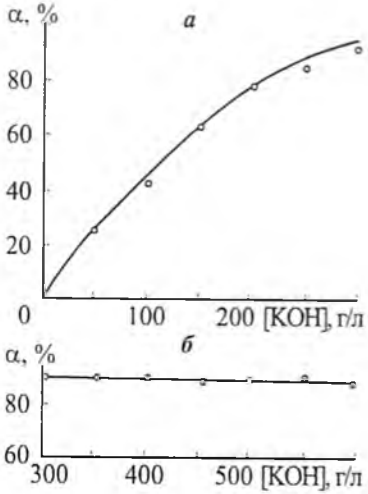


Рис. 171. Зависимость степени кристаллизации спонтанных кристаллов BaF_2 от концентрации минерализатора KOH.

Влияние концентрации раствора-минерализатора KOH на степень кристаллизации мелкокристаллического BaF_2

В экспериментах по изучению влияния концентрации раствора-минерализатора KOH на степень кристаллизации BaF_2, масса исходной шихты составляла 90 г. Раствор-минерализатор готовили растворением определенной навески KOH в дистиллированной воде. На рис. 171 представлены полученные результаты. Видно, что с ростом концентрации раствора-минерализатора от 50 до 300 г/л происходит увеличение массовой скорости кристаллизации BaF_2. Однако данная зависимость не является монотоной, т. к. скорость возрастает в области относительно низких концентраций раствора-минерализатора (50–200 г/л) и слабо изменяется в концентрированных средах (200–300 г/л). А дальнейшее увеличение концентрации раствора минерализатора от 300 г/л до 600 г/л не влияет на степень кристаллизации BaF_2, которая остается на уровне 90 % при продолжительности экспериментов 14 сут.

Изучение растворимости фторида бария в растворе минерализатора KOH

За основу проведения экспериментов была взята видоизмененная методика, описанная выше. Сущность методики заключалась в следующем. К крышке автоклава типа Б-23, футерованного фторопластом, подвешивалась перфорированная корзина с определенной навеской шихты BaF_2. В качестве шихты использовался реактив BaF_2 квалификации «ЧДА». В автоклав заливался раствор-минерализатор KOH, который готовился растворением определенной навески гидроксида калия квалификации «ЧДА» в дистиллированной воде. В цикле использовалось 6 автоклавов, концентрация раствора-минерализатора в которых изменялась от 100 г/л до 600 г/л. Автоклавы герметично закрывались и помещались в групповую электрическую печь. Температура кристаллизации в течение цикла поддерживалась постоянной. Перепад температур был равен нулю.

Было проведено 5 циклов с различной температурой кристаллизации: 200, 210, 220, 230, 240°С.

Растворимость исследовалась методом потери веса. По окончании цикла автоклавы быстро охлаждались. Растворимость рассчитывалась по формуле:

$$S = \frac{\Delta P \cdot 100}{P_{р\text{-}ра}},$$

где S — растворимость в мас. %; ΔP — потеря веса кристаллов; $P_{р\text{-}ра}$ — вес раствора ($P_{р\text{-}ра} = \rho_{р\text{-}ля} \cdot V_{р\text{-}ля} + \Delta P$); $\rho_{р\text{-}ля}$, $V_{р\text{-}ля}$ — плотность и объем растворителя.

Результаты счета представлены в табл. 43

Таблица 43

T, °С	ρкон., г/л	$\rho \cdot V$, г	$\Delta P \cdot 10^{-3}$, г	$P_{р\text{-}ра}$, г	S	ln S	ln C
50	1.04	0.208	3	0.211	1.67	0.513	3.91
100	1.08	0.216	7.4	0.2234	3.33	1.203	4.61
150	1.12	0.224	11.7	0.2357	5	1.609	5.01
200	1.16	0.232	16.5	0.2485	6.66	1.896	5.29
250	1.195	0.239	21.7	0.2607	8.33	2.119	5.52
300	1.23	0.246	27.3	0.2733	10	2.303	5.70

Из приведенных в табл. 43 расчетов видно, что величина растворимости фторида бария в растворе КОН при оптимальных рабочих температурах составила 10 % от массы исходной шихты.

Изучение возможного механизма гидротермального синтеза BaF_2

Вычисленное значение растворимости BaF_2 в щелочном растворе КОН помогло установить характер химических реакций, ответственных за перенос вещества из зоны растворения в зону кристаллизации. Было сделано предположение, что в основе химических реакций лежит комплексообразование. Мы ограничились только первой координационной сферой вокруг центрального катиона, хотя это и упрощает действительную картину комплексообразования в растворах. Тем не менее то, что наиболее прочные связи устанавливаются между центральным атомом и ближайшими лигандами, оправдывает такое рассмотрение формулы комплекса.

При наличии в растворе различных анионов образуются комплексы со смешанными лигандами (гетерокомплексы). Процесс их образования рассматривается либо как «присоединение» другого

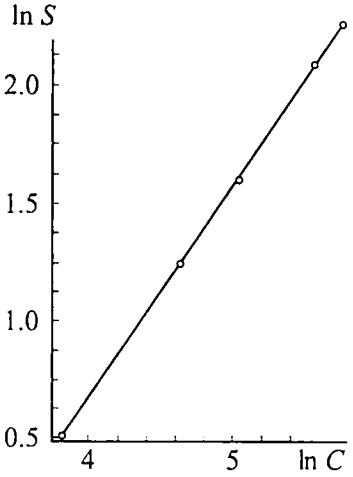


Рис. 172. Зависимость растворимости BaF_2 от концентрации ионов $(OH)^-$ в логарифмических координатах.

Данный расчет позволяет лишь приблизительно оценить состав комплексов.

На рис. 172 представлена зависимость растворимости фторида бария от концентрации $(OH)^-$ в логарифмическом масштабе. Рассчитанное значение $\mathrm{tg}\,\alpha$ равно 3.

Учитывая состав исходных реагентов и раствора, можно предположить протекание следующих реакций:

$$BaF_2+n(OH)^- \rightleftarrows BaF_2(OH)_n^{n-};$$

$$BaF_2+H_2O+n(OH)^- \rightleftarrows Ba(OH)_{n+1}^{1-n}+HF.$$

Можно условно считать, что перекристаллизация осуществляется по второй реакции, а также, что перенос осуществляется непосредственно ионами Ba^{2+} и F^-, т. е. BaF_2 является типично ионным соединением.

Определение кажущейся энергии активации процесса гидротермального синтеза BaF_2

По описанной выше методике было проведено 5 циклов с перепадами температур между нижней и верхней зонами автоклава в 100, 90, 80, 70, 60°C. В цикле одновременно ставилось шесть автоклавов. Начало цикла соответствовало моменту установления заданного перепада температур между зонами автоклава. Через каждые 60 ч из печи поднимали один автоклав, производили его быстрое охлаждение, вскрывали и анализировали кристаллизовавшиеся кристаллы. Наличие фазы BaF_2 идентифицировали РФА, а массу кристаллов определяли весовым методом. Степень кристаллизации кристаллов находили от массы исходной навески шихты BaF_2. Результаты экспериментов представлены на рис. 173, 174. Образуя зависимость

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

или

лиганда, либо как частичное замещение в первой координационной сфере катиона лигандов одного типа лигандами другого типа:

$$AB_m + nD \rightleftarrows AB_{(m-n)}D_n + nB.$$

Необходимо учитывать принцип ступенчатости теории комплексообразования. По мере увеличения в растворе концентрации лиганда последовательно образуются комплексы с большим числом лигандов в координационной сфере. Общая схема такого процесса может быть представлена в виде

$$A_{(р-р)} + B_{(р-р)} \rightleftarrows AB_{(р-р)} + B_{(р-р)} \rightleftarrows AB_{2(р-р)} + B_{(р-р)} \ldots \rightleftarrows ABn_{(р-р)}$$

В реальном растворе одновременно присутствуют комплексы разного состава, но в большинстве случаев существует область концентраций аниона, в которой комплекс определенного состава резко преобладает над другими. Это важно, так как в наших условиях растворения вещества можно, без существенной погрешности, описывать единственной реакцией с образованием преобладающего комплекса и считать, что процесс перекристаллизации определяется только этой реакцией.

В силу уменьшения диэлектрической постоянной воды, изменения соотношений термодинамических характеристик комплексных и простых ионов считается, что с повышением температуры комплексообразование дожно усиливаться [292]. Это, в частности, подтверждается в случае важных для нас гидроксильных и фторидных комплексов металлов [293, 294].

Обширная геохимическая литература свидетельствует, что большинство металлов могут образовывать достаточно прочные комплексы с большим числом лигандов: OH^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, HS^-, S^{2-}, H_2S^0, SO_4^{2-} — элементы группы галогенидов, аммиаки.

Расчет состава предполагаемых комплексов из экспериментальных данных по растворимости вещества проводился с помощью построения графика в координатах «логарифм растворимости (т. е. концентрации комплекса) — логарифм концентрации лиганда». Для реакции

$$AB_{m(тв)} + nD_{(р-р)} \rightleftarrows ABD_{n(р-р)}$$

константа равновесия равна

$$K = \frac{[ABD_n]}{[D]^n};$$

отсюда $\lg[ABD_n] = \lg K + n\lg[D]$. Это уравнение прямой линии, где «n» определяется как тангенс угла наклона этой линии на графике.

Таблица 44
Результаты счета для определения кажущейся энергии активации процесса гидротермального синтеза BaF_2

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

ях раствора–минерализатора KOH и постоянном температурном перепаде и концентрации BaF_2 позволило определить кажущийся порядок процесса по KOH. Результаты экспериментов представлены на рис. 175.

При необратимых реакциях, согласно [291], для любых α справедливо соотношение:

$$\frac{(d\alpha/d\tau)_{1,\alpha_i}}{(d\alpha/d\tau)_{2,\alpha_i}} = \frac{(C_{01} - \nu C_{10}\alpha_i)^n}{(C_{02} - \nu C_0\alpha_i)^n},$$

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

Поскольку во всех опытах имеется очень большой избыток раствора–минерализатора, то отношение скоростей можно заменить отношением отрезков времени, необходимых для достижения одина-

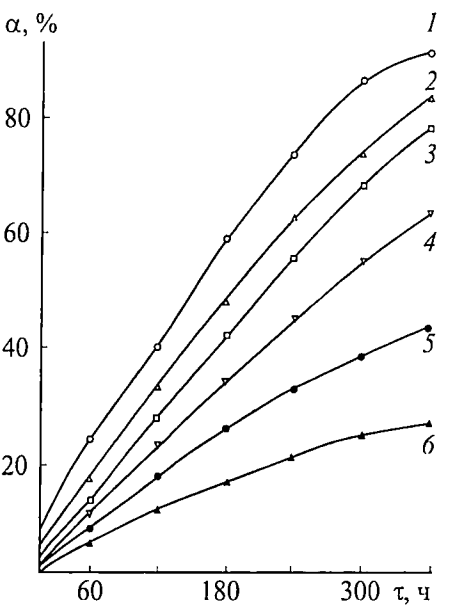


Рис. 175. Зависимость степени кристаллизации BaF_2 от длительности цикла при различных концентрациях KOH:
1 — 300 г/л; *2* — 250 г/л; *3* — 200 г/л; *4* — 150 г/л; *5* — 100 г/л; *6* — 50 г/л. Масса исходной навески шихты 90 г.

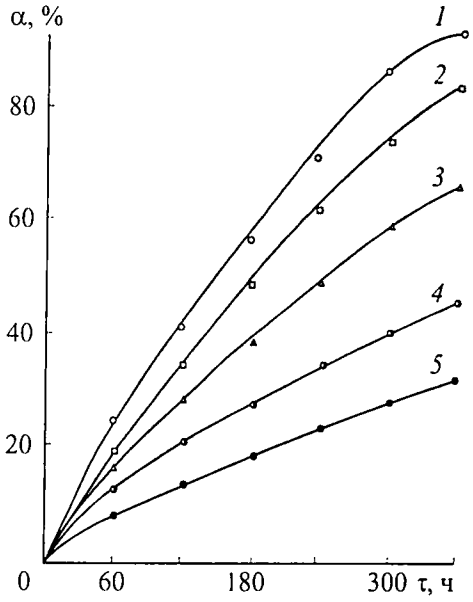


Рис. 173. Зависимость степени кристаллизации BaF_2 от длительности цикла при различных температурах кристаллизации.
1 — 473 K; *2* — 483 K; *3* — 493 K; *4* — 503 K; *5*

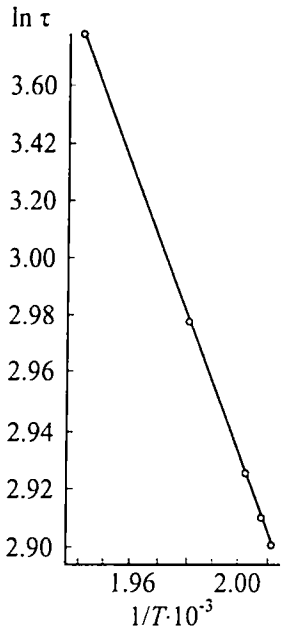


Рис. 174. Зависимость продолжительности цикла от обратной температуры кристаллизации BaF_2.

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

где τ — время достижения одинаковой степени превращения; K — константа скорости реакции при заданной температуре; E — кажущаяся энергия активации; R — универсальная газовая постоянная, можно рассчитать кажущуюся энергию активации процесса гидротермального синтеза мелкокристаллического фторида бария. Уравнение (*) — уравнение прямой линии в координатах «$\ln \tau - 1/T$» (рис. 174), тангенс угла наклона которой равен E/R. Результаты счета представлены в табл. 44. Кажущаяся энергия активации гидротермального синтеза BaF_2 — 42.58 кДж/моль.

Определение кажущегося порядка реакции процесса гидротермального синтеза BaF_2

Экспериментальное изучение зависимости степени кристаллизации BaF_2 от продолжительности процесса при различных концентраци-

Таким образом, в предлагаемом процессе гидротермального синтеза мелкокристаллического фторида бария предусмотрены пути преодоления тормозящих факторов кинетики, что позволит получить высококачественный материал.

Выводы

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

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

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

4. Разработана методика определения растворимости фторида бария в растворе–минерализаторе KOH, выявлен предполагаемый механизм гидротермального синтеза BaF_2.

5. На основе полученных зависимостей степени кристаллизации от продолжительности при различных концентрациях раствора–минерализатора KOH определен порядок реакции по KOH процесса кристаллизации BaF_2. Он равен 0.8.

6. С использованием кинетических закономерностей вычислена кажущаяся энергия активации, равная 42 кДж/моль.

7. Выявлено, что процесс гидротермального синтеза мелкокристаллического BaF_2 протекает в переходной области. На основании этого предложены способы устранения тормозящих факторов и, как следствие, интенсификации процесса.

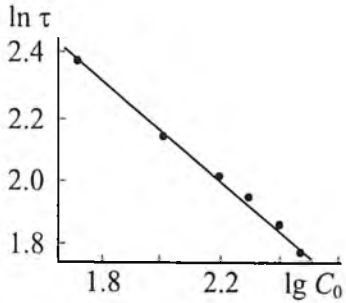


Рис. 176. Зависимость продолжительности цикла от концентрации раствора-минерализатора KOH в логарифмических координатах.

Таблица 45

τ	lg τ	C	C_0
60	1.78	300	2.48
72	1.86	250	2.40
88.8	1.95	200	2.30
110.4	2.04	150	2.18
139.2	2.14	100	2.00
240.0	2.38	50	1.70

ковой степени кристаллизации спонтанных кристаллов BaF_2

$$\frac{(d\alpha/d\tau)_{1,\alpha_i}}{(d\alpha/d\tau)_{2,\alpha_i}} \approx \frac{C_{01}^n}{C_{02}^n} = const.$$

При постоянном отношении скоростей кристаллизации

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{(d\alpha/d\tau)_{1,\alpha_i}}{(d\alpha/d\tau)_{2,\alpha_i}} \approx \frac{C_{01}^n}{C_{02}^n},$$

$$\Delta \lg \tau = -n\Delta \lg C_0 .$$

Таким образом, кажущийся порядок реакции по раствору-минерализатору можно найти как тангенс угла наклона прямой в координатах «lg τ—lg C_0» (рис. 175, 176). Результаты расчетов представлены в табл. 45.

По вычисленным значениям кажущейся энергии активации (42 кДж/моль) и кажущемуся порядку реакции (0.8 %) было выявлено, что процесс протекает в переходном режиме — от диффузионного режима в кинетическую область. Наиболее распространенный способ ускорения процесса, лимитируемого диффузией — интенсивное перемешивание. Но в применяемом автоклавном оборудовании данный признак ограничен, хотя существуют специальные автоклавы с мешалкой, поэтому интенсификация осуществляется за счет тщательного предварительного перемешивания.

Обычным путем интенсификации процесса, протекающего в кинетической области, является проведение его при повышенных температурах. Поэтому гидротермальный синтез BaF_2 при температурах 200°C также способствует увеличению скорости процесса.

Образование малахита в природе и известные методы синтеза основного карбоната меди

Несмотря на более чем двухвековую историю эксплуатации малахитовых месторождений, до сих пор не существует сколько-нибудь обобщающих работ, посвященных вопросам его генезиса.

А. Е. Ферсман [295] на основе сводки, составленной в основном по литературным данным, предполагал, что крупные скопления поделочного малахита образуются на относительно больших глубинах при взаимодействии медьсодержащих термальных растворов с известняками. Скопления поделочного малахита в шапках зон выветривания могли образоваться, по его мнению, лишь в исключительных случаях.

На основании реконструкции условий формирования натечных малахитов Гумешевского месторождения на Урале, а также анализа ряда исследователей Г. Н. Вертушков предлагает следующую схему образования малахита [296]. В зоне окисления первичных сульфидных руд контактово-метасоматического генезиса поверхностные воды обогащаются серной кислотой за счет окисления пирита и халькопирита с образованием сульфатов меди и железа. Повышенная кислотность вод способствует выщелачиванию мраморов и образованию контактово-карстовых полостей, которые продвигаются вглубь по контакту. Вблизи карбонатных пород раствор приобретает щелочной характер. В результате этого сульфат меди переходит в карбонаты — малахит и азурит, которые пропитывают осадочные глинистые породы карстовой долины. В полости, расположенной ниже дна карстовой долины, фильтруются воды, содержащие бикарбонаты меди и кальция. Поскольку растворимость бикарбоната меди (при температуре 18°С и давлении около 1 атм) приблизительно в три раза ниже растворимости бикарбоната кальция (около 0.3 г/л), то первым на стенках полости в виде натечных форм выделяется малахит. Г. Н. Вертушков считает, что «это упрощенное воспроизведение реальности в полной мере, или с небольшими поправками, может быть принято и для других месторождений малахита Урала (Меднорудянского и Сургутского), а также может быть распространено на месторождения малахита, возникшие в результате окисления сульфидных медных руд осадочного генезиса».

Эти выводы, основанные главным образом на геологических и минералого-геохимических характеристиках, до последнего времени не были подкреплены, за малым исключением, основательными физико-химическими и экспериментальными исследованиями. Данных, которые могли бы количественно охарактеризовать про-

УДК 557.89:549.5:543

Глава 17
СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЮВЕЛИРНО-ПОДЕЛОЧНОГО МАЛАХИТА

Т. М. Бубликова, В. С. Балицкий, И. В. Тимохина

Введение

Малахит — основной карбонат меди — типичный минерал зоны окисления сульфидных месторождений. Благодаря яркой зеленой окраске, узорчатой текстуре, переливчатости, а также отличной полируемости он издавна используется в ювелирном и камнерезном деле. Особенно широкую известность в этом отношении приобрел знаменитый уральский малахит. Однако месторождения его уже практически исчерпаны. Малахит африканских месторождений хотя и характеризуется большими запасами, но не обладает художественно-декоративными качествами уральского малахита.

Помимо использования в ювелирном и камнерезном деле малахит применяется также для изготовления катализаторов, антикоррозионных покрытий, пигментов и различных ядохимикатов. Причем для этих целей уже многие годы, помимо природного малахита, используется его синтетический аналог — основной карбонат меди, изготовляемый в заводских условиях в виде тонкого порошка.

Однако, несмотря на повышенное внимание минералогов и геммологов к малахиту как ценному ювелирно-поделочному материалу, а химиков-технологов — как важному химическому соединению, широко используемому в технических целях, физико-химическим условиям образования его уделено незначительное число работ. В связи с этим были проведены теоретические и экспериментальные исследования по выяснению фазовых соотношений в малахитобразующих системах. Результаты этих исследований представляют как теоретический, так и практический интерес при разработке методов извлечения меди (гидрометаллургия, разработка медных месторождений), а также создании технологий получения технического основного карбоната меди и синтеза ювелирно-поделочного малахита.

только публикации по синтетическому ювелирно-поделочному малахиту, полученному в Ленинградском госуниверситете [299]. Однако условия синтеза малахита в этих работах не приводятся.

Теоретически к настоящему времени довольно детально изучены относительно простые малахитобразующие системы, которые в первом приближении дают представление о физико-химических условиях образования природного малахита [300]. Экспериментально, за исключением весьма ограниченного числа работ по растворимости малахита в чистой воде и карбонатно-бикарбонатных растворах, эти системы до сих пор не исследованы. Тем не менее, упомянутые выше работы позволяют в общих чертах судить об устойчивости малахита при определенных T—P и pH условиях синтеза. Наиболее важным здесь явилось установление возможности синтеза ювелирно-поделочного малахита при относительно невысоких (до 100°C) температурах в широком (2—12) диапазоне pH растворов при парциальных давлениях CO_2 $10^{-2.4}$—$10^{-3.44}$ атм. Благоприятными для получения малахита, близкого по своим текстурным характеристикам и физическим свойствам к природному ювелирно-поделочному малахиту, оказались медно-аммиачные растворы. В связи с этим первостепенной задачей проводимых исследований явилось изучение фазовых соотношений и устойчивости малахита как минеральной фазы в системах, содержащих аммиак, и далее установление на этой основе оптимальных параметров синтеза ювелирно-поделочного малахита.

Фазовые соотношения в системе CuO—CO_2—H_2O—NH_3

Фазовые соотношения в системе CuO—CO_2—H_2O—NH_3 исследовались в настоящей работе путем расчета и построения диаграмм растворимости соединений меди в указанной системе при температурах до 100°C и давлении 1 бар. Для графического анализа фазовых равновесий были выбраны сечения пространства составов системы, соответствующие постоянной мольной доле аммиака 0; 0.1 и 2M. Выбранные концентрации аммиака позволяют выявить основные интересующие нас тенденции изменения фазовых соотношений в системе CuO—CO_2—H_2O—NH_3 в зависимости от изменения температуры и суммарной концентрации углекислоты.

Термодинамические свойства некоторых соединений в системе CuO—CO_2—H_2O—NH_3

Термодинамические свойства веществ, использованные для расчета диаграмм растворимости системы CuO—CO_2—H_2O—NH_3, определе-

цессы отложения медных минералов в зоне окисления, также оказалось недостаточно. Наиболее часто с этой целью использовали анализы на содержание меди рудничных вод. Так, например, максимальная концентрация меди в водах рудника Маунти Вью (Бьютт, Монтана) достигает 45.5 г/л [297], а в водах полиметаллических месторождений Центрального Казахстана содержится всего $2 \cdot 10^{-4}$ г/л меди.

Среди публикаций, посвященных синтезу малахита в искусственных условиях, до последнего времени были известны работы по получению его в виде тонкокристаллических порошков и единичных кристаллов в основном методами химического осаждения. Наиболее широкое использование нашли методы, в которых поток водного раствора соли меди (сульфат, нитрат, хлорид) смешивают тщательно и непрерывно в зоне реакции с потоком водного раствора карбоната натрия или карбоната калия, карбоната щелочного металла и гидроокиси или бикарбоната. Соли берутся в количествах, позволяющих достичь pH смеси 5.5—7.5 или 7.4—8.0. Температура поддерживается на уровне 45—55°C или 75—95°C [298]. В результате смешивания этих растворов образуется голубой желеобразный осадок — аморфный гидратированный карбонат меди:

$$\text{Соль меди} + MeCO_3(MeHCO_3) \rightarrow CuCO_3 \cdot xH_2O.$$

При последующем старении осадка происходит отщепление части CO_2 и кристаллизация основного карбоната меди

$$CuCO_3 \cdot xH_2O \rightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + CO_2.$$

Старение и кристаллизация осадка могут быть ускорены в результате нагревания и интенсивного перемешивания. Конечный продукт получают в виде порошкообразной массы или сферических агломератов кристаллов малахита размером от 1 до 25 мкм.

Основной карбонат меди получают также путем растворения металлической меди или окиси меди в водном растворе аммиака (10—25 %) при температуре 40—60°C с одновременным пропусканием через раствор углекислого газа или воздуха до образования аммиачного карбоната меди $Cu(NH_3)_4CO_3 \cdot Cu(NH_3)_4(OH)_2$. При этом содержание меди в растворе составляет 100—140 г/л. Полученное соединение затем разлагают путем нагревания до 80—90°C и в результате получают порошкообразный основной карбонат меди.

Что касается получения синтетического малахита в виде плотных, хорошо полируемых масс с затейливой текстурой, т. е. близкого по своему внешнему виду и свойствам к природным ювелирно-поделочным разновидностям, то здесь, по существу, известны

Таблица 46
Термодинамические свойства веществ в системе $CuO–CO_2–H_2O–NH_3$

Вещество	$\Delta_f G^0_{298.15}$, кДж/моль	$S^0_{298.15}$, кДж/(моль·К)	$\Delta_f H^0_{298.15}$, кДж/моль	$C^0_{298.15}$, кДж/(моль·К)					T, К
				a	b	c	d	e	
O_2 (г)	0	205.146	0	20.1504	28.0777	2.06495	−1.7718	4.17224	298–773
H_2 (г)	0	130.679	0	33.1095	−11.5137	−1.59789	1.16143	−2.84612	298–773
N_2 (г)	0	191.608	0	25.8936	5.14540	1.29393	0.346983	−1.97494	298–873
CO_2 (г)	−394.375	213.783	−393.51	26.2022	51.1616	−1.69772	−2.90582	6.20045	298–873
NH_3 (г)	−16.41	192.78	−45.94	19.5065	0.0512453	2.03312	−1.69750	2.27748	298–673
H_2O (г)	−228.570	188.834	−241.814	27.18	13.8099	1.97011	0.172973	−1.38644	298–873
H_2O (ж)	−237.140	69.95	−285.83	−270.405	1901.99	46.434	−399.283	3062.52	298–600
C (к)	0	5.74	0	0.849	38.643	−1.78700	−2.17750	4.20100	298–873
CuO (к)	−128.377	42.74	−156.1	48.589	7.20100	−7.49900			298–873
Cu_2O (к)	−148.244	92.55	−171.00	64.553	17.578	−6.39500			298–873
$Cu(OH)_2$ (к)	−358.245	78.00	−445.000	95.784	11.522	−18.86300			298–873
$CuCO_3$ (к)	−527.78	87.86	−604.93	96.06	39.16	−23.93000			298–600
$Cu_2(OH)_2CO_3$ (к)	−900.73	186.2	−1058.57	88.768	254.590	−9.269			298–500
$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ (к)	−1430.05	280.2	−1663.20	102.697	451.842	−7.298			298–500

Примечание. $C_p^0 = a + bT \cdot 10^{-3} + cT^{-2} \cdot 10^5 + d^1T^{-0.5}10^2 + dT^2 \cdot 10^{-5} + eT^3 \cdot 10^{-9} + fT^4 \cdot 10^{-12}$.

ны в настоящей работе с использованием литературных данных. Необходимость самостоятельной оценки обусловлена отсутствием обзорных работ или справочников, содержащих всю необходимую информацию по интересующей нас системе. При расчете высокотемпературных термодинамических функций малахита и азурита использовались новые данные по теплоемкости этих минералов, полученные экспериментально. Стандартные термодинамические свойства веществ, принятые в работе, в полном объеме рассмотрены [301] и приводятся в табл. 46. В табл. 47 протабулированы свободные энергии образования соединений в интервале температур 25–100°С. Расчет термодинамических свойств частиц водного раствора выполнен в единой водородной шкале.

Расчет, построение и анализ диаграмм системы $CuO–CO_2–H_2O–NH_3$

Фазовые диаграммы растворимости в настоящей работе рассчитаны по программному комплексу «Селектор–БЭСМ–6» [302].

Когда компоненты системы существенно различаются по растворимости, удобно строить диаграммы, координатами которых служат логарифмы мольных количеств или мольных долей компонентов. В качестве координат использованы в данном случае логарифмы мольных количеств компонентов $\lg m_{CuO}$, $\lg m_{[CO_2]}$, $\lg m_{[Cu]}$. Общее количество воды в растворе и твердых фазах постоянно и равно 1 кг. Изотермические диаграммы растворимости системы $CuO–CO_2–H_2O–NH_3$ для температур 25 и 75°С, давления 1 бар и концентраций аммиака 0; 0.1 и 2.0М представлены на рис. 177–179. Концентрация водных частиц меди в системе, как функция pH равновесного раствора, для тех же концентраций аммиака приведена на рис. 180–182.

Как видно на рис. 177, *а* и 180, *а*, на изотерме растворимости системы $CuO–CO_2–H_2O–NH_3$ при температуре 25°С и нулевой концентрации аммиака в области почти чистой воды ($\lg m_{[CO_2]} = -8.0$) доминирующими являются ионы $CuOH^+$, Cu^{2+}. По мере увеличения концентрации CO_2 в растворе повышается кислотность, концентрация частиц Cu^{2+}, $CuOH^+$, $CuHCO_3^+$ и $CuCO_3^0$ растет. В интервале значений pH = 7.3–4.6 общая концентрация растворенной меди плавно возрастает от $\lg m_{[Cu]} = -7.0$ до $\lg m_{[Cu]} = -2.6$.

С повышением температуры до 75°С вид изотермы почти не меняется (рис. 177, *б*). Однако область устойчивости малахита смещается в сторону более кислых растворов (рис. 180, *б*).

При введении в раствор 0.1М NH_3 характер изотермы резко меняется (рис. 178, а). В интервале значений $\lg m_{[CO_2]} = -8.0 \div -4.0$

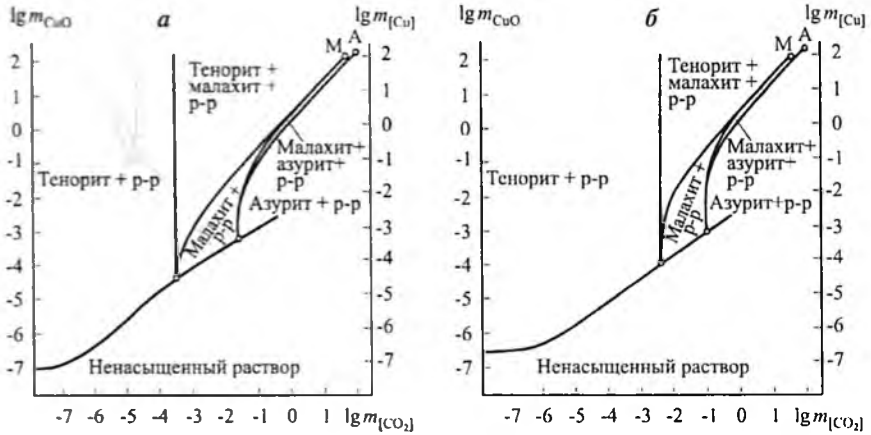


Рис. 177. Изотермические диаграммы растворимости системы $CuO—CO_2—H_2O$:
а — *T*=25°C; *б* — T=75°C. *P*=1 бар. Фигуративные точки: A — азурит, M — малахит.

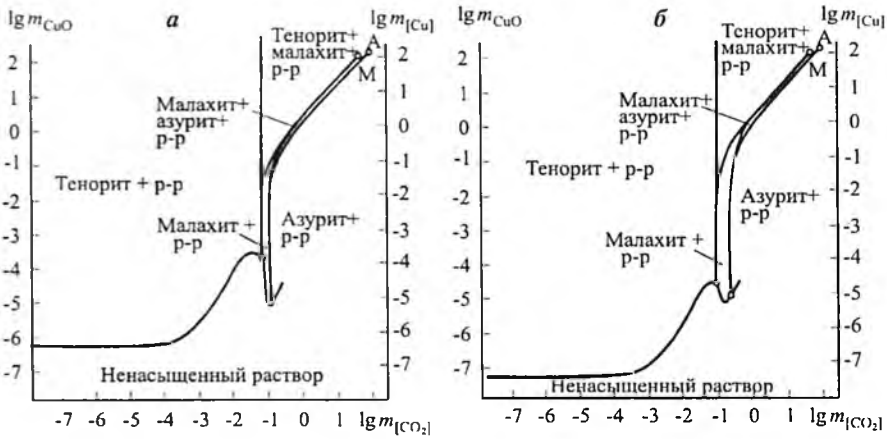


Рис. 178. Изотермические диаграммы растворимости системы $CuO—CO_2—H_2O—NH_3$:
а — $T = 25°C$; *б* — $T = 75°C$. $P = 1$ бар. Концентрация NH_3 — 0.1M.

концентрация ионов водорода низка, pH практически не изменяется. Общая концентрация меди в растворе определяется главным образом наличием медно–аммиачных комплексов и остается постоянной и равной $\lg m_{[Cu]} = -6.1$. При повышении концентрации CO_2 до $\lg m_{[CO_2]} = -1.40$ понижается pH (от 11.1 до 9.3), возрастает активность водорода, что приводит к увеличению концентрации в растворе частиц $CuCO_3^0$, Cu^{2+}, $CuHCO_3^+$ (рис. 181, *а*). Увеличение концентрации ионов Cu^{2+} приводит к повышению концентрации

Таблица 47

Энергии Гиббса $g(T)$ соединений в системе $CuO–CO_2–H_2O–NH_3$ (кДж/моль)

Соединение	Температура, °С			
	25	50	75	100
C (т)	0	−0.153	−0.323	−0.513
O_2 (г)	0	−5.159	−10.374	−15.64
H_2 (г)	0	−3.296	−6.649	−10.054
N_2 (г)	0	−4.820	−9.696	−14.625
CO_2 (г)	−394.375	−399.758	−405.21	−410.742
NH_3 (г)	−16.410	−21.266	−26.192	−31.185
H_2O (г)	−228.570	−233.325	−238.145	−234.027
Cu (т)	0	−0.854	−1.755	2.702
CuO (т)	−128.380	−129.490	−130.690	−131.960
$CuCO_3$ (т)	−527.780	−530.060	−532.510	−535.120
$Cu_2(OH)_2CO_3$ (т)	−900.730	−905.540	−910.650	−916.070
$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ (т)	−1430.05	−1437.270	−1444.940	−1453.050
H_2O (ж)	−237.140	−238.970	−240.940	−243.040
H^+ (р–р)	0	0	0	0
OH^- (р–р)	−157.260	−156.840	−156.210	−155.420
NH_3^0 (р–р)	−26.420	−29.190	−32.120	−35.220
NH_4^+ (р–р)	−79.170	−82.240	−85.050	−88.150
CO_2 (р–р)	−385.970	−389.170	−392.720	−396.600
HCO_3 (р–р)	−586.850	−589.250	−591.520	−593.730
CO^{2-} (р–р)	−527.900	−526.310	−524.040	−521.190
Cu^{2+} (р–р)	65.490	67.920	70.340	72.720
$Cu(OH)^+$ (р–р)	−126.270	−127.940	−129.450	−130.710
$Cu(OH)_2^0$ (р–р)	−316.490	−317.630	−319.040	−320.640
$Cu(OH)_4^2$ (р–р)	−656.920	−655.600	−654.380	−653.560
$Cu(NH_3)^{2+}$ (р–р)	15.730	15.220	14.560	13.640
$Cu(NH_3)_2^{2+}$ (р–р)	−30.380	−33.400	−36.700	−40.370
$Cu(NH_3)_3^{2+}$ (р–р)	−73.010	−78.180	−83.820	−90.020
$Cu(NH_3)_4^{2+}$ (р–р)	−111.240	−118.320	−126.010	−134.460
$Cu(NH_3)_5^{2+}$ (р–р)	−134.570	−142.380	−151.000	−160.460
$CuCO_3$ (р–р)	−500.830	−499.100	−496.690	−493.690
$CuHCO_3^+$ (р–р)	−533.230	−536.740	−541.050	−546.230

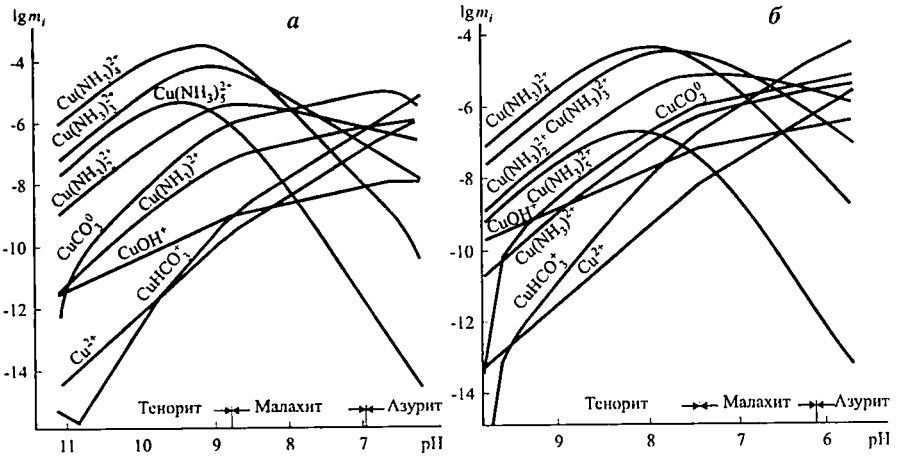


Рис. 181. Концентрация ионов и комплексов меди в системе $CuO—CO_2—H_2O—NH_3$ как функция pH равновесного раствора.
а — $T = 25°C$; *б* — $T = 75°C$. $P = 1$ бар. Концентрация NH_3 0.1М.

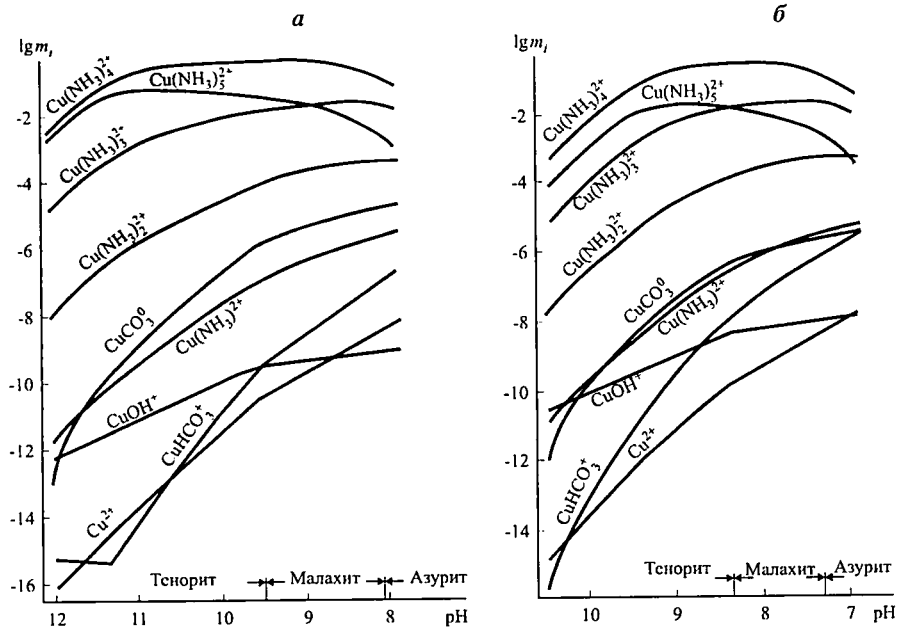


Рис. 182. Концентрация ионов и комплексов меди в системе $CuO—CO_2—H_2O—NH_3$ как функция pH равновесного раствора.
а — $T = 25°C$; *б* — $T = 75°C$. $P = 1$ бар. Концентрация NH_3 2.0М.

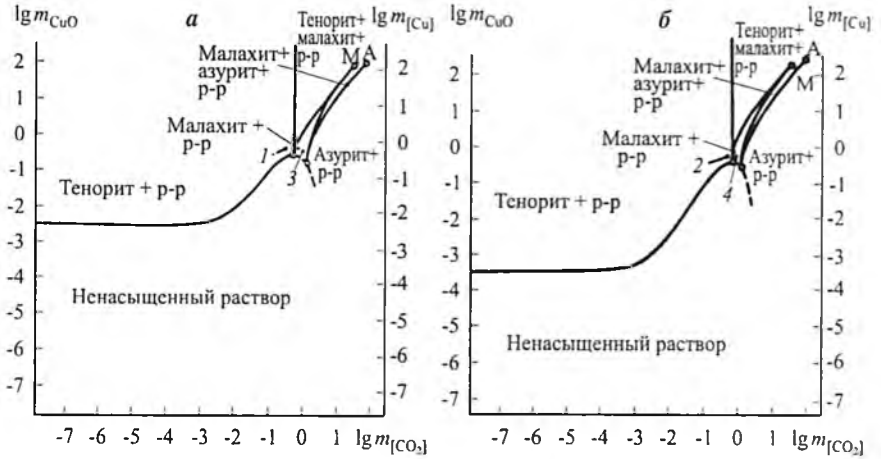


Рис. 179. Изотермические диаграммы растворимости системы $CuO—CO_2—H_2O—NH_3$:
а — $T = 25°C$; *б* — $T = 75°C$. $P = 1$ бар. Концентрация NH_3 2.0М.

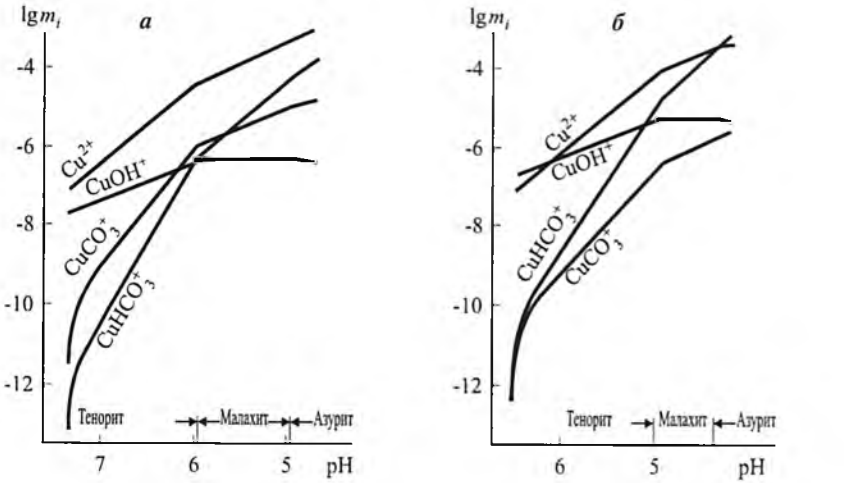


Рис. 180. Концентрация ионов и комплексов меди в системе $CuO—CO_2—H_2O$ как функция pH равновесного раствора.
а — $T = 25°C$; *б* — $T = 75°C$. $P = 1$ бар.

медно–аммиачных комплексов $n[Cu(NH_3)_n^{2+}]$ (где $n = 1—5$), которые определяют общую растворимость меди в этом интервале.

С понижением pH доля свободного аммиака NH_3^0 в растворе уменьшается, а иона NH_4^+ увеличивается. В точке максимума ($\lg m_{[CO_2]} = -1.40$ на рис. 178, *а* и pH = 9.38 на рис. 181, *а*) концентрации NH_3^0 и NH_4^+ становятся равными. Дальнейшее уменьшение

Эти результаты проверены экспериментально путем изучения растворимости малахита в 2.0М, а также в 1.0 и 3.0М растворах гидроокиси аммония при температурах 20, 25, 50 и 75°С.

В качестве исследуемого материала использовался химический реактив — основной карбонат меди $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$ квалификации «Ч». Малахит в избытке (4 г) засыпали в ампулы из термостойкого стекла (объем 50 мл) и заливали водным раствором аммиака (объем 25 мл) нужной концентрации. Концентрацию раствора контролировали денсиметром в каждом отдельном опыте. Ампулы запаивали и помещали в термостат. Температуру замеряли с помощью термопар и поддерживали с точностью не менее ±1°С. Ампулы выдерживали в термостате до 7 сут, что, как показали предварительные исследования, достаточно для достижения равновесия. Для ускорения процесса растворения малахита содержимое ампул периодически (через 4—12 ч) механически перемешивали.

В ходе изучения кинетики растворения ампулы через определенные промежутки времени вскрывали, аликвотную часть раствора отфильтровывали и анализировали на общее содержание меди, а в опытах 10—13 — и на содержание карбонат-иона. Равновесие считалось достигнутым, когда концентрация меди в растворе с течением времени не изменялась (табл. 48).

Для определения содержания меди в растворе применяли объемный йодометрический метод, обладающий большой точностью. При данном титре рабочего раствора абсолютная погрешность метода составила ±0.2 мг/мл. Результаты определения равновесных концентраций меди отражены на рис. 183, *а*, *б*, а зависимость их от температуры — на рис. 184.

Прямое определение карбонат-иона в аммиачном медном комплексе обычными методами невозможно, поэтому был применен метод отгонки CO_2 из раствора после подкисления и определения CO_2 при помощи экспресс-анализатора АН-7529, где используется принцип кулонометрического титрования, не требующий градуировки по стандартам.

Процедура анализа заключается в следующем*. Раствор аммиачного комплекса меди в специальном приборе, имеющем герметичный ввод и вывод инертного газа, а также бюретку для ввода кислоты, продувается с определенной скоростью аргоном для вытеснения воздуха, затем вводится по каплям HNO_3 (1:3) для нейтрали-

* Определение концентрации меди и CO_2 осуществлялось в хим. лаборатории ИЭМ РАН под руководством к. х. н. В. И. Тихомировой.

pH до 7.7 при изменении содержания CO_2 от $\lg m_{[CO_2]} = -1.40$ до $\lg m_{[CO_2]} = -0.99$ ведет к значительному уменьшению доли NH_3^0 в растворе. Недостаток его приводит к уменьшению концентрации медно-аммиачных комплексов, в первую очередь более аммиакоемких: $Cu(NH_3)_5^{2+}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cu(NH_3)_3^{2+}$. Концентрация комплекса $Cu(NH_3)^{2+}$ еще продолжает расти, но не оказывает заметного влияния на общую величину равновесной концентрации меди в растворе, которая уменьшается более чем на порядок.

В точке минимума ($\lg m_{[CO_2]} = -0.99$ на рис. 178, *а*, pH = −7.79 на рис. 181, *а*) концентрации частиц $CuCO_3^0$ и комплексов $Cu(NH_3)_3^{2+}$, становятся равными. Дальнейшее увеличение концентрации CO_2 в растворе приводит к тому, что доминирующими становятся частицы $CuCO_3^0$, $CuHCO_3^+$; возрастает общая растворимость меди.

Характер изменения концентраций медно-аммиачных, медно-карбонатных и бикарбонатных комплексов при температуре 75°C в системе $CuO-CO_2-H_2O-NH_3$ и концентрации аммиака 0.1M аналогичен рассмотренному выше. Однако абсолютные значения равновесных концентраций меди в растворе во всем интервале рассматриваемых значений концентраций CO_2 ниже, чем для температуры 25°C, что связано, главным образом, с уменьшением устойчивости медно-аммиачных комплексов (рис. 178, *б*, 181, *б*).

Увеличение концентрации аммиака в растворе до 2.0M приводит к резкому увеличению количества равновесной концентрации меди в растворе как при 25°C, так и при 75°C (рис. 179, *а*, *б*, 182, *а*, *б*). Концентрация растворенной меди возрастает на 4 порядка по сравнению с ее концентрацией в растворах без аммиака. Характер изменения изотерм и количественных соотношений комплексов в растворе аналогичен рассмотренному выше. Растворимость меди при повышении температуры от 25°C до 75°C уменьшается.

Следует отметить, что в случае растворов, содержащих 2.0M аммиака при концентрациях CO_2, равных $\lg m_{[CO_2]} = -0.1$ и более, резко возрастает ионная сила растворов, поэтому расчет становится не совсем корректным. Участки изотерм растворимости, где ионная сила $I > 1$, нанесены на рис. 179, *а*, *б* штриховой линией.

Экспериментальное изучение растворимости малахита в водных аммиачных растворах

Результаты теоретических расчетов, приведенные выше, показали, что при растворении малахита в аммиачных растворах равновесные концентрации меди могут достигать значительных величин — около 30 мг/мл при температуре 25°C в 2.0M растворах NH_4OH.

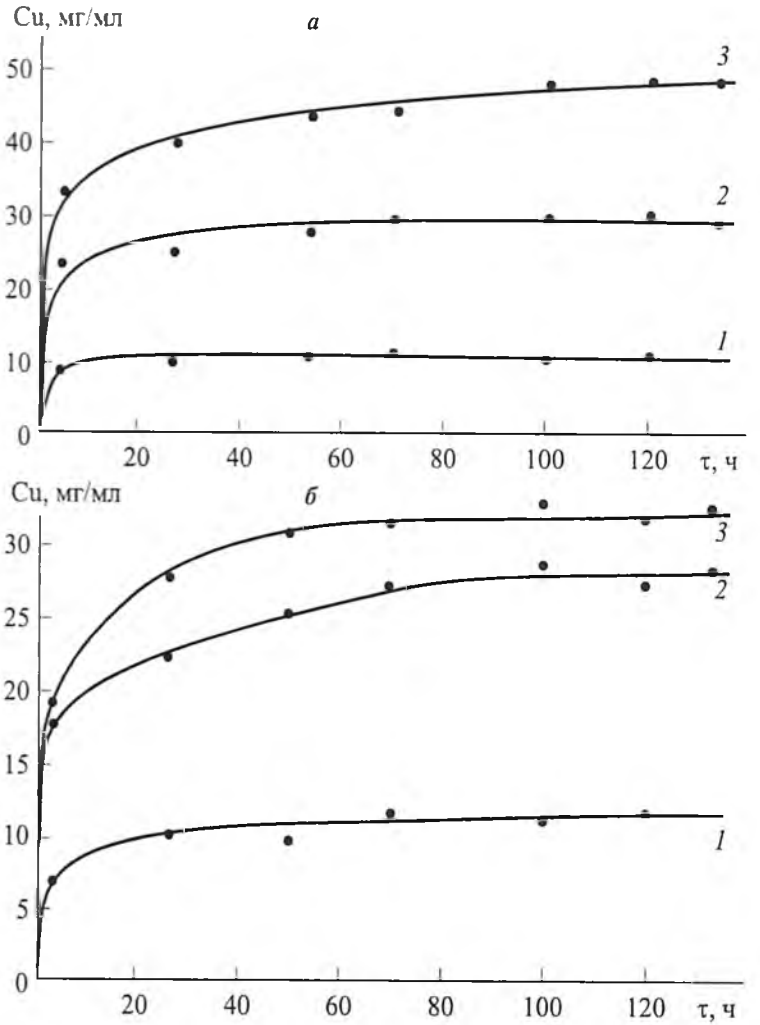


Рис. 183. Кинетические кривые растворения малахита в водных растворах аммиака при температурах 20°С (*а*); 75°С (*б*).
1 – 1.0М NH_4OH; *2* – 2.0М NH_4OH; *3* – 3.0М NH_4OH.

Как видно из рис. 183, *а*, *б*, равновесные содержания меди в растворах аммиака увеличиваются с ростом концентрации аммиака и уменьшаются с повышением температуры. Причем концентрационная зависимость проявляется значительно резче, чем температурная. Из рис. 184 также следует, что температурная зависимость проявляется тем резче, чем выше концентрация исходных растворов. Наиболее интенсивное растворение малахита во всех случаях происходило в первые 6—10 ч.

Таблица 48

Результаты определения концентраций меди и CO_2 при растворении малахита в водных аммиачных растворах

№	Концентрация раствора, М NH_4OH	T, °С	Концентрация компонентов в равновесном растворе, мг/мл		Твердая фаза, находящаяся в равновесии с раствором
			Cu	CO_2	
1	1	20	12.42 ± 0.15		Тенорит
2	2	20	31.47 ± 1.14		Тенорит
3	3	20	50.07 ± 1.80		Тенорит
4	1	50	12.20 ± 0.52		Тенорит
5	2	50	28.42 ± 1.40		Тенорит
6	3	50	40.30 ± 1.72		Тенорит
7	1	75	11.26 ± 0.78		Тенорит
8	2	75	27.98 ± 1.93		Тенорит
9	3	75	32.18 ± 1.80		Тенорит
10	2	25	30.75	21 .65	Тенорит
11	2М NH_4OH+0.7М $KHCO_3$	25	36.64	49.15	Малахит
12	2	75	27.98	32.56	Тенорит
13	2М NH_4OH+0.7М $KHCO_3$	75	34.55	55.43	Малахит

зации аммиачного раствора, что фиксируется по изменению цвета комплекса. Избыток кислоты при непрерывной продувке газа гарантированно вытесняет CO_2, который поглощается затем раствором $SrCl_2$ в ячейке за заданное время. Сдвиг pH раствора после поглощения CO_2 включает схему электролиза, при которой на электроде генерируются ионы OH^- или H^+, приводящие раствор к исходному состоянию. Количество электричества, пошедшее на доведение pH до исходного состояния, пропорционально поглощенному CO_2 и после пересчета выводится на табло прибора в виде процентного содержания углерода в заданной навеске. Пересчет в абсолютное число мг CO_2 на 1 мл исследуемого раствора производится введением соответствующих коэффициентов.

Специально было проверено, что в предложенных условиях нейтрализации ион аммония не мешает определению карбоната в растворе.

Как видно из табл. 48, введение $KHCO_3$ в раствор приводит к увеличению равновесной концентрации меди на 16–19 % для указанных температур по сравнению с растворами без бикарбоната. Твердые фазы, находящиеся в равновесии с раствором, представлены малахитом, что соответствует теоретическим расчетам (точка *3* на рис. 179, *а* и точка *4* на рис. 179, *б*).

Таким образом, увеличение суммарной концентрации CO_2 путем введения в раствор бикарбоната калия позволяет добиться устойчивого существования малахита в водных аммиачных растворах.

Синтез ювелирно-поделочного малахита

Теоретические расчеты и экспериментальные данные, приведенные в предыдущей главе, показали, что водные аммиачные растворы являются приемлемыми растворителями для малахита и обеспечивают при определенных парциальных давлениях углекислого газа и температурах до 100°С достаточно широкие поля устойчивости малахита. Вместе с этим медно-аммиачные комплексы, обусловливающие высокую растворимость малахита, характеризуются понижением устойчивости с ростом температуры. Это определяет возможность осуществления процессов перекристаллизации малахита в указанных растворах в условиях температурного перепада, особенно в сочетании с процессом выпаривания растворителя. Этот процесс может быть осуществлен как в открытой, так и в закрытой системах.

Синтез малахита в открытой системе

В методике синтеза ювелирно-поделочных разновидностей малахита, разработанной во ВНИИСИМСе [303], были реализованы способность водных растворов солей меди образовывать при взаимодействии с аммиаком устойчивые при комнатной температуре медно-аммиачные комплексы и их нестабильность и разрушение при повышении температуры до 45–90°С с одновременным выпадением малахита при взаимодействии подобных растворов с углекислотой. Процесс синтеза осуществляется в открытой проточной системе и проводится в боксе (*1*), который представляет собой цельный, изготовленный из органического стекла короб размером 970×500×500 мм со съемной внешней крышкой (*2*) (рис. 185).

Способ крепления крышки позволяет удерживать в нем создаваемую газовую среду. В боксе располагается кристаллизатор (*6*) для синтеза малахита, представляющий собой стеклянный или ке-

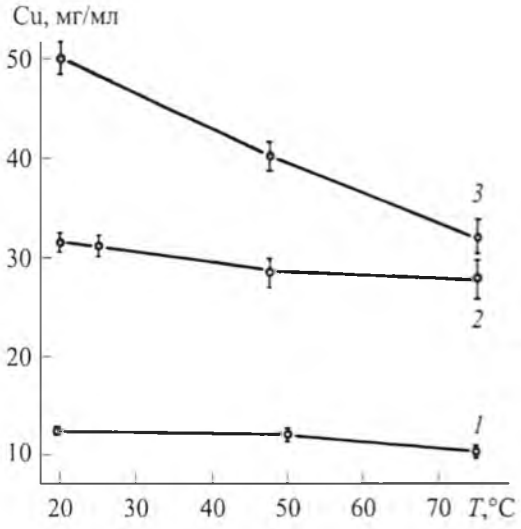


Рис. 184. Зависимость равновесных концентраций меди в водных аммиачных растворах от температуры.
1 – 1.0M NH_4OH;
2 – 2.0M NH_4OH;
3 – 3.0M NH_4OH.

Обращаясь к изотермическим диаграммам растворимости системы $CuO–CO_2–H_2O–NH_3$ (точка *1* на рис. 179, *а* и точка *2* на рис. 179, *б* – концентрация аммиака равна 2.0M, температура 25 и 75°C, соответственно), можно видеть, что полученные экспериментально величины равновесных концентраций меди в растворе в аналогичных условиях (см. табл. 48) примерно на 0.2 лог. ед. выше теоретически рассчитанных. Разницу в значениях этих величин можно частично объяснить тем, что, во–первых, в опытах использовался искусственный продукт – порошок основного карбоната меди, содержащий 4% примесей, во–вторых, погрешностью самого эксперимента.

Твердые фазы, обнаруженные в ампулах после опытов, представлены теноритом. Таким образом, малахит в аммиачных растворах в заданных условиях неустойчив и переходит в тенорит, что соответствует теоретическим расчетам.

Как следует из рис. 179, *а*, *б*, переход в область устойчивости малахита возможен при достижении в равновесном растворе концентрации CO_2: $\lg m_{[CO_2]} > -0.16$ (30.36 мг/мл) при 25°C, $\lg m_{[CO_2]} > -0.07$ (37.45 мг/мл) при 75°C.

Дополнительные эксперименты по растворению малахита были проведены при 25 и 75°C в 2.0M растворе NH_4OH с добавлением 0.7M бикарбоната калия. Помимо суммарного содержания меди в растворах из этих опытов определяли суммарную концентрацию CO_2.

Отработанный раствор самопроизвольно изливается из кристаллизатора.

В результате процесса происходит послойное обрастание затравочных субстратов различной формы и стенок кристаллизатора натечными агрегатами мелкоузорчатого малахита. Полученный таким образом синтетический малахит по качеству и свойствам близок природному ювелирно-поделочному малахиту. Наиболее крупные изделия, синтезированные таким способом, достигали веса 12–15 кг. Однако метод имеет ряд недостатков. Главными из них являются высокая трудоемкость процесса, связанная с необходимостью постоянного приготовления большого количества свежих порций расходуемого раствора, а также высокие затраты на процесс нейтрализации отработанных экологически вредных растворов.

Процесс синтеза ювелирно-поделочного малахита в закрытой системе

Теоретическое изучение фазовых соотношений в системе CuO–CO_2–H_2O–NH_3 позволило установить поля устойчивости малахита при температурах 25 и 75°С. Экспериментальные исследования растворимости малахита подтвердили высокие ее значения при концентрациях аммиака, равных уже 2–3 моль/л, и позволили установить обратный характер ТКР. Данные обстоятельства предопределяют целесообразность выбора такой методики синтеза малахита, при которой растворение шихтового материала происходило бы при более низкой температуре, чем его кристаллизация. Реализация подобных условий для выбранной системы весьма благоприятна в герметичном кристаллизаторе, работающем по принципу рециркуляции: легколетучий растворитель (а именно таким является водно-аммиачный раствор) совершает многократную рециркуляцию через фазы: жидкость → пар → жидкость (растворение шихты) → жидкость (кристаллизация малахита) → пар... и т. д. Основные компоненты изученной системы – вода и аммиак – характеризуются высокой летучестью и позволяют при перепаде температур между горячей и холодной зоной порядка 45–55°С осуществить в ней интенсивный массообмен.

Особенность рассматриваемого процесса синтеза малахита состоит в том, что в нем, с точки зрения механизма транспорта вещества, подпитки раствора и создания пересыщения, используется по существу комбинация двух методов кристаллизации: испарения растворителя и температурного перепада. Причем использование для этой цели кристаллизатора рециркуляционного типа позволяет избавиться от недостатков, присущих методу синтеза малахита в открытой системе.

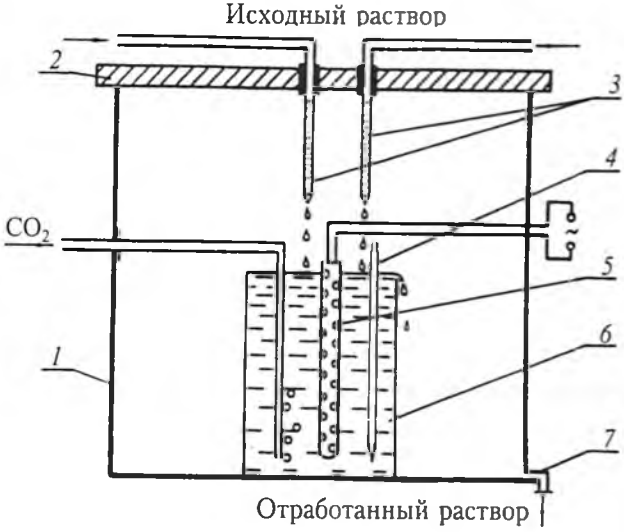


Рис. 185. Установка для синтеза ювелирно-поделочного малахита в проточной системе.
1 – бокс;
2 — крышка бокса;
3 — фильтрационные колонки;
4 — термометр;
5 — электронагреватель;
6 — кристаллизатор;
7 — сливной кран.

рамический сосуд, в котором размещен вертикальный нагреватель (*5*). Раствор и газ подаются по шлангам, введенным через резиновые пробки с помощью которых уплотняются отверстия в стенках бокса. Стабильную подачу раствора обеспечивают фильтрационные колонки (*3*). Они изготавливаются в виде трубок, заполненных инертным к данному раствору порошком карбида кремния. Скорость протока через такую колонку зависит от ее диаметра и длины, а также от крупности порошка. Количество подаваемого раствора определяется объемом кристаллизатора. Как показали многочисленные эксперименты, средняя скорость обмена раствора в нем должна составлять 1.7—3.5 раза в сутки.

Процесс осуществляется в определенной последовательности.

Вначале приготавливается рабочий раствор. Для этого водный раствор сульфата меди концентрации 0.05—0.3М смешивают с гидроокисью аммония, взятой в количестве, обеспечивающем pH смеси 8.0—9.3. При этом протекает реакция по схеме:

$$Cu^{2+}+nNH_4^+ + nOH^- \rightarrow Cu[NH_3)_n]^{2+}+nH_2O \ (n=4,\ 5).$$

Затем свежеприготовленный раствор подают по трубкам в подогретый до 45—90°С кристаллизатор с одновременной непрерывной подачей углекислого газа. Под воздействием повышенной температуры медно-аммиачный комплекс распадается, а из раствора кристаллизуется основной карбонат меди:

$$Cu[NH_3)_n]^{2+}+CO_3^{2-}+H_2O \rightarrow CuCO{\cdot}Cu(OH)_2+nNH_3.$$

крышке кристаллизатора строго над шихтовой корзиной находится конденсатор, охлаждаемый проточной водой.

При нагреве дна кристаллизатора и одновременном охлаждении верхней крышки испаряющиеся легколетучие компоненты исходного раствора H_2O и NH_3 устремляются через центральное отверстие в шихтовой корзине к холодильнику. Здесь водяной пар конденсируется, насыщается аммиаком и скапывает в корзину с шихтовым порошком основного карбоната меди:

$$H_2O + NH_3 \rightarrow NH_4OH.$$

По мере просачивания через шихту конденсат взаимодействует с основным карбонатом меди с образованием хорошо растворимых медно-аммиачных комплексных соединений типа аммиачного карбоната меди:

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 8NH_4OH \rightarrow Cu(NH_3)_4CO_3 \cdot Cu(NH_3)_4(OH)_2 + 8H_2O;$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}.$$

Часть основного карбоната меди переходит в этих условиях в тенорит, который далее также участвует в реакциях с аммиаком с образованием медно-аммиачных комплексных соединений. Образовавшиеся соединения, попадая в горячую зону кристаллизатора, разлагаются с выделением аммиака и образованием малахита:

$$Cu(NH_3)_4CO_3 \cdot Cu(NH_3)_4(OH)_2 \rightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 8NH_3;$$

$$2Cu(NH)_4^{2+} + CO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 8NH_3.$$

Таким образом, водно-аммиачный поток, образующийся при испарении и конденсации легколетучей части растворителя, при просачивании через шихту взаимодействует с ней и транспортирует растворенные компоненты основного карбоната меди в исходный раствор. В стационарных условиях сопротивлением слоя шихты можно пренебречь — на поверхности шихты никогда не обнаруживается скоплений конденсата. Это свидетельствует о том, что сколько конденсата скапывает в шихтовую корзину, столько же его одновременно и стекает в исходный раствор. Поэтому степень насыщенности раствора компонентами шихты можно принять как функцию высоты слоя шихты и времени просачивания через него конденсата (или скорости просачивания раствора конденсата). Опытным путем установлено, что концентрация меди в растворе-конденсате после просачивания сквозь слой шихты высотой 20—60 мм не достигает равновесной и составляет порядка 20 г/мл раствора. Это значит, что для достижения равновесных концентраций меди относительно малахита в исходном растворе необходим, по

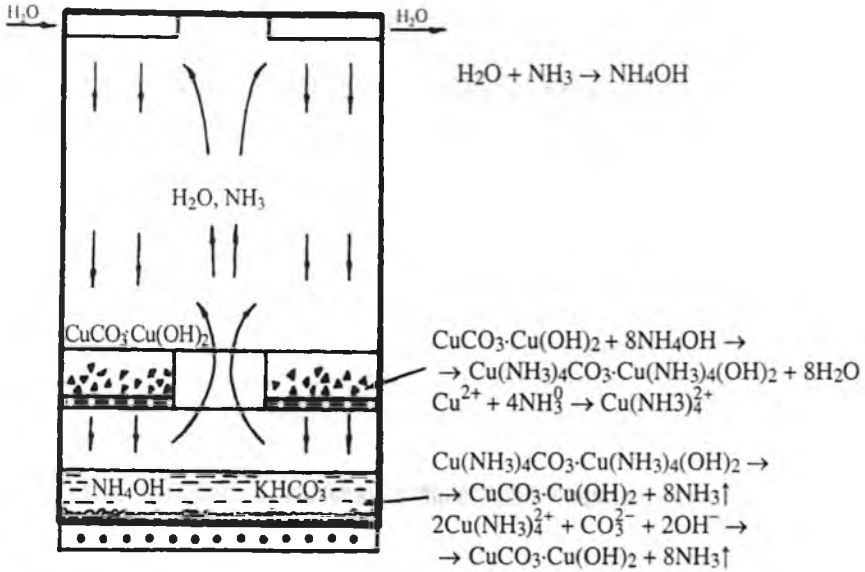


Рис. 186. Схема процесса синтеза малахита в закрытой системе.

Весьма благоприятными для осуществления процесса синтеза малахита являются водные растворы аммиака, обладающие высокой растворяющей способностью по отношению к малахиту. Однако малахит в них не является устойчивой фазой и замещается теноритом. Из рассчитанных диаграмм фазовых соотношений следует, что подобное замещение можно предотвратить, повысив в исходном растворе концентрацию карбонатных ионов. Введение в раствор карбонатных ионов можно осуществить различными способами. Мы избрали простейший из них: путем добавления в исходные растворы аммиака хорошо растворимого бикарбоната калия.

Как уже отмечалось выше, процесс осуществляется в кристаллизаторах рециркуляционного типа. Отдельные, наиболее существенные стадии процесса схематически отражены на рис. 186.

Исходный раствор аммиака с соответствующей добавкой бикарбоната калия заливается в нижнюю зону кристаллизатора. Шихта — порошок основного карбоната меди — помещается в корзине с перфорированным дном. Для предотвращения просыпания порошка основного карбоната меди в раствор перфорированное дно корзины отделено от шихты фильтром. Корзина размещается над раствором, имеет центральное отверстие для прохода пара. На верхней

десятых долей миллиметра. Цвет — изумрудно-зеленый. Блеск — шелковый, до алмазного. Лучистые агрегаты весьма разнообразны по форме и представлены лучистыми пленками, сноповидными агрегатами, почковидными образованиями.

Лучистые пленки образованы скоплениями мелких игольчатых кристаллов малахита на поверхности трещин. Там, где плоские лучистые пучки не соприкасаются между собой и не ограничены посторонними неровностями поверхности, их контур соответствует окружности, касательной к вершинам игольчатых кристаллов, сросшихся в пучок. В других случаях контуры сложны и могут состоять из ряда прямолинейных участков. Размеры плоских лучистых пучков, в общем, одинаковы для одного агрегата.

Сноповидные агрегаты состоят из игольчатых кристаллов, направленных в разные стороны и сросшихся в части, близкой к поверхности полости. В тех случаях, когда лучистые пучки не соприкасаются между собой или с поверхностью полости, форма их приближается к сфере. Если же это условие не выполняется, форма лучистого пучка неправильная. Кристаллы, строящие пучок, имеют форму сложных вытянуто-пирамидальных полиэдров.

Натечные почковидные образования имеют форму корок, ограниченных сложной поверхностью, состоящей из сферических участков. В таких агрегатах наблюдаются явления геометрического отбора лучистых пучков в зависимости от положения их на поверхности полости, а именно: если центр роста сферолита расположен ниже линии, соединяющей центры роста его ближайших растущих соседей, то этот сферолит рано или поздно прекратит рост из-за захвата пространства его соседями. При этом соседние сферолиты приходят в непосредственное соприкосновение. После прекращения роста первой очереди сферолита с наиболее низким расположением центра роста, закон начинает действовать в отношении других сферолитов, образующих новые подобные комбинации и т. д. В общем итоге из большого числа зародившихся сферолитов образуется агрегат с почковидной поверхностью, составленной немногими более крупными почками. Форма сросшихся участков искажена поверхностями стыка, обычно плоскими или незначительно искривленными. В агрегатах ясно выражена зональность.

Второй тип представлен агрегатами плотного малахита, получившего название «бирюзовый». Он всегда находится в виде натечных форм. По форме и строению его агрегаты менее разнообразны, чем лучистые. Их поверхность в общих чертах соответствует поверхности полости, на которой нарос агрегат, и состоит из сферических участков, имеющих концентрически-зональное строение. Неповторимость рисунка определяется причудливым геометричес-

крайней мере, двойной или тройной обмен раствора. В формировании такого раствора, как видно, главная роль принадлежит процессам испарения растворителя, конденсации пара и растворения конденсатом шихтового основного карбоната меди. Рециркуляционный механизм этого процесса при неизменных внешних условиях обеспечивает его непрерывность и стационарность.

Зарождение и кристаллизация малахита определяются созданием в исходном растворе пересыщения вследствие непрерывного испарения из него легколетучих компонентов и поступления новых порций конденсата, обогащенного компонентами растворенного малахита. Основное влияние на зарождение и кристаллизацию малахита оказывают существование в столбе раствора температурного градиента и ретроградный характер растворимости малахита в водно-аммиачных растворах. Температурный градиент в растворе возникает вследствие того, что дно кристаллизатора имеет более высокую температуру, чем поверхность раствора. Это приводит к тому, что критическое пересыщение возникает, в первую очередь, на поверхности дна, обусловливая зарождение и массовую кристаллизацию на ней малахита. Поддержание в процессе кристаллизации малахита пересыщения на таком уровне обеспечивает формирование плотного и прочного агрегата малахита. Если же критическое пересыщение достигается и превышается в объеме раствора, то это приводит к массовому зарождению центров кристаллизации непосредственно в растворе, гравитационному осаждению мелких кристаллов на дно кристаллизатора и формированию таким образом рыхлого, слабосцементированного осадка основного карбоната меди.

Поскольку величину пересыщения можно регулировать в рециркуляционном кристаллизаторе самыми различными способами (изменением градиента температуры, количеством заливаемого раствора, изменением температуры шихты и др.), то всегда можно найти и поддерживать соответствующие оптимальные условия синтеза для получения высококачественного материала.

Как известно [304], наиболее распространенные формы природного ювелирно-поделочного малахита (главным образом, месторождения Урала) представлены сложными почковидными или сталактитовыми натечными агрегатами. В виде обособленных кристаллов с совершенным огранением малахит встречается исключительно редко. По текстуре и внутреннему строению поделочный малахит подразделяется на два основных типа: плисовый и бирюзовый.

Первый тип — плисовый — имеет радиально-лучистое строение. Отдельные индивиды, слагающие агрегат, имеют размеры до

полосчатостью. Придание подложке неровного рельефа придает малахиту причудливые очертания, особенно в условиях периодического изменения температуры на 5—10°С на время, необходимое для образования визуально различимых (толщина 0.5—2.0 мм) зон. Псевдопочковидная текстура может быть инициирована при наращивании новообразованного малахита на специально подобранные по размерам и форме подложки.

Полосчатый синтетический малахит (рис. 187) визуально близок к ювелирно-поделочному малахиту Заира. Полосчатость в нем проявляется благодаря чередованию параллельно расположенных зон, различающихся окраской: от бледно-зеленой до темно-зеленой, почти черной. Толщина зон колеблется от десятых долей мм до 3—4 мм. Границы между зонами могут быть прямолинейными, слабоволнистыми или затейливо изогнутыми. В целом малахит сложен совокупностью плотно примыкающих друг к другу агрегатов сферолитов, состоящих из кристаллов игольчатой или пластинчатой формы. Для сферолитов и слагающих их кристаллов характерны явления геометрического отбора, приводящие в процессе роста к их укрупнению. В малахите с весьма контрастной полосчатостью наблюдается многократное (многоярусное) зарождение сферолитов на границе отдельных зон (рис. 187). При менее контрастной полосчатости появление новых зон не приводит к приостановке роста сферолитов. В таком случае кристаллы в сферолитах в конечном итоге приобретают субпараллельную ориентировку. В срезах, параллельных направлению роста, в подобном малахите наблюдается переливчатость, позволяющая отнести его к плисовой разновидности. Толщина отдельных кристаллов в плисовых агрегатах составляет 0.01—0.1 мм, длина — несколько мм. Переливчатость становится особенно эффективной у образцов с усложненной полосчатостью, так как усугубляется различными оттенками отдельных участков: более светлыми в срезах, параллельных удлинению кристаллов, и почти черными в срезах, перпендикулярных их удлинению.

Более высокими художественно-декоративными качествами обладает синтетический малахит с почковидной текстурой (рис. 188). По внешнему виду он близок к знаменитому уральскому бирюзовому малахиту. Размеры отдельных почек в синтетической разновидности колеблются от 2—5 до 10—15 мм в поперечнике. Почки формируются за счет разрастания отдельных сферолитов и могут иметь радиально-лучистое и зонально-концентрическое строение. В первом случае кристаллы, слагающие почку, располагаются радиально относительно центра зарождения сферолитов. В срезах такие почки характеризуются плавным изменеим цвета — от почти черного в центре до светло-зеленого по периферии. Это

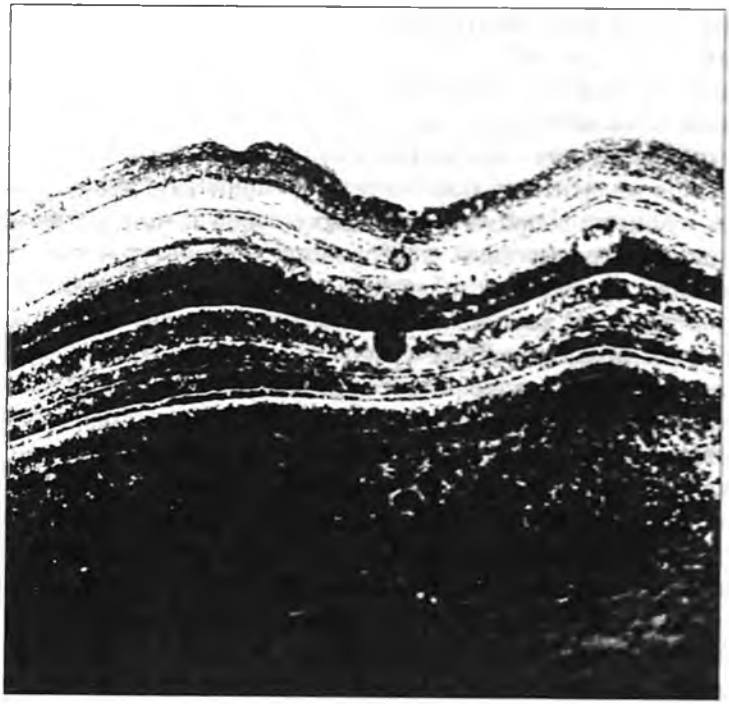


Рис. 187. Синтетический малахит с полосчатой текстурой.
Срез, параллельный направлению роста (натуральная величина).

ким узором и чередованием полос разных оттенков: от темно-зеленого, зеленого, изумрудного, травяного до светло-зеленого с голубым оттенком. Более темные зоны сложены относительно крупными (десятые доли мкм) зернами, а светлые зоны имеют криптокристаллическое строение.

Более редкая разновидность бирюзового малахита — мелкоузорчатый — имеет скорлуповато-лучистое строение и представлена гроздевидными агрегатами сферолитов, образующих структуру группового роста. В них сохраняются те же оттенки зелени, но рисунок более мелкий и изящный.

Разработанные методы синтеза малахита позволяют получать аналоги практически всех наиболее популярных природных его разновидностей [305]. Образование той или иной текстурной разновидности синтетического малахита определяется в основном режимом кристаллизации и составом раствора. В условиях неизменной температуры и относительно высоких пересыщений формируется плисовая разновидность малахита с практически незаметной

Таблица 49
Химический состав природного и синтетического малахита

Компоненты	Природный малахит, Казахстан	Синтетический малахит	
		ВНИИСИМС	ИЭМ РАН
CuO	71.77	70.73	70.06
MgO	0.0010		0.017
CaO	0.0030		0.014
Na_2O	0.008		0.063
K_2O	0.0018		0.21
NiO	0.0002		0.17
H_2O	8.52	Потеря веса при прокаливании – 29.20 %	9.31
CO_2	19.65		19.94
N_2	не обнаружен		0.25
Сумма, %	99.9540	99.93	100.034

Химические составы их по основным компонентам оказались практически одинаковыми (табл. 49). Незначительные отличия касаются только суммы летучих компонентов: в синтетическом малахите она на 1.5–2 мас. % выше, чем в природном. С другой стороны, в природном малахите отмечается примесь таких компонентов, как цинк, фосфор, кобальт, сера и фтор, отсутствующих в синтетическом. Однако присутствие их в составе малахита почти не сказывается на показателях преломления (табл. 50). Плотность образцов синтетического малахита колеблется от 3.7 до 4.1 г/см^3.

Измерения микротвердости малахита проводились на приборе ПМТ–3 при нагрузке 50 г. Было исследовано 13 образцов: 6 природного и 7 синтетического малахита. Полученные результаты свидетельствуют о принадлежности образцов малахита к минералам средней (111) группы твердости, что по шкале Мооса соответствует твердости 4–5. Существенной разницы в показаниях микротвердости природного и синтетического малахита не обнаружено. Полученный разброс значений микротвердости (табл. 50) свидетельствует о существенной анизотропии твердости синтетического малахита: в направлении удлинения кристаллов твердость несколько ниже, чем в направлении, перпендикулярном их удлинению.

Рентгенофазовый анализ, проведенный для всех текстурных разновидностей синтетического малахита (дифрактометр ДРОН–2,

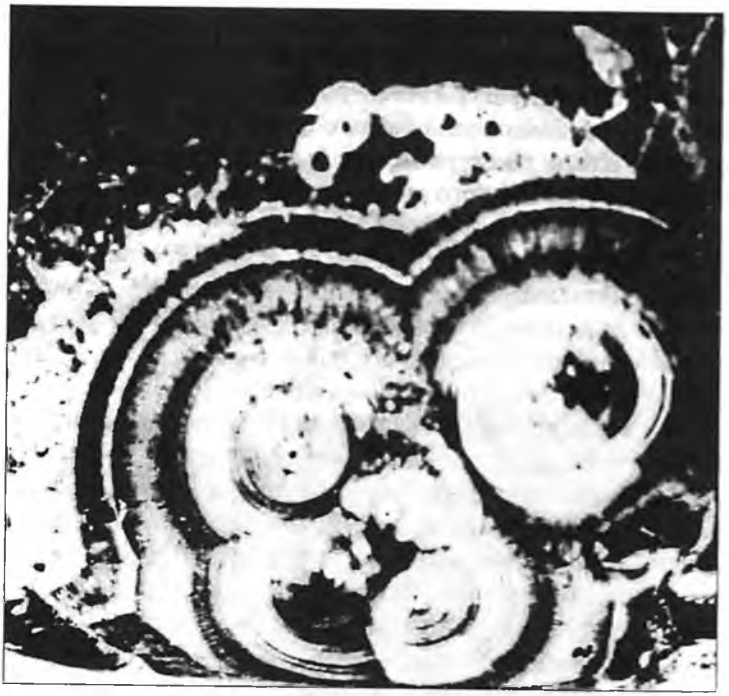


Рис. 188. Синтетический малахит с почковидной концентрически зональной текстурой.
Срез, перпендикулярный направлению роста. (1.5×).

обусловлено в основном соотношением ориентировки удлинения кристаллов и плоскости среза. Кроме того, оттенки и интенсивность цвета могут меняться в зависимости от угла зрения и угла падения света. Во втором случае почки сложены концентрическими зонами, имеющими различную окраску: от светло- до темно-зеленого. Каждая зона имеет сферолитовое строение. Размеры сферолитов 0.01—3.0 мм в диаметре. Зоны, сложенные мелкими сферолитами, имеют более светлую окраску, чем зоны, сложенные крупными сферолитами. Каждая новая зона сопровождается обычно зарождением сферолитов новой генерации, хотя отмечаются случаи кристаллографического унаследования ранних сферолитов более поздними.

Помимо рассмотренных текстурных типов синтетического малахита могут быть получены и промежуточные их разновидности.

Нами были изучены состав, основные физические и физико-химические характеристики синтетического малахита в сопоставлении с природным из месторождений Урала, Казахстана и Заира.

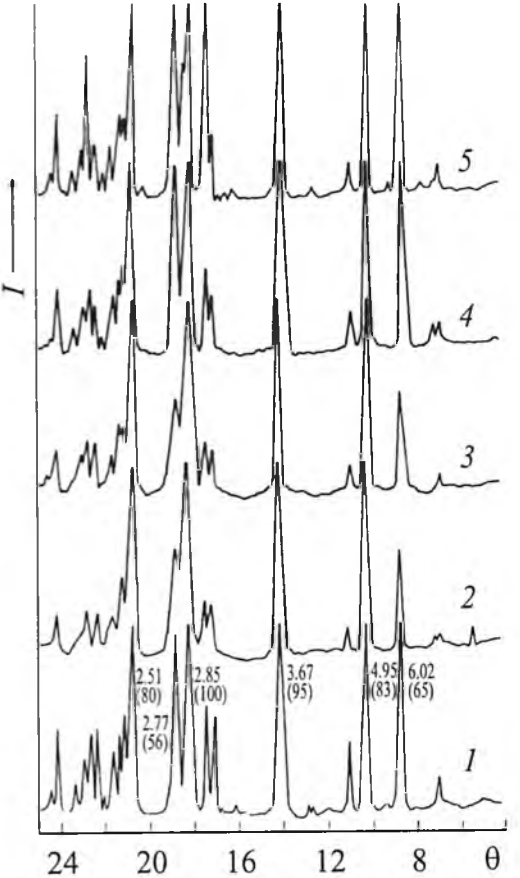


Рис. 189. Дифрактограммы природного и синтетического малахита.
Природный малахит: *1* — Казахстан; *2* — Заир.
Синтетический малахит: *3* — ИЭМ РАН; *4* - ЛГУ; *5* — ВНИИСИМС.

ку образцов (дериватограф системы «Paulik–Paulik–Erdey» проводили со скоростью нагрева 5°С/мин в условиях свободного газоотвода. На графике (рис. 191) видно, что дегидратация и декарбонатизация природного малахита протекают в одну стадию, которой соответствует глубокий эндотермический эффект в интервале 310—390°С (середина пика 340—345°С), сопровождаемый потерей веса 27.5—28.0 мас. %. Для синтетического малахита эндотермический эффект смещен в область более низких температур: 230—340°С (середина пика 280—290°С) при потере веса 29—30 мас. %. Характерными для термограмм синтетического малахита являются два слабо выраженных минимума, природа которых еще не выяснена.

Таблица 50
Геммологические данные для различных образцов малахита

	Природный		Синтетический		
	Заир	Казахстан	ИЭМ	ЛГУ	ВНИИСИМС
Плотность, г/см^3	4.0	4.1	4.0	3.95	3.90
Показатель преломления					
N_g	1.907	1.909	1.908	1.907	1.911
N_m	1.874	1.875	1.876	1.875	1.877
N_p	1.653	1.655	1.65	1.654	1.658
Твердость по Моосу,	4.0–4.5	4.0–4.5	4.0–4.5	4.0–4.5	4.0–4.5
кг/мм^2	224–365	185–313	214–316	234–343	229–328
Эндотермический эффект, °С (центр пика)	345	340	270	272	275
			300	301	305
Цвет	от светло-зеленого до темно-зеленого	зеленый	от светло-зеленого до темно-зеленого	от почти черного до светло-зеленого с бледно-голубым оттенком	от почти черного к зеленому

CoK_α-излучение, Fe-фильтр) подтвердил их полную идентичность природному малахиту (рис. 189).

Не обнаружено различий и в ИК-спектрах синтетического и природного малахита (рис. 190). Спектры снимали в областях 200–2000 и 3000–4000 см$^{-1}$ на спектрометре «Perkin-Elmer». В спектрах отчетливо проявлены полосы поглощения в областях 400–600, 700–900, 1000–1100 и 1350–1550 см$^{-1}$. Полосы поглощения в области 400–600 см$^{-1}$ приписываются валентным колебаниям связи С–О, в области 700–900 см$^{-1}$ – деформационным колебаниям О–С–О. Полосы поглощения в областях 1000–1100 и 1350–1550 см$^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями связей С–О в комплексе CO_3^{2-}, в области 3315–3410 см$^{-1}$ связаны с валентными колебаниями ОН-группы. Какого-либо различия в ИК-спектрах природного и синтетического малахита светло-зеленого и темно-зеленого цвета зафиксировано не было.

Различие в сумме летучих компонентов находит отражение в характере кривых дифференциально-термического анализа. Съем-

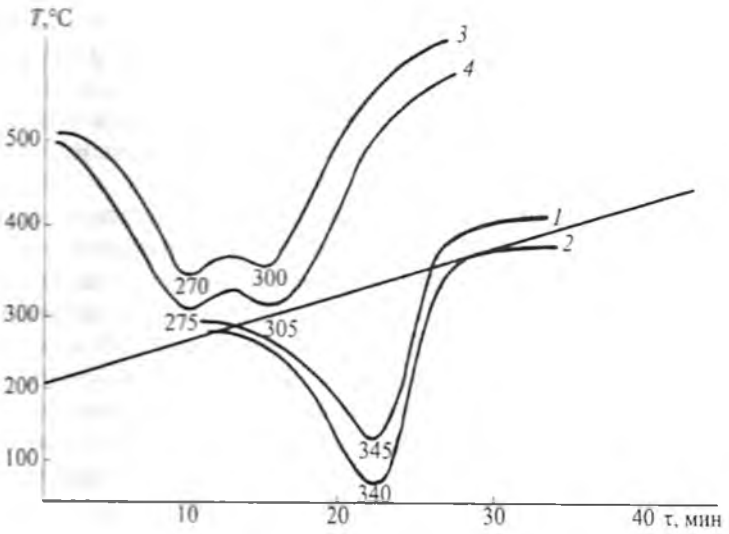


Рис. 191. Термограммы малахита.
Природный малахит: *1* – Казахстан; *2* — Заир.
Синтетический малахит, полученный в ИЭМ РАН: *3* — полосчатой текстуры; *4* — почковидной текстуры.

ниями геометрического отбора благоприятна для захвата частиц маточной среды и консервации их в закрытых порах в виде микровключений. Было предположено, что, поскольку природные и искусственные маточные среды имеют различный состав, то и захваченные ими микровключения также должны отличаться по составу. Так как в нашем случае одним из основных компонентов раствора является аммиак, то представилось целесообразным выяснить, отличаются ли и в какой мере составы поровых микровключений именно по присутствию аммиака и его содержанию. О наличии аммиака в микровключениях можно было судить по косвенным признакам, а именно, по присутствию азота, определяемому методом высокотемпературной газовой хроматографии (с использованием прибора GHN–1–анализатора с пиролитическим реактором). Этот метод оказался наиболее подходящим вследствие того, что позволяет совместить газовыделение при нагревании образцов (вследствие декрепитации микровключений) с анализом газов.

Опыты показали, что вскрытие пор–включений в природном и синтетическом малахите происходит в интервале температур 250—350°С. В образцах природного малахита азот либо не обнаруживается (ошибка определения содержания азота составляет 0.040%), либо его содержание не превышает первых сотых долей процента

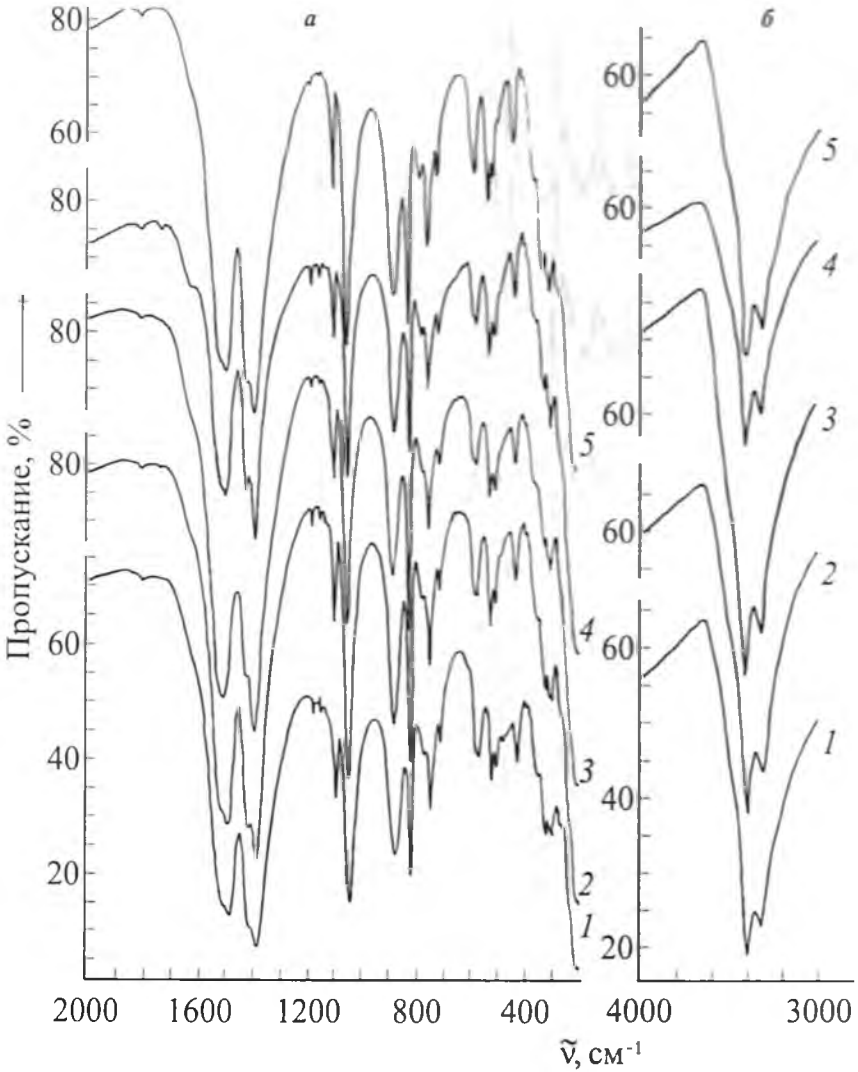


Рис. 190. ИК–спектры природного и синтетического малахита.
Природный малахит: *1* — Казахстан; *2* — Заир.
Синтетический малахит: *3* — ИЭМ РАН; *4* — ЛГУ; *5* — ВНИМСИМС.

Наличие в синтетическом малахите повышенных содержаний летучих компонентов по сравнению с природным позволило нам предположить, что это обусловлено захватом кристаллизующимся агрегатом малахита маточной среды в микропоры. Тонковолокнистая структура малахитовых выделений с широко развитыми явле-

ЧАСТЬ II
АППАРАТУРА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Успешное развитие промышленности гидротермального выращивания монокристаллов в значительной, а зачастую и решающей степени связано с созданием соответствующей технической базы. К настоящему времени разработаны и широко применяются в производственной практике и исследовательских работах установки гидротермального синтеза различного назначения и характеристик. В силу специфики технологического процесса создание таких установок представляет самостоятельную масштабную задачу.

Накопленные результаты многочисленных исследовательских, проектно-конструкторских работ и многолетний опыт эксплуатации позволяют довольно точно очертить круг задач, возникающих при создании установок гидротермального синтеза и определить эффективные пути их решения.

(от 0.006 до 0.03 мас. %). Содержание азота в синтетическом малахите во всех случаях превышает 0.1 мас. % (от 0.195 до 0.450 мас. %). многочисленные контрольные определения азота в различных образцах природного и синтетического малахита определяют верхний предел содержания азота в природном малахите как 0.05 мас. %.

Таким образом, приводимые выше данные позволяют довольно надежно отличать синтетический малахит от природного.

В обобщенном виде основные (геммологические) характеристики синтезированного нами малахита в сравнении с природным, а также синтезированным в ЛГУ приведены в табл. 50. Как следует из приведенного выше описания и этой таблицы, по своим основным геммологическим характеристикам синтетические малахиты практически не отличаются как между собой, так и от природного малахита. Некоторые отличия отмечаются только в характере кривых термограмм и положении эндотермических пиков.

полнения рабочей полости, которая получила название коэффициента заполнения (заливки) и является основным регулятором уровня давления при гидротермальном синтезе. Требуемое значение коэффициента заливки находят по известным зависимостям давления от температуры и удельного объема ($P-V-T$-диаграммы). Для каждого вида рабочего раствора необходимо иметь свою $P-V-T$-диаграмму. Эти диаграммы строятся на основании результатов специальных экспериментальных исследований.

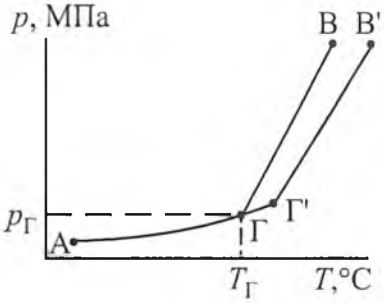


Рис. 192. График зависимости роста давления от температуры при нагреве рабочего раствора в реакционной камере аппарата.

Таким образом, для осуществления процесса гидротермального синтеза необходим аппарат с герметично замкнутой рабочей полостью, выдерживающий высокие температуры и давления. Такие аппараты принято называть сосудами или автоклавами высоких давлений. Последнее наименование отражает отсутствие внешнего источника давления.

Перед началом процесса рабочая полость аппарата частично заполняется рабочим раствором в соответствии с заданным коэффициентом заливки. При нагреве раствора начинается рост давления и при достижении технологически заданного температурного режима в рабочей полости устанавливается требуемый уровень давления. Рост давления происходит неравномерно. На рис. 192 показан характерный вид зависимости давления от средней температуры в рабочей полости. На первом этапе (участок АГ) рабочая среда находится в двухфазном агрегатном состоянии «жидкость—насыщенный пар». Давление на этом этапе определяется только температурой и не зависит от коэффициента заливки. На втором этапе ГВ среда находится в однофазном (жидком) состоянии, полностью заполняя всю рабочую полость. Параметры (P_2, T_2) точки перехода в однофазное состояние (Г), называемой точкой гомогенизации, и почти постоянная скорость роста давления на втором этапе однозначно зависят от коэффициента заливки (кривая АГ'В' соответствует меньшему коэффициенту заливки). Скорость роста давления на первом этапе составляет 0.01—0.05 МПа/ град, на втором 1.0—2.0 МПа/град.

С технологической и гидродинамической точек зрения процесс гидротермального синтеза является свободной конвекцией жидкос-

УДК 621.772

Глава 18
УСТРОЙСТВО АППАРАТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Л. М. Штеренлихт, Л. Н. Романов

Основные особенности промышленного технологического процесса

Подробный анализ технологических особенностей гидротермального синтеза приведен в первой части книги. Здесь кратко рассматриваются основные сведения о промышленном техпроцессе, наиболее существенные для аппаратурного обеспечения синтеза.

Искусственные монокристаллы кварца и других минералов синтезируют из гидротермальных растворов методом температурного перепада, основанном на температурной зависимости растворимости получаемого минерала в водных растворах. Наибольшее применение при выращивании кварца нашли слабоконцентрированные содовые и щелочные растворы. Для выращивания кварца и его разновидностей, а также ряда других минералов могут также применяться фторидные, кислотные и некоторые другие растворы. В любом случае используемая рабочая среда должна обеспечивать достаточное абсолютное значение растворимости для выращиваемого минерала.

Для большинства промышленных технологий эти условия достигаются при температурах свыше 300°С. Получение таких температур водных растворов возможно только при высоких давлениях. Необходимость повышенных давлений связана также с интенсификацией процесса кристаллообразования, получением более качественной продукции, а также с потребностью в некоторых случаях изменить в нужную сторону температурные коэффициенты растворимости. Исходя из перечисленных факторов промышленный синтез кварца и его разновидностей осуществляется, как правило, при давлении 70—200 МПа. Выбор того или иного уровня давления для конкретной технологии связан, в основном, со спецификой роста и требуемым качеством монокристаллов.

Существенным обстоятельством является то, что соотношение требуемых условий температуры и давления при гидротермальном синтезе позволяет обходиться без внешних источников давления, ведя процесс в изохорических условиях при постоянной массе рабочего раствора. Нужное давление при заданной температуре создается в этом случае только за счет теплового расширения рабочей среды и определяется относительной величиной начального за-

тывший раствор опускается в камеру растворения и т. д. Процесс этот длится весьма долго (1000—10 000 ч).

Основные требования к аппаратам гидротермального синтеза

Расчетные и рабочие параметры аппаратов для гидротермального синтеза (кварца) определяются исходя из требований технологии. Рабочие давления лежат в диапазоне 50—200 МПа, а рабочие температуры составляют 300—400°С. Недопустимость даже весьма незначительного загрязнения технологической среды, а также важность максимального использования всего объема рабочей полости сделали нецелесообразным применение внутренней теплоизоляции, поэтому расчетная температура стенок должна приниматься, как правило, в пределах 400—450°С.

Геометрическая форма сосуда связана с использованием метода температурного перепада и с необходимостью получения кристаллов значительных размеров, по-различному ориентированных в рабочей полости. Высокие рабочие давления и удобство изготовления однозначно диктуют цилиндрическую форму сосуда. Необходимость получения требуемого уровня конвективного обмена приводит к значительной вытянутости сосуда вдоль оси. Обычно сосуды гидротермального синтеза имеют отношение высоты реакционной полости к ее диаметру в пределах 8—15. Некоторые фирмы изготавливают и эксплуатируют сосуды синтеза кварца со степенью вытянутости до 20 и даже 30.

Важным является вопрос об оптимальном выборе внутреннего диаметра сосуда синтеза. Целесообразно выделить три группы сосудов по этому признаку: малогабаритные (с внутренним диаметром до 300 мм), среднегабаритные (300—600 мм) и крупногабаритные (свыше 600 мм). Для синтеза кварца в ряде стран (США, Англия, Япония) широко использовались малогабаритные сосуды. Это снижает их вес, облегчает изготовление и упрощает задачу герметизации. Однако отечественная и зарубежная практика выращивания кварца в сосудах различного типа подтвердила как технологические, так и экономические преимущества сосудов со значительным внутренним диаметром. К числу технологических достоинств автоклавов большой емкости, кроме возможности получения крупных кристаллов, относятся возможность использования внутреннего обогрева (особенно это целесообразно для крупногабаритных сосудов) и надежных способов контроля температурного режима в рабочей полости. Большая масса сосуда способствует поддерживанию стабильных параметров роста вследствие значительной тепловой инерции аппарата.

ти в замкнутом объеме. Для организации этой конвекции в нижней части рабочей полости создается температура несколько более высокая, чем в верхней.

Как правило, используемые технологические среды имеют в рабочих условиях положительные температурные коэффициенты растворимости выращиваемого минерала. Поэтому в нижней части рабочей полости осуществляют растворение исходного материала, а в верхней ведут рост кристаллов. Для случаев ретроградной растворимости расположение зон роста и растворения обратное.

Разность между температурами в зонах растворения и роста, получившая название температурного перепада, является очень важным технологическим параметром. Этот перепад, с одной стороны, обеспечивает необходимую интенсивность массообмена между зонами, являясь «движущей силой» свободной конвекции, с другой — создает определенный уровень пересыщения растворенного минерала в зоне роста. Тем самым температурный перепад является одним из основных регуляторов скоростей роста монокристаллов. Другим фактором, влияющим на интенсивность процесса кристаллообразования, является величина пропускного сечения рабочей полости между зонами растворения и роста. Для фиксации нужного уровня массообмена между зонами устанавливают специальную перегородку (диафрагму), имеющую отверстия или струенаправляющие устройства с заданной величиной суммарной площади пропускного сечения.

Диафрагма разделяет рабочую полость автоклава на две камеры (зоны): верхнюю камеру роста и нижнюю камеру растворения. В камере роста на металлических рамках закрепляются соответствующим образом ориентированные затравочные пластины. В камере растворения в металлических контейнерах (корзинах) находится шихта — как правило, природный минерал, например, кристаллический или жильный кварц с размером кусков до 20—40 мм.

Плотности рабочего раствора в камерах растворения и роста при нагреве и возникновении температурного перепада становятся различными. Хотя повышенная растворимость кварца (или другого минерала) в более горячей нижней зоне и приводит здесь к некоторому увеличению плотности, все же влияние термического расширения преобладает и в камере растворения устанавливается плотность раствора меньшая, чем в камере роста. Более легкий раствор из камеры растворения поднимается через отверстия в диафрагме в камеру роста. Благодаря температурному перепаду он здесь несколько остывает, при этом уменьшается растворимость кварца, и часть его кристаллизуется на затравочных пластинах. Ос-

несколько холодней и более пересыщен кристаллизующимся минералом. Эти кристаллические образования могут существенно затруднять разборку затвора после технологического цикла, и конструкция уплотнительных устройств должна предусматривать сведение возможности их образования к минимуму.

3. Размещение значительного количества технологических вводов и их надежная герметизация. Конструкция вводов должна исключать «запаразичивание» манометрических и контрольно-предохранительных коммуникаций.

4. Надежность работы уплотнений должна быть обеспечена в условиях воздействия высоких температур и значительных температурных перепадов. Это условие делает нежелательным использование соединений с прокладками из материалов, подверженных сильной релаксации, и затрудняет применение затворов с несимметричными и разрезными элементами.

Специфические требования предъявляются к системе обогрева и теплоизоляции автоклава для синтеза монокристаллов. Поддержание температурного перепада в рабочем режиме осуществляется путем ввода тепла в камеру растворения и отвода его в зоне камеры роста. Таким образом, основные нагревательные элементы автоклава должны размещаться в нижней его части. Однако на некоторых стадиях технологического процесса бывает необходимо уменьшить температурный перепад или даже изменить его знак. Для этого автоклав должен быть оснащен вспомогательными нагревателями в своей верхней части. Эти нагреватели служат также и для интенсификации ввода автоклава в режим.

Процессы растворения шихты и роста кристаллов являются в энергетическом аспекте взаимообратными. Поэтому, в принципе, для осуществления гидротермального синтеза нужна только относительно небольшая энергия для поддержания конвективного массообмена. Остальная часть подводимой к сосуду энергии является бесполезными теплопотерями, снизить которые до разумного уровня помогает хорошо организованная теплоизоляция.

Кроме того, хорошая теплоизоляция автоклава обеспечивает лучшую стабильность температурного режима в рабочей полости, что очень важно для получения высококачественных кристаллов.

Для поддержания стабильными рабочих параметров в течение всего длительного технологического цикла необходимы также высоконадежные системы их измерения и управления. Системы эти должны улавливать изменения в уровне заданных параметров и своевременно их компенсировать. Для большинства производственных технологий требования к точности поддержания давления лежат в пределах 0.5—1 МПа, а температуры 0.5—2°С. Измерять

Использование автоклавов большой емкости дает и явный экономический эффект, связанный с сокращением обслуживающего персонала, уменьшением производственных площадей и т. д. на единицу полезного объема сосуда. Увеличение капитальных затрат по изготовлению большеобъемных сосудов компенсируется в процессе эксплуатации за счет существенного уменьшения энергозатрат на единицу выпускаемой продукции.

Из сказанного выше было бы неверным сделать вывод о предпочтении во всех случаях крупногабаритных сосудов. Немаловажную роль играет возможность изготовления и размещения сосудов. Так, изготовление цельнокованых крупногабаритных сосудов, рассчитанных на давление свыше 150 МПа, представляет сложную техническую задачу даже для современных машиностроительных заводов и для таких высоких давлений целесообразно применять среднегабаритные сосуды, а в диапазоне давлений 50—100 МПа предпочтительнее крупногабаритные. Малогабаритные сосуды могут быть весьма эффективными в исследовательских работах, при отработке новых режимов с повышенными параметрами и т. д.

Естественно, что кроме перечисленных факторов решающее влияние на выбор типа автоклавного оборудования могут оказать коммерческие соображения, в первую очередь, вид и объемы производства планируемой продукции.

Специфика гидротермального процесса, связанная с большой длительностью технологического цикла и недопустимостью даже кратковременных скачков давления, предъявляет дополнительные требования к уплотнительным устройствам сосудов синтеза. Основные из них следующие:

1. Полная непроницаемость соединения в течение всего, зачастую весьма длительного (до 300—400 сут) цикла выращивания. Это условие вытекает из самой сути технологического процесса, в котором, как указывалось выше, рабочее давление достигается и поддерживается за счет определенной степени заполнения внутренней полости и нагрева среды до расчетной температуры. Малейшие нарушения герметичности и связанная с этим утечка рабочего раствора незамедлительно приведут к неисправимым изменениям рабочих параметров, а следовательно, к браку и большим материальным потерям.

2. Удобство сборки и разборки в связи с цикличностью процесса выращивания. Специфика синтеза проявляется, в частности, в так называемом «запаразичивании» затворных узлов, заключающемся в зарастании спонтанными кристаллами узких полостей (зазоров, щелей и т. д.), особенно в зоне верхнего затворного узла, где по самой сути метода температурного перепада рабочий раствор

тому необходимы достаточно надежные крепежно-монтажные устройства.

Снаружи сосуда располагается теплоизоляция (*4*). В связи с ранее упомянутыми специфическими особенностями теплопередачи при гидротермальном синтезе нижняя часть сосуда изолируется несколько лучше верхней.

Несущий сосуд аппарата синтеза снабжается электронагревательными элементами (*7*, *8*). На рис. 193 показано внутреннее размещение нижних нагревателей (*8*), которые располагаются практически вдоль всей высоты нижней части реакционной полости. В качестве внутренних нагревателей удобно использовать трубчатые электронагреватели (тэны), размещенные в защитных стальных гильзах, предохраняющих от воздействия рабочего давления.

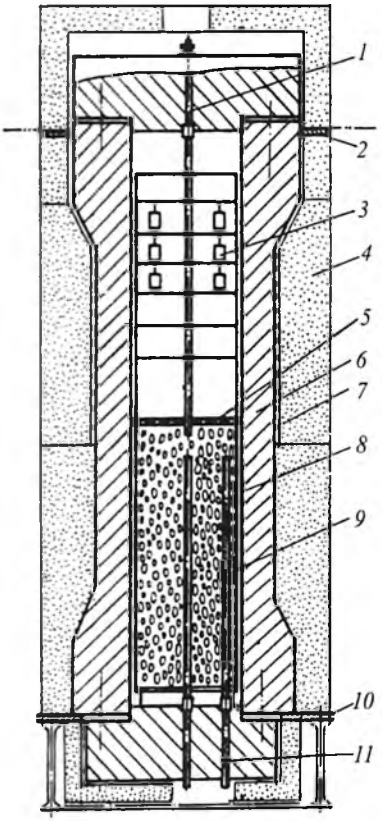


Рис. 193. Схема аппарата гидротермального синтеза:
1, *11* — технологические вводы; *2*, *10* — крепежные элементы; *3* — контейнер с затравкой; *4* — теплоизоляция; *5* — диафрагма; *6* — несущий сосуд; *7*, *8* — нагреватели; *9* — контейнер с шихтой.

В нижней зоне реакционной полости размещаются контейнеры (корзины) (*9*) для исходного материала синтеза (кварцевая шихта и т. п.). Устройство контейнеров для шихты может быть самым разнообразным, например, в виде цилиндрических перфорированных стаканов. При выборе конструкции этих контейнеров необходимо учитывать два обстоятельства. Во-первых, их устройство должно обеспечивать хорошее смывание циркулирующим раствором кусков шихты. С этой целью в камеру растворения могут устанавливаться не один, а несколько контейнеров с шихтой, что позволяет рассредоточить шихту по всей зоне растворения. Во-вторых, контейнеры должны исключать попадание отдельных кусков шихты на дно сосуда. Упавшие куски могут «прирастать» к стальным поверхностям нижней части сосуда, попадать в зазоры затворного узла, что значительно усложняет очистку аппарата после цикла и вскрытие нижнего затвора.

давление достаточно в одной точке рабочей полости (для надежности и профилактического контроля измерительных приборов необходима определенная степень дублирования). С температурой дело обстоит сложнее. Для собственно технологических нужд необходимо измерять температуры в камерах роста и растворения (либо температурный перепад между ними). Кроме того, в целях обеспечения безопасной работы оборудования необходимо контролировать температуру в несущих деталях автоклава и температурные перепады по его стенке, влияющие на прочность сосуда.

Определенные требования к аппаратуре синтеза предъявляет и технологическая среда. Необходим учет воздействия используемых растворов на металл сосуда в условиях высоких температур и давлений. При этом следует иметь в виду, что взаимодействие рабочей среды с материалом сосуда не только опасно из-за возможности коррозионного повреждения (или даже разрушения) последнего, но может также приводить к недопустимому загрязнению выращиваемых кристаллов.

Общее устройство аппарата гидротермального синтеза

Как видно из рассмотренных в предыдущих параграфах особенностей технологического процесса гидротермального синтеза, аппарат для его осуществления должен представлять собой вертикально расположенный толстостенный цилиндрический сосуд высокого давления и температуры, снабженный одним или двумя затворными узлами. Этот сосуд воспринимает воздействие рабочих температур и давления. Он получил название «несущий сосуд», так как определяет несущую способность аппарата синтеза в целом. Несущий сосуд является основным элементом аппарата гидротермального синтеза [306].

На рис. 193 схематично показан общий вид аппарата гидротермального синтеза. Сосуд (*6*) устанавливается в вертикальном положении и крепится с помощью специальных устройств (*2*, *10*). При заглубленном размещении сосуда он располагается в бетонном колодце — кессоне, при наземном — устанавливается на специальные опоры (на рисунке не показаны). Основными преимуществами заглубленного размещения сосудов являются повышенная безопасность работ, лучшие условия термостатирования и возможность использования производственных помещений меньшей высоты. К недостаткам этого способа можно отнести увеличенную производственную площадь, требующуюся для размещения одного сосуда и усложненность его ремонтно-эксплуатационного обслуживания. Вес современных сосудов синтеза достигает ста и более тонн. Поэ-

Существует несколько различных подходов к управлению процессом синтеза, отличающихся выбором технологических параметров, по которым ведется управление (температура в различных зонах, температурный перепад между зонами, давление, мощность и др.). Обычно процесс ведут по температуре в какой–либо одной зоне и температурному перепаду. Управляющими параметрами являются мощности (напряжения), подаваемые на отдельные группы электронагревателей сосуда. В отдельных случаях определенную регулировку технологических температур можно осуществлять за счет изменения теплоотдачи автоклава.

При реализации любой схемы управления процессом синтеза должны быть обеспечена надежная блокировка и отключение обогрева сосуда в случае превышения рабочего давления или температуры стенки автоклава выше допустимых уровней. Это обстоятельство связано с нежелательностью использования предохранительных клапанов или разрывных пластин, так как, срабатывая при превышении давления, они будут необратимо изменять удельную плотность рабочего раствора, что делает невозможным в дальнейшем поддержание заданных технологических параметров. К тому же вследствие кристаллизующей способности рабочей среды неоднократное стравливание раствора приводит к «зарастанию» стравливающей магистрали и предохранительных устройств, что значительно снижает их надежность.

Устройство контейнеров для затравочных пластин (*3*, рис. 193) еще более разнообразно, чем для шихты и определяется, в основном, технологическими требованиями. Так, от требуемой величины привеса кристаллов в цикле зависит плотность завески затравочных пластин, а их ориентация связана с формированием оптимальных условий роста и подбирается отдельно для каждого вида выращиваемых кристаллов.

Большую роль в организации технологического процесса играет диафрагма (*5*), разделяющая зоны растворения и кристаллизации. Диафрагма может иметь довольно простую конструкцию перфорированного диска, а может снабжаться специальными струенаправляющими устройствами. Пожалуй, это один из немногих элементов аппарата синтеза, устройство которого многократно подвергалось всевозможным, зачастую весьма экзотическим модернизациям и усовершенствованиям. Целью всех этих усовершенствований являлось желание организовать массообмен в сосуде каким-то оптимальным образом. Однако опыт использования таких разделяющих устройств показал, что возникающая при этом усложненность конструкции (и как следствие ненадежность ее в работе) не компенсируется предполагаемым улучшением циркуляции раствора. Поэтому в производственной практике, как правило, используются диафрагмы относительно простой конструкции. Величина пропускного сечения диафрагмы определяется технологическими требованиями. Выбор этой величины является одним из наиболее «тонких» вопросов технологической подготовки аппарата синтеза и при его решении немаловажную роль играет квалификация и опыт обслуживающего персонала.

Измерение параметров технологического цикла осуществляется с помощью технологических вводов (*1*, *11*, рис. 193) и существующих контрольно-измерительных приборов. Учитывая рассмотренные особенности технологического процесса гидротермального синтеза, а также удобство обслуживания, эти вводы, как правило, осуществляются через верхнюю крышку. К технологическим вводам также относятся вводы через нижнюю крышку электронагревателей в тех случаях, когда сосуд имеет внутренний обогрев.

Система управления технологическим процессом состоит из датчиков температуры и давления, контрольно-измерительных приборов и регулирующих устройств.

В целях удобства обслуживания и обеспечения необходимой безопасности работ приборы и устройства системы управления располагаются в отдельном помещении и связаны с аппаратами синтеза кабельными коммуникационными линиями.

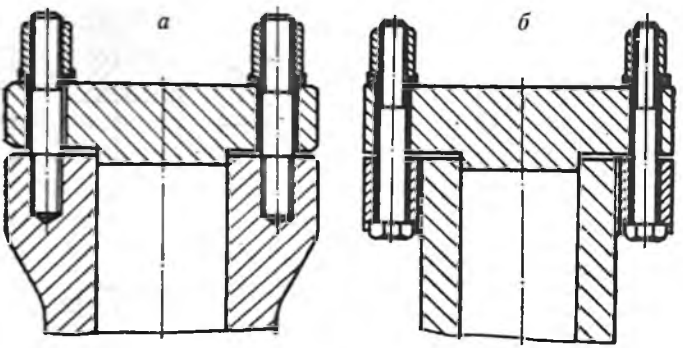


Рис. 194. Шпилечные затворы несущего сосуда с цельнокованым (*а*) и навертным (*б*) фланцами.

ных секций, хотя изготовление такого корпуса для крупногабаритного несущего сосуда проще и дешевле цельнокованого.

Как видно, различные варианты изготовления корпуса связаны, в основном, с технологическими возможностями изготовителя и желанием получить хорошее качество материала с высоким уровнем прочностных, пластических и вязкостных показателей. Конструктивные особенности несущего сосуда практически полностью сосредоточены в устройстве его затворных узлов.

Специфика гидротермального синтеза, связанная, в частности, с необходимостью периодической очистки нижней части сосуда от сопутствующих продуктов и спонтанных паростов, а также проведения ремонтно-профилактических работ и контроля состояния металла делает в ряде случаев (особенно для крупногабаритных сосудов) предпочтительным устройство несущего сосуда без днища с нижним затворным узлом.

По устройству крепежных деталей и способам обеспечения несущей способности затвора в рабочих условиях целесообразно выделить группы шпилечных и бесшпилечных затворов. В первых усилие, необходимое для герметизации рабочей полости и удержания крышки, создается за счет деформации резьбовых пар «шпилька—гайка». В бесшпилечных затворах воздействие рабочего давления воспринимается непосредственно корпусом сосуда.

На рис. 194 приведены общие виды наиболее употребимых в несущих сосудах конструкций шпилечных затворов — с цельнокованым и навертным фланцами.

Из бесшпилечных затворов целесообразно отметить сухарный (рис. 195), в котором крышка удерживается в сосуде с помощью разрезных сухарей, вставляемых в горловину корпуса после пробки

УДК 621.772

Глава 19
НЕСУЩИЕ СОСУДЫ АППАРАТОВ СИНТЕЗА

Л. М. Штерензихт

Несущий сосуд аппарата гидротермального синтеза является одной из наиболее важных и ответственных его частей. Он обеспечивает надежность работы аппарата в условиях высоких давлений и температур, а также способствует формированию необходимых технологических условий. В общем объеме работ по созданию и вводу в эксплуатацию аппарата на долю несущего сосуда приходится более половины трудозатрат и стоимости.

Корпус сосуда может иметь несколько вариантов исполнения. Наибольшее распространение получил корпус, изготавливаемый из одной поковки (при параметрах гидротермального синтеза использование литых корпусов не допускается требованиями безопасности). Цельнокованые корпуса обеспечивают высокий уровень механических свойств материала корпуса и стабильность их во времени, что очень важно для надежной и долговременной работы аппарата. Такие корпуса слабо чувствительны к температурным воздействиям.

Для малогабаритных сосудов синтеза часто экономически оправданным является изготовление их корпусов из трубных заготовок.

Изготовление корпусов крупногабаритных несущих сосудов на рабочие давления свыше 100 МПа с внутренним диаметром 800—1000 мм и более становится весьма затруднительным в техническом отношении и весьма дорогостоящим. Существенный экономический эффект в этом случае может дать применение рулонированных корпусов, изготавливаемых методом намотки на цилиндрическую основу высокопрочной стальной ленты с определенной степенью натяжения. Следует отметить, что такие корпуса гораздо чувствительнее к температурным перепадам (так, наружный обогрев для них регламентируется гораздо жестче, чем для цельнокованых).

К тому же в этой конструкции не удается избежать сварки, что вообще нежелательно для сосудов синтеза, так как сварные швы являются концентраторами напряжений и наиболее уязвимы в коррозионном отношении. По той же причине не нашли широкого применения конструкции корпусов, сваренных из нескольких кова-

ции. К важным их достоинствам следует отнести практически полное отсутствие конструктивных концентраторов напряжений на внутренней поверхности затворной части корпуса, чему в последнее время придается большое значение. Благодаря указанным преимуществам шпилечные затворы являются одними из наиболее предпочтительных для несущих сосудов, особенно средне- и крупногабаритных.

В качестве недостатков шпилечных конструкций можно отметить связанное с ними увеличение диаметральных габаритов несущего сосуда, а также все обычные трудности, присущие переборке значительного количества тяжелонагруженных резьбовых пар.

Несколько уменьшенный габаритный диаметр сосуда дает применение цельнокованого фланца (рис. 194, *а*), который можно рекомендовать как одну из наиболее удачных конструкций для средне- и крупногабаритных несущих сосудов.

Для малогабаритных сосудов целесообразно применение шпилечных затворов с навертным фланцем, что позволяет использовать для корпусов этих сосудов серийно выпускаемые трубы высокого давления.

Наружный диаметр бесшпилечных затворов может быть не больше диаметра рабочей части корпуса. Эти затворы характерны также уменьшенным временем переборки. Особенно резко это время сокращается при применении байонетного и некоторых других типов затворов, получивших наименование быстросъемных. Однако у бесшпилечных затворов, в целом, хуже некоторые важные эксплуатационные характеристики, такие как контроль усилий предварительного уплотнения, равномерность распределения напряжений и перемещений, удобство переборки, уровень чувствительности к температурным воздействиям. К тому же реализация бесшпилечных конструкций, как правило, сопряжена с созданием дополнительных концентраторов напряжений в корпусе сосуда.

Указанные особенности бесшпилечных затворов делают наиболее целесообразным их применение для сосудов гидротермального выращивания в тех случаях, когда условия изготовления или монтажа лимитируют диаметральные размеры корпуса, а его материал обладает достаточно высоким уровнем трещиностойкости.

Затворы несущих сосудов аппарата гидротермального синтеза относятся к классу прочно-плотных соединений, то есть должны обеспечить прочность и герметичность сосуда в условиях высоких давлений и температур. Рассмотренные выше типы затворов классифицированы по способу обеспечения прочности соединения. Не менее важной характеристикой затвора несущего сосуда является уровень и надежность его герметизации.

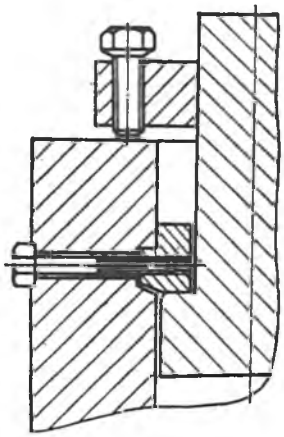


Рис. 195. Пробковый затвор с вставными сухарями.

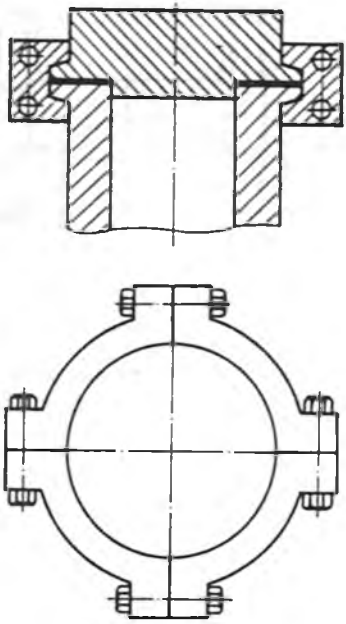


Рис. 196. Багельный раствор.

и передающих усилие от внутреннего давления на опорный выступ корпуса. Другой разновидностью бесшпилечной конструкции является байонетный затвор, в котором вместо разрезных сухарей используется опорное кольцо. Кольцо вставляется в корпус сосуда в определенном положении, при котором совмещаются выступы кольца с пазами корпуса, а после поворота в рабочее положение передает осевое усилие на опорный выступ корпуса.

Промежуточное положение между шпилечными и бесшпилечными группами занимает багельный (хомутовый) затвор (рис. 196), широко используемый в некоторых зарубежных среднегабаритных несущих сосудах.

Перечисленные виды затворных узлов, конечно, не исчерпывают все их многообразие, но в значительной мере очерчивают круг наиболее применяемых и эффективных конструкций для несущих сосудов аппарата гидротермального синтеза. Каждая из этих конструкций имеет свои преимущества и недостатки, которые наряду с возможностями изготовления, размещения и эксплуатации определяют выбор типа затворного узла в каждом конкретном случае.

Шпилечные затворы обеспечивают лучшие возможности регулирования и контроля усилий, необходимых для предварительного уплотнения. Эти затворы обладают повышенной ремонтноспособностью и, как правило, достаточно просты и удобны в эксплуата-

использоваться в мало- и среднегабаритных несущих сосудах при соблюдении необходимых требований к температурному режиму и уровню предварительного уплотнения.

Верхний и нижний затворные узлы несущего сосуда могут иметь как одинаковое, так и различное конструктивное устройство. Часто бывает целесообразным сочетание верхнего шпилечного и нижнего бесшпилечного затворов. Такой несущий сосуд обеспечивает удобство обслуживания верхнего затвора в эксплуатации и удобство размещения нагревательных и теплоизоляционных элементов в нижней части сосуда.

При проектировании несущих сосудов аппаратов гидротермального синтеза выбор того или иного варианта конструктивного устройства осуществляется на основе технико-экономического анализа с учетом таких важных факторов, как:

- технологически заданные величины рабочих параметров и цикличности;
- серийность изготовления;
- возможности изготовления;
- возможности размещения и эксплуатации.

Последующая конструктивная разработка несущего сосуда осуществляется на основе прочностного расчета (см. главу 20), определяющего на основе требуемых запасов прочности размеры деталей и условия затяжки крепежных элементов.

В конструкции несущего сосуда должна быть предусмотрена возможность осуществления необходимого количества технологических вводов. Для этого в крышках (пробках) затворов выполняются соответствующие осевые отверстия. Технологические вводы через корпус нецелесообразны из-за создания дополнительной концентрации напряжений в наиболее опасных зонах. К тому же их сложнее герметизировать.

Опыт многолетней эксплуатации крупногабаритных несущих сосудов позволяет рекомендовать в качестве одного из наиболее надежных и технологических вводов уплотнения типа «сфера по конусу». При этом в зоне выхода технологического отверстия на внутренней поверхности крышки делается коническая разделка, а на трубе технологического ввода — сферическое утолщение. Угол конуса обычно соответствует 60–90°, а радиус сферы подбирается таким образом, чтобы касание ее с конусом происходило примерно на одной трети образующей конуса от его минимального диаметра. В крепежных шпильках может применяться метрическая или упорная резьба. Для лучшей центровки гайки и уменьшения трения на торцевых поверхностях гайки и шайбы целесообразно применять сферические поверхности контакта между ними.

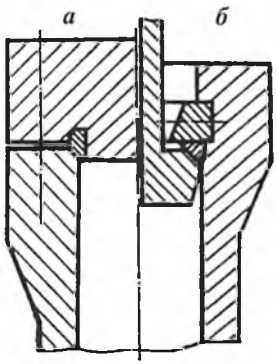


Рис. 197. Самоуплотняющиеся затворы несущего сосуда с двухконусным (*а*) и треугольным (*б*) обтюраторами.

Как уже отмечалось выше, какая-либо утечка технологической среды в рабочем цикле является недопустимой. Полная герметичность несущих сосудов достигается за счет плотного прижатия уплотнительных поверхностей соответствующих деталей затворного узла. Предварительное усилие этого прижатия создается за счет нагрузки основных крепежных элементов и с ростом рабочего давления может уменьшаться (затворы с принудительным уплотнением) либо увеличиваться (самоуплотняющиеся затворы). Первый тип уплотнений малоэффективен для несущих сосудов, так как не обладает достаточной надежностью при рабочих параметрах гидротермального синтеза и требует очень больших усилий нагрузки крепежных элементов.

Самоуплотняющиеся затворы весьма многообразны (с осевым, радиальным и смешанным самоуплотнением, пластичным и упругим кольцевыми обтюраторами и др.). Наибольшее применение в промышленных несущих сосудах гидротермального синтеза нашли затворы с двухконусным и треугольным упругими обтюраторами (рис. 197). Первый вариант хорошо сочетается со шпилечными затворами, второй более эффективен в пробковых конструкциях.

Шпилечный затвор с двухконусным упругим обтюратором принят в настоящее время как основной конструктивный вариант затворного узла отечественных промышленных сосудов гидротермального синтеза. Эти затворы обладают высокой надежностью, удобны в сборке и разборке. Их изготовление несложно, а требования к точности и качеству поверхностей не слишком высокие. Следует также отметить такое важное достоинство этих затворов, как их весьма низкая чувствительность к температурным воздействиям. Так, например, не отмечено случаев разгерметизации таких затворов, эксплуатировавшихся в течение многих лет в условиях, когда перепады температур между деталями затвора достигали нескольких десятков градусов.

На рис. 197 приведен также используемый в промышленной практике пробковый затвор с упругим обтюратором треугольного сечения (затвор Уде–Бредтшнейдера). Эти затворы оказались несколько «капризнее» в эксплуатации и более сложными в изготовлении. К тому же эти затворы более чувствительны к температурным колебаниям. Тем не менее такие затворы могут эффективно

ными надрезами (образцы типа I и II по ГОСТ 9454). Накопленные данные свидетельствуют о целесообразности иметь значение ударной вязкости на образцах первого типа для металла несущих сосудов не менее 0.5 МДж/м^2 (5 кгс·м/см^2). Для рекомендации минимально допустимых значений ударной вязкости на образцах с острым надрезом (KCV) еще недостаточно статистических данных. К тому же значения KCV очень чувствительны к месту взятия пробы и качеству изготовления образца, что приводит к большому разбросу фактических данных. Тем не менее можно считать недопустимым иметь в корпусах несущих сосудов ударную вязкость менее 0.3 МДж/м^2 (3 кгс·м/см^2).

Величина ударной вязкости косвенно характеризует склонность металла к хрупкому разрушению. Ясно, что такое разрушение несущего сосуда промышленного аппарата гидротермального синтеза может иметь катастрофические последствия. Существенно более полную информацию о трещиностойкости материала сосуда даст знание критической температуры хрупкости, определяющей температурную границу, выше которой разрушение материала носит преимущественно вязкий характер, а ниже — хрупкий. Естественно, что эта граница имеет условный характер. Тем не менее, знание ее позволяет с одной стороны оценивать пригодность материала для изготовления несущего сосуда, а с другой — учитывать возможность хрупкого разрушения при определении условий эксплуатации аппарата.

Определение критической температуры хрупкости ($T_{ко}$) основано на сопоставлении результатов серии испытаний ударных образцов (с V–образным надрезом при различных температурах) с заданными значениями KCV и доли волокнистости в изломе. Одна из обычно используемых методик определения $T_{ко}$ материала несущего сосуда (с умеренной прочностью) состоит в следующем. За базовое значение KCV принимается 0.6 МДж/м^2. Критическая температура определяется как такая, при которой KCV не меньше базового уровня, а при $T_{ко}$ + 30°C KCV не менее чем в 1.5 раза превышает базовый уровень, и доля вязкой составляющей в изломе не менее 50 %. Такая методика основана на характерном виде зависимости ударной вязкости и волокнистости излома от температуры испытания. Следует иметь в виду, что указанная методика не универсальна. Так, для особо высокопрочных ($\sigma_{0.2} > 600–700$ МПа) материалов корпусов несущих сосудов уровень, в полтора раза превышающий базовый, может не достигаться вплоть до рабочей температуры. В этом случае за критическую температуру рекомендуется принимать значение

Рассмотренные выше конструктивные особенности несущего сосуда аппарата гидротермального синтеза относятся к устройству собственно автоклава. Некоторые специфические вопросы конструирования, вспомогательных устройств, предназначенных для обслуживания несущих сосудов в процессе их эксплуатации, рассмотрены в главе 23.

Материалы сосудов синтеза

В качестве материалов для основных деталей промышленных несущих сосудов обычно используют высокопрочные низколегированные стали перлитного класса Cr–Ni, Cr–Ni–Mo, Cr–Mo–V, Cr–Ni–Mo–V и некоторых других композиций. При выборе конкретных марок сталей должен учитываться целый ряд факторов, таких как уровень рабочих температур и давления, состав технологической среды, условия эксплуатации, габариты автоклава, стоимость изготовления, и другие. Кроме того, определенные ограничения на возможности выбора материалов накладывают общегосударственные и отраслевые нормативно–технические стандарты и правила.

Проведенные исследования, а также опыт изготовления и длительной эксплуатации промышленных сосудов гидротермального синтеза показал, что целесообразно иметь следующие уровни основных механических характеристик материала корпусов несущих сосудов при рабочей температуре:

1. Временная прочность $\sigma_B^t = 700–1000$ МПа.
2. Предел текучести $\sigma_{0.2}^t = 500–800$ МПа.
3. Относительное сужение $\Psi^t = 35–40$ %.
4. Относительное удлинение $\delta^t = 12–15$ %.

Значения прочностных и пластических показателей, лежащие в указанных пределах, обеспечивают возможность изготовления несущего сосуда с корпусом умеренной толстостенности при приемлемых уровнях пластичности материала.

Уровни перечисленных механических характеристик при комнатной температуре выбираются исходя из свойств конкретных марок сталей. Обычно для используемых в несущих сосудах сталей они на 15–20% превосходят соответствующие температурные значения. Для пластических характеристик эта связь менее определенная. Важной механической характеристикой для материала корпуса (и других ответственных деталей) несущего сосуда является ударная вязкость. Величина этого показателя существенно зависит от способа определения. Наибольшее применение для оценки металла несущих сосудов нашли призматические образцы с U– и V–образ-

ческих свойств металла в процессе длительной эксплуатации при рабочих температурах. Особенно опасной является так называемая «тепловая хрупкость» материала сосудов, связанная с эволюционным охрупчиванием материала при длительной тепловой выдержке. Учитывая катастрофические последствия хрупкого разрушения несущего сосуда синтеза, тепловой хрупкости материала сосуда следует уделять особое внимание. В качестве показателя тепловой хрупкости обычно используют сдвиг критической температуры хрупкости, т. е. повышение $T_{к0}$ после тепловой выдержки в течение определенного времени при определенной температуре. На величину сдвига критической температуры основное влияние оказывает химический состав стали.

Установлено, что тепловое охрупчивание является термически активируемым процессом. Существенно проявляться он начинает при температурах 300—350°С и достигает максимальной интенсивности при температуре около 450°С.

Никель и марганец наиболее сильно повышают склонность Cr—Mo—V стали к тепловому охрупчиванию. Экспериментальные исследования показали, например, что сдвиг критической температуры хрупкости 2Cr—2Ni—Mo—V стали за 10^4 ч при температуре 340°С составляет 20—25°С, а при температуре 400°С достигает 60°С и более. В то же время для 2Cr—Mo—V стали при тех же условиях сдвиг температуры хрупкости не выявлен. Из этого не следует предпочтительность применения безникелевых сталей во всех случаях для изготовления сосудов синтеза. Во-первых, легирование никелем значительно улучшает вязко-пластические характеристики металла, что очень существенно. Во-вторых, при рабочих температурах стенки сосуда до 340—360°С (что реализуется, в частности, в сосудах с внутренним обогревом) можно рекомендовать применение обычных низколегированных перлитных сталей содержащих 1—3 % никеля. Кроме того, для Cr—Ni—Mo—V сталей можно добиться приемлемого уровня тепловой хрупкости за счет снижения загрязнения примесными элементами, в первую очередь, фосфором. Это позволяет рекомендовать улучшенные стали такого типа для сосудов с температурой стенки до 400°С. В целом следует отметить, что изменение критической температуры хрупкости при тепловой выдержке носит стабилизирующий характер и основное изменение происходит в первые 5—10 тыс. ч эксплуатации. Учитывая это обстоятельство, а также то, что в исходном состоянии обычно используемые материалы сосудов синтеза имеют критическую температуру хрупкости не выше 30—50° и ее сдвиг для этих сталей за 10^4 ч при температуре 400°С не превышает 100—150°С, можно прогнозировать, что эксплуатация сосудов в рабочих режи-

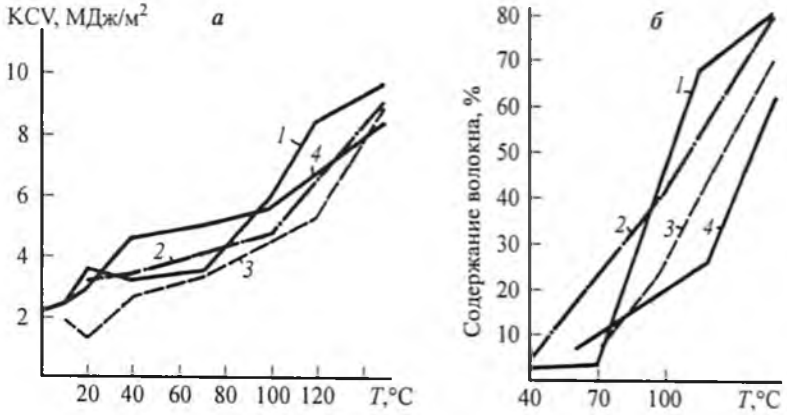


Рис. 198. Графики зависимости вязкостных показателей материала корпуса несущего сосуда (сталь марки 25Х2МФА) от температуры испытания:
1, *4* — наружная поверность корпуса; *2* — середина толщины стенки; *3* — внутренняя поверхность.
1—*3* — одна проба; *4* — другая проба из соседней зоны.

$$T_{ко} = T_1 + 30°C,$$

где T_1 — температура, при которой KCV $\geqslant 0.6$ МДж/м^2, а доля волокнистости в изломе превышает 50 %. Критическая температура для таких крупногабаритных высокопрочных деталей, как корпуса несущих сосудов, существенно зависит от места взятия образцов, качества их изготовления и испытания. На рис. 198 приведены зависимости ударной вязкости KCV от температуры испытания для образцов, взятых из различных зон корпусов несущего сосуда толщиной 225 мм, изготовленного из стали 25Х2МФА ($\sigma_B^{20} = 900$ МПа, $\sigma_{0.2}^{20} = 800$ МПа).

При проектировании и изготовлении несущих сосудов целесообразно обеспечивать уровень критической температуры не выше нулевой. В тех случаях, когда это не удается, необходимо обратить особое внимание, чтобы при нагружении сосуда в различных режимах работы (в частности, при гидроиспытании) он был предварительно нагрет до температуры не ниже $T_{ко} + 30°C$ ($T_{ко}$ для различных деталей сосуда может быть различной). Как правило, $T_{ко}$ выше у тех корпусов, у которых большее отношение $\sigma_{0.2}/\sigma_B^{20}$. Поэтому не следует стремиться к слишком большому сближению прочностных характеристик. Целесообразно иметь это отношение в пределах 0.7—0.8.

Важной характеристикой материала сосуда синтеза является термоустойчивость, т. е. степень изменения механических и физи-

Рассмотренный комплекс механических свойств, в целом, в достаточной мере характеризует пригодность материала для изготовления несущих сосудов, работающих при температуре стенки до 400—420°С. При более высоких температурах определяющую роль в работоспособности материала начинает играть процесс высокотемпературной ползучести металла, что требует особых подходов к проектированию, изготовлению и эксплуатации таких аппаратов. Некоторые из возникающих при этом проблем и пути их решения рассматриваются в гл. 20.

Обычно очень значительная длительность технологических процессов гидротермального синтеза делает нецелесообразным учет влияния усталости материала несущего сосуда на его работоспособность. Однако в последнее время появились гидротермальные технологии с существенно более короткими циклами сотни и даже десятки часов. С другой стороны, период работы некоторых несущих сосудов составляет уже несколько десятилетий и продолжает расти. Все это делает необходимым в отдельных случаях учет цикличности нагружения несущих сосудов, в частности, учет усталостных характеристик их материалов. Наиболее подходящей такой характеристикой применительно к условиям работы несущего сосуда синтеза является уровень малоцикловой усталости, определенной по результатам испытаний образцов в жестком режиме нагружения.

Немаловажную роль при выборе материала для несущего сосуда имеет коррозионное влияние технологической среды. Подробнее этот вопрос рассмотрен в гл. 21. Здесь отметим только то обстоятельство, что изучение коррозионной стойкости материалов несущих сосудов в условиях гидротермального синтеза является сложным и длительным процессом, не всегда дающим надежные данные. Тем не менее, результаты специальных исследований и опыт эксплуатации позволяет рекомендовать вышеупоминавшиеся марки сталей для несущих сосудов, предназначенных к выращиванию кварца и его разновидностей в щелочных растворах. Более высокой стойкостью в этих условиях обладает, как показали испытания, сталь 38ХН3МФА. При использовании специальных коррозионно-защитных устройств это обстоятельство не лимитирует выбор материала.

Рассмотренные выше аспекты выбора материалов несущих сосудов показывают, что к этому вопросу необходимо подходить комплексно. В каждом конкретном случае приходится определять как объем сдаточных и факультативных характеристик, так и допустимые интервалы их изменения. При этом кроме параметров и условий работы сосуда необходимо учитывать наличие заготовок или

мах происходит выше критической температуры, по крайней мере, в течение нескольких десятилетий их эксплуатации.

Тем не менее важно учитывать все факторы, связанные с критической температурой хрупкости и ее возможным сдвигом при проектировании, изготовлении и, в особенности, при длительной эксплуатации несущих сосудов синтеза.

В проектную документацию закладываются минимальные значения механических свойств стали для деталей несущего сосуда, являющиеся компромиссом между требованиями разработчика и возможностями изготовителя. Уровень фактических мехсвойств обычно выше. В табл. 51 приводятся фактические значения основных механических характеристик для корпусов нескольких типовых несущих сосудов.

Таблица 51

Марка стали	Размеры корпуса несущего сосуда: толщина стенки*×длина корпуса, мм	Уровень механических свойств**					
		$\frac{\sigma_B^{20}}{\sigma_B^{400}}$, МПа	$\frac{\sigma_T^{20}}{\sigma_T^{400}}$, МПа	$\frac{\delta^{20}}{\delta^{400}}$, %	$\frac{\Psi^{20}}{\Psi}$, %	$\frac{KCU^{20}}{KCU^{400}}$, МДж/м^2	$T_{хр}$, °С
25Х3НМ	200–400×8000	$\frac{800}{600}$	$\frac{600}{500}$	$\frac{25}{15}$	$\frac{70}{70}$	$\frac{1.5}{-}$	0
38ХН3МФА	200–400×5000	$\frac{850}{700}$	$\frac{680}{550}$	$\frac{17}{18}$	$\frac{63}{68}$	0.7	0–30
25Х2МФА	200–400×5000	$\frac{770}{630}$	$\frac{650}{560}$	$\frac{18}{14}$	$\frac{65}{56}$	0.7	30–80

Примечания.
*Интервал в толщинах стенки соответствует цилиндрической и фланцевой частям корпуса.
**Индекс вверху показателя мехсвойств обозначает температуру испытания, °С.

Опыт эксплуатации несущих сосудов показывает, что для надежной и долговременной их работы необходимо обеспечить не только требуемый уровень механических свойств материала в готовом изделии, но и равномерность их распределения по объему деталей. В первую очередь это относится к корпусу сосуда, как самой крупногабаритной и ответственной детали. Наиболее приемлемым показателем равномерности распределения мехсвойств металла корпуса, не требующим для своего определения отбора проб и тщательной подготовки поверхности контроля, является разброс твердости по наружной поверхности: желательно, чтобы этот разброс не превышал 10–20 единиц НВ.

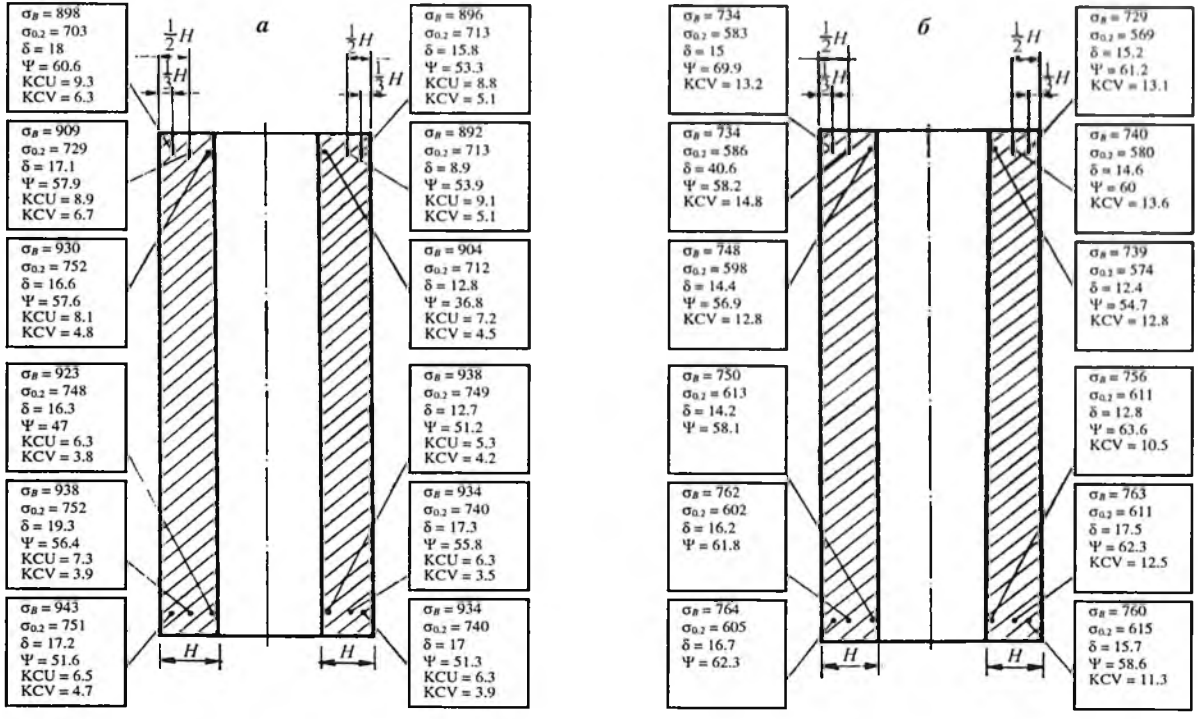


Рис. 199. Распределение фактических механических свойств в корпусе несущего сосуда из стали 38ХН3МФА при 20°С (*а*) и 400°С (*б*).

Точками показаны места отбора проб. В рамках приведены значения механических свойств: σ_B и $\sigma_{0.2}$, МПа; δ, %; Ψ, %; KCU, KCV, 10 МДж/м^2.

возможность их изготовления, а также стоимость. Следует иметь в виду, что стоимость материала может очень существенно влиять на стоимость готового сосуда, изменяя ее зачастую в несколько раз.

Изготовление несущих сосудов аппаратов гидротермального синтеза осуществляется на специализированных машиностроительных заводах. Для изготовления каждого такого автоклава необходимо получить разрешение органов государственного надзора. Заложенные в проекте стали и сплавы для основных деталей автоклава должны соответствовать перечню разрешенных марок, либо возможность их применения должна быть подтверждена специализированной организацией. Каждый сосуд гидротермального синтеза после изготовления снабжается паспортом установленной формы, в котором записываются марки, физико-химические и механические свойства примененных материалов, результаты контроля, а также выявленные отклонения от проектной документации. Учитывая высокие рабочие параметры несущих сосудов, их основные детали, как правило, изготавливают из поковок сталей, выплавленных в мартеновских и электрических печах, либо вакуумно-дуговым или электрошлаковым переплавами с последующей внепечной обработкой.

Все поковки для деталей несущего сосуда подлежат термообработке с целью обеспечения необходимого комплекса требуемых показателей (см. предыдущий параграф). Окончательная термообработка проводится после предварительной механической обработки.

Цельнокованые корпуса средне- и крупногабаритных сосудов (со степенью удлиненности до 10—15 и двумя однотипными затворами) изготавливают методом горячей прошивки слитка с последующей ковкой и термообработкой. При большей степени удлиненности корпуса или уменьшенном нижнем затворе корпуса изготавливают высверливанием цельных поковок.

Термообработка деталей несущих сосудов, особенно таких крупногабаритных как корпус, должна обеспечивать не только требуемый уровень мехсвойств, но и равномерное их распределение по телу детали. Это требует применения совершенного печного оборудования и тщательного соблюдения технологического режима. Даже в этих условиях разброс мехсвойств может достигать весьма значительных величин. На рис. 199 приведены характерные распределения мехсвойств в корпусе типового несущего сосуда из стали 38ХН3МФА с толщиной стенки поковки ~350 мм.

Для получения качественных несущих сосудов особое внимание необходимо уделять вопросам контроля и испытаний. Объемы и виды испытаний полуфабрикатов, готовых деталей сосуда в целом должны обеспечивать выполнение требований, предъявляемых к

объектам высокого давления. Для всех ответственных деталей несущего сосуда после окончательной термообработки должны определяться механические свойства при комнатной и рабочей температурах, рекомендуется также определять свойства при температуре, на 50°С превышающей рабочую). По требованиям к объему испытаний эти детали относятся к особо ответственным.

Механические свойства поковок деталей сосуда определяются на образцах, вырезанных механическим способом из проб. Обычно для корпуса в качестве проб используются отрезные кольца с обеих торцов заготовки. Для крышек пробы целесообразно отбирать специальным полым сверлом в местах, предназначенных для осевых отверстий под крепежные шпильки.

Количество образцов, изготавливаемых из пробы, зависит от требований заказчика и должно учитывать степень ответственности детали и технологию ее изготовления на металлургическом цикле. Как правило, для корпуса берутся образцы через 180° из зон, расположенных в одном диаметральном сечении пробного кольца на расстоянии 0.3–0.5 толщины стенки от наружной поверхности. При неполучении требуемого уровня мехсвойств рекомендуется провести повторные испытания на удвоенном количестве образцов и при подтверждении отрицательного результата отправить поковку на повторную термообработку. Больше трех повторных термообработок (не считая отдельные отпуски) обычно не разрешают. Механические свойств заготовок определяют на тангенциальных и поперечных образцах.

Особую тщательность надо соблюдать при определении ударной вязкости KCV и критической температуры хрупкости, так как эти величины очень существенно зависят от мест вырезки образцов, как по толщине стенки, так и по ее высоте (см. рис. 198).

Важное значение для оценки пригодности стальных поковок к изготовлению деталей несущего сосуда имеет ультразвуковой контроль (УЗК). Этому контролю подвергаются в полном объеме все ответственные детали сосуда. УЗК проводится прямыми и наклонными преобразователями по стандартным методикам. Минимальная фиксируемая эквивалентная площадь дефектов зависит от толщины и массы поковки и обычно составляет 5–10 мм^2. Количество и размеры допустимых дефектов оговариваются в проектной документации.

В отдельных случаях, когда при удалении выявленных дефектов образуются выборки, не позволяющие сохранить проектную конфигурацию корпуса (другие детали обычно сразу бракуются), вопрос о возможности использования такого дефектного сосуда и допустимых рабочих параметрах для него решается на основании ре-

зультатов специальных тензометрических исследований. Тензометрирование дефектного корпуса проводят при гидроиспытании автоклава маслом. Тензометрические датчики устанавливают вблизи и в удалении от зоны выборки с целью оценки влияния последней на напряженное состояние сосуда. Работа эта кропотливая, требует определенных навыков и специального оборудования. Тем не менее, учитывая высокую стоимость несущих сосудов, а также достаточно широкий интервал технологически приемлемых рабочих давлений, зачастую целесообразно ее проводить, особенно в случаях сравнительно незначительных дефектов, имеющих глубину не более 10 % толщины стенки. Окончательное решение по пригодности дефектного сосуда принимается совместно разработчиком и заказчиком. Во всех случаях требуется очень плавная выборка дефектов с постепенным переходом на номинальные поверхности с целью уменьшения возможной концентрации напряжений.

Практика показала, что сосуды с дефектами на внутренней поверхности корпусов (глубиной ~10% толщины в виде плавной выборки с крутизной не менее 1:5) при снижении рабочего давления по результатам тензометрирования примерно на одну треть обеспечивают надежную и долговременную эксплуатацию в условиях гидротермального синтеза кварца.

Как и любой сосуд давления, несущий сосуд аппарата гидротермального синтеза после изготовления подвергается испытанию пробным гидравлическим давлением. Величина пробного давления определяется соотношением

$$P_{пр} = 1.25 P_p \frac{\sigma_T^{20}}{\sigma_T},$$

где $P_{пр}$ — пробное давление гидроиспытания, P_p — рабочее давление, σ_T^{20}, σ_T — пределы текучести материала корпуса при комнатной и рабочей температурах.

После гидроиспытания затворы разбираются и все детали тщательно осматриваются с целью выявления возможных повреждений и дефектов. При проведении гидроиспытания необходимо обеспечить температуру стенки несущего сосуда не ниже чем $T_{ко}$ + 30°С. Для подогрева корпуса сосуда приходится устанавливать специальные нагревательные устройства, оснащать сосуд термоизмерительными элементами и т. д., что бывает весьма затруднительно в цехах машиностроительного предприятия. В этом случае целесообразно гидроиспытание несущего сосуда проводить после монтажа на месте его последующей эксплуатации при соответствующих гарантиях и обязательствах изготовителя. При этом неплохой дополнительной проверкой качества изготовления сосуда

УДК 621.73; 621.98

Глава 20
ПРОЧНОСТНЫЕ РАСЧЕТЫ НЕСУЩЕГО СОСУДА

Д. Г. Малова

Детали несущего сосуда гидротермального синтеза, находящиеся под действием внутреннего давления от 70 до 200 МПа и температур в диапазоне 300—500°С, подлежат расчету на прочность, плотность и долговечность. Расчету подлежат также вспомогательные коммуникации (защитные корпуса нагревателей, заглушки и т. д.), подвергающиеся действию давления и температур.

В настоящее время за основу расчета на прочность деталей и узлов сосудов гидротермального синтеза приняты нормы и методы расчета деталей сосудов высокого давления, действующие в химическом машиностроении и атомной энергетике. Расчет деталей и узлов сосуда гидротермального синтеза, находящихся под действием внутреннего давления от 10 до 100 МПа в условиях статических нагрузок, производится по ОСТ 26-1046-87 «Сосуды и аппараты высокого давления. Нормы и методы расчета на прочность» и ГОСТ 14249-80, ГОСТ 26303-84, ГОСТ 25859-83 и т. п., а также «Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок». При расчете по этой документации максимальная температура стенки сосуда не должна превышать:

380°С для углеродистых сталей;
420°С для низколегированных сталей;
525°С для аустенитных сталей.

Однако расчетные формулы, приведенные в вышеназванной нормативной документации, имеют ограниченную область применения, связанную с толстостенностью расчетных элементов (оболочки, пластинки и т. п.). Как правило, при давлениях свыше 100 МПа нарушается предел применимости этих формул, и расчеты необходимо проводить по методикам, которые должны быть научно обоснованы и согласованы с соответствующими специализированными организациями.

Нормы и методы расчета на прочность применимы при соблюдении «Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», утвержденным Госгортехнадзором.

может быть его контрольная сборка у изготовителя после окончательного изготовления. Во время контрольной сборки осуществляется затяжка затворных узлов проектными усилиями и проверяются собираемость затворов, свинчиваемость гаек, качество прилегания уплотнительных поверхностей и т. п.

вышает 0.6 или предел прочности при условии, что отношение предела текучести к пределу прочности превышает 0.6.

При эксплуатации сосуда в области температур, при которых имеет место ползучесть материала, в качестве основной характеристики предельного состояния принимается предел длительной прочности. Предел ползучести используется для определения допускаемого напряжения в тех случаях, когда отсутствуют данные по пределу длительной прочности или по условиям эксплуатации необходимо ограничить величину деформаций (перемещения).

Расчетная температура определяется видом обогрева. При осуществлении технологического процесса с помощью нагревателей, расположенных внутри сосуда, за расчетную температуру деталей принимают максимальную температуру среды. При обогреве сосуда нагревателями, установленными на наружной стенке корпуса, за расчетную температуру деталей принимают максимальную температуру среды, увеличенную на 30—50°С. Эта величина может уточняться тепловым расчетом или по результатам экспериментальных замеров. При выборе расчетного давления для элементов сосуда учитывают рабочее давление P и пробное давление $P_{пр}$ при гидравлическом испытании.

В табл. 52 сведены допускаемые напряжения, принятые для расчета сосудов в разных странах.

Таблица 52
Допускаемые напряжения

Страна	Стандарт	Допускаемые напряжения		
		ниже области ползучести		в области ползучести
Россия	ГОСТ 14249-80	$\frac{\sigma_T}{1.5}$	$\frac{\sigma_B}{2.4}$	$\frac{\sigma_\partial \cdot 10^5}{1.5}$
США	ANSI/ASME	$\frac{\sigma_T}{1.6}$	$\frac{\sigma_B}{4}$	—
		$\frac{\sigma_T}{1.5}$	$\frac{\sigma_B}{3}$	—
Англия	BS5500	$\frac{\sigma_T}{1.5}$	$\frac{\sigma_B}{2.3}$	$\frac{\sigma_\partial \cdot 10^5}{1.5}$
ФРГ	AD-Merkblatt	$\frac{\sigma_T}{1.5}$	—	$\frac{\sigma_\partial \cdot 10^5}{1.5}$

При поверочных расчетах сосуда и его элементов, находящихся длительное время в эксплуатации (более 20 лет), а также при ре-

Основные принципы расчета сосудов гидротермального синтеза

Задачей расчета сосуда гидротермального синтеза является определение размеров несущих деталей, надежная герметизация уплотнительных элементов, а также уточнение конструктивного оформления отдельных, наиболее напряженных узлов, и допускаемого режима нагружения с целью обеспечения заданной долговечности конструкции.

Для расчета сосудов на прочность необходимо, кроме величины давления и температур, знать расчетный срок службы, число основных циклов давления и температур, состав среды, размеры и число отверстий в корпусе и крышках для технологических вводов, а также подробные сведения о характере технологического процесса (непрерывный или периодический), потоках жидкости и изменения температуры, если предполагается, что они будут значительными.

Нормативно–техническая документация по расчету на прочность сосудов регламентирует уровень допустимых напряжений в деталях сосуда высокого давления, определяет метод выбора основных размеров элементов и узлов, а также их геометрических очертаний, устанавливает допустимое число циклов нагружения и допустимый ресурс эксплуатации.

В качестве основных характеристик материалов, используемых в расчете, приняты предел текучести σ_T, предел прочности σ_B, относительное сужение Ψ образца при одноосном растяжении и критическая температура хрупкости $T_{к0}$. Наряду с кратковременными характеристиками принимаются во внимание длительная прочность $\sigma_{\delta, t}$, ползучесть $\sigma_{\%, t}$, пластичность Ψ_t, зависящие от времени. Для оценки допустимости концентрации напряжений в материале деталей сосуда необходимо знание относительного удлинения σ_5 и ударной вязкости $a_к$.

Допускаемые напряжения $[\sigma]$ в деталях сосуда устанавливаются по пределам текучести и прочности, а также по пределам длительной прочности или ползучести с введением соответствующих запасов. Допускаемые напряжения выбираются различными в зависимости от типа конструкции и режима работы, характера ее нагружения, категории действующих напряжений. Учитывается ответственность элементов конструкции. Если детали сосуда эксплуатируются при температурах, не превышающих значений, при которых возникает ползучесть материалов, то в качестве характеристики предельного состояния принимается предел текучести при условии, что отношение предела текучести к пределу прочности не пре-

Поверочный расчет производят после выбора основных размеров конструкции. Его выполняют с учетом всех расчетных нагрузок для всех расчетных случаев на основе анализа истинного напряженного и деформированного состояния деталей сосуда с целью установления наиболее напряженных мест и оценки допустимости действующих напряжений и деформаций. В результате поверочного расчета проводят уточнение конструктивного оформления отдельных узлов с целью снижения уровня действующих напряжений и исключения искажения формы конструкции в связи с возникновением пластических деформаций. На основе анализа общей и местной напряженности деталей сосуда проводят расчет на циклическую прочность с целью исключения появления усталостных трещин в сосуде и определения допустимого числа циклов нагружения и ресурса эксплуатации. Поверочный расчет на сопротивление хрупкому разрушению выполняют с целью исключения опасности катастрофического разрушения корпусов сосудов. Оценка сопротивления хрупкому разрушению производится путем установления допустимых соотношений между температурами и напряжениями в процессе эксплуатации и гидравлических испытаний.

Непроницаемость затвора обеспечивается тем, что в рабочем состоянии уплотняемые поверхности воспринимают нормальное удельное усилие Q или удельное давление q, величина которых не меньше допустимого значения $[Q]$ или $[q]$, выбираемого в зависимости от способа уплотнения. В затворах и уплотнениях с прокладкой из мягкого материала ее необходимо довести до пластического состояния. В упругих затворах требуется обеспечение минимальной величины нормального удельного усилия или давления. Эту величину выбирают из опытных данных в зависимости от ряда факторов (давления, среды и ее свойств, твердости и чистоты обработки уплотняемых поверхностей, ширины уплотнения и т. д.). Усилия, воспринимаемые уплотнением при затяжке и в рабочих условиях, определяются из условия герметичности и могут являться исходными при расчете деталей затвора на прочность.

Основными расчетными нагрузками для сосудов гидротермального синтеза являются внутреннее давление, температурные воздействия, местные нагрузки на уплотнительных поверхностях и в резьбовых соединениях.

Основными расчетными случаями являются затяжка шпилек, пуск в режим, стационарный режим, гидравлическое испытание.

Методики расчета на прочность затворных деталей сосудов высокого давления в действующей нормативно-технической документации как при выборе основных размеров, так и при проверочном расчете основаны на использовании классических аналитических

конструкции старых сосудов следует принимать пониженные номинальные характеристики материала, конкретные значения которых должны устанавливаться непосредственно по результатам механических испытаний металла, находящегося длительное время под воздействием напряженного состояния и среды.

Различие допустимых напряжений по разным нормативно-техническим документам связано с тем, что в основу расчета сосудов заложены разные критерии. Так, в американском стандарте допускаемое напряжение сравнивается непосредственно с расчетными напряжениями, полученными в упругой области, а в немецких и российских нормах допускаемое напряжение несет в себе некоторую условность, т. к. запасы прочности принимаются по отношению к предельной или разрушающей нагрузкам.

В зонах концентрации напряжений, вероятно, только предел текучести и пластичность являются определяющими при назначении допустимости напряженного состояния. Высокопрочные стали для сосудов давления должны иметь достаточно высокую пластичность, даже при высоком отношении предела текучести к пределу прочности.

Выбор коэффициентов запаса прочности производится с учетом обеспечения как надежности работы конструкции, так и экономии металла.

Расчет деталей сосудов гидротермального синтеза должен проводиться по двум направлениям: выбор основных размеров и поверочный расчет. Выбор основных размеров осуществляется на основе расчета статической прочности по номинальным напряжениям или по предельному состоянию. Расчет по номинальным напряжениям позволяет исключить разрушение конструкции при однократном нагружении максимальными нагрузками или образование макропластических деформаций, затрудняющих или делающих невозможным нормальную работу сопряженных элементов.

В основу расчета по предельным состояниям может быть положено одно из следующих состояний:

1) кратковременное разрушение (вязкое или хрупкое);
2) разрушение в условиях ползучести при статическом нагружении;
3) допускаемая пластическая деформация по сечению;
4) накопление предельно допустимой деформации ползучести;
5) циклическое накопление пластической деформации;
6) возникновение макротрещин при циклическом нагружении;
7) потеря устойчивости.

Определение основных размеров производится для наиболее сложных условий эксплуатации и испытаний.

крышки) и на затяжку в контакте с упорным буртом. При действии внутреннего давления следует различать начальный участок подъема давления, характеризующийся изменением условий трения на уплотнительных поверхностях, и основной, рабочий участок, в пределах которого имеется однозначная связь между осевыми, нормальными и радиальными усилиями.

Начальный участок подъема рассматривается с учетом постепенного изменения характера трения уплотнительных поверхностей. Кроме этого, в расчет введена податливость затворной части корпуса (фланца), уточнены зависимости деформационных характеристик и действующих усилий от геометрических размеров узла уплотнения, а анализ основных усилий выполнен не только для осевого, но и радиального направления. Минимальное усилие предварительной затяжки определено из условия обеспечения непроницаемости соединения.

Перемещение шпилек, затворной части корпуса и обтюратора при предварительной затяжке и от давления выражены через соответствующие единичные коэффициенты податливости $У_ш$, $У_к$, $У_п$, которые представляют собой деформации под действием силы, равной 9.8 Н. Расчет деформаций фланца выполнен с учетом местных радиальных нагрузок по приближенному методу В. Л. Бидермана. При этом принято, что цилиндр имеет постоянную толщину стенки, равную утолщенной части фланца. Перемещения обтюратора рассчитаны по схеме усредненных напряжений; рассмотрены случаи работы обтюратора в пределах зазора и в контакте с упорным буртом.

Усилия, действующие на шпильки $P_{шд}$ и обтюратор в осевом $P_{пд}$ и радиальном $P^R_{пд}$ направлениях для рабочего участка подъема давления при положении обтюратора в пределах зазора и в контакте с упорным буртом крышки, получены из рассмотрениияния системы уравнений, выражающих условия равновесия усилий совместности деформаций.

$$\begin{cases} P_{пд_2} = \Psi P_3 - \alpha_2 P_r; \\ P^R_{пд_2} = \Psi C_1 P^R_3 - \alpha^R_2 P_r; \\ P_{шд_2} = \Psi P_3 - (1 - \alpha_2) P_r, \end{cases} \qquad (13)$$

где

$$\Psi = \frac{У_ш \operatorname{tg}\beta + У_{кз} \operatorname{ctg}(\beta + \rho) + 4\xi\, У_п \operatorname{ctg}(\beta + \rho)}{У_ш \operatorname{tg}\beta + У_{кз} \operatorname{ctg}(\beta - \rho) + 4\xi\, У_п \operatorname{ctg}(\beta - \rho)},$$

решений соответствующих модельных задач теории упругости и пластичности. Опыт эксплуатации конструкций и результаты прочностных испытаний в этом случае учитываются с помощью поправочных коэффициентов. Такой подход к расчету в нормативно-технической документации не позволяет установить действительное напряженное и деформированное состояние ответственных деталей. Знание этих напряжений необходимо не только при расчете деталей сосуда на прочность, герметичность и оценку возможной концентрации напряжений, но и для расчета конструкции при циклическом нагружении, на сопротивление хрупкому разрушению, при рассмотрении вопросов коррозионно-механического разрушения и т. п.

Одним из возможных подходов к определению более достоверной картины распределения напряжений и деформаций в деталях затворного узла являются численные методы, например, метод конечных элементов. Эти методы в настоящее время хорошо разработаны, созданы пакеты прикладных программ для решения плоских и осесимметричных задач термоупругопластичности, в частности, для прочностных расчетов несущих сосудов установок синтеза. При этом следует иметь в виду, что достоверность результатов расчета численными методами в значительной мере определяется правильным выбором расчетных схем и заданием граничных условий, что не может быть сделано без тщательного изучения механизма работы того или иного варианта затворного узла. Кроме того, для оценки достоверности результатов расчетов численными методами желательно иметь возможность сравнить их с опытными данными.

Расчет затвора с двухконусным обтюратором

Надежная эксплуатация сосудов высокого давления в значительной степени определяется работоспособностью затворной части (обтюратора, фланца, крышки и крепежных элементов). В настоящее время в установках гидротермального синтеза наибольшее распространение получил затвор с двухконусным обтюратором (см. гл. 19). Ниже приводятся результаты теоретического и экспериментального исследования механизма работы затвора с двухконусным обтюратором и методики прочностного расчета деталей затворной части, а именно, двухконусного обтюратора, фланца и крышки.

Работа затвора с двухконусным обтюратором характеризуется двумя основными стадиями: предварительной затяжки и действия в сосуде внутреннего давления. Предварительная затяжка распределяется на свободную затяжку в пределах радиального зазора δ_0 (между внутренней поверхностью обтюратора и упорным буртом

В уравнениях (13) и (14) коэффициент $(1-\alpha)$ можно рассматривать в качестве коэффициента основной нагрузки, который показывает, какая часть осевого усилия P_z передается на шпильки.

При этом α есть коэффициент жесткости соединения. Так как на шпильки, кроме P_z, действует нагрузка nP_z, где $n = 0.5n_1 \cdot \mathrm{tg}(\beta - \rho)$, за счет бокового усилия P_r^R, приложенного к внутренней поверхности обтюратора, то на рабочем участке коэффициент $(1 - \alpha_2'')$, как правило, больше единицы, а коэффициент жесткости α_2'' отрицателен. Коэффициент жесткости α_1 первого участка подъема давления связан с рядом трудно поддающихся учету и полностью невоспроизводимых факторов (состояние уплотнительных поверхностей, жесткость контакта при предварительном смещении и др.). Экспериментальным путем установлено значение этого коэффициента для рассматриваемых условий эксплуатации в пределах 0.6—0.7. Коэффициент Ψ_B (13) условно показывает относительное уменьшение усилия предварительной затяжки в случае мгновенного изменения направления действия силы трения скольжения в момент начала подъема давления.

Минимальное усилие предварительной затяжки, обеспечивающее непроницаемость соединения, при условном отходе обтюратора от упорного бурта крышки на начальном участке определяется уравнением

$$P_3^{\min} = \frac{\dfrac{1.8\pi D_p m q \chi \eta \cos(\beta - \rho)}{\cos\beta \cos\rho} - \dfrac{\delta_0}{y_n}(1 - \xi') + \alpha''^R_2 P_r}{N[2\xi' \operatorname{ctg}(\beta + \rho) + \omega(\alpha''^R_2 - \alpha''^R_1)]}, \qquad (15)$$

а при отходе обтюратора от упорного бурта на рабочем участке

$$P_3^{\min} = \frac{\dfrac{1.8\pi D_p m q \chi \eta \cos(\beta - \rho)}{\cos\beta \cos\rho} - \dfrac{\delta_0}{y_n}(1 - \xi'') + \alpha_2'' P_r}{N\xi''|2\operatorname{ctg}(\beta + \rho) + \omega(\alpha_2'^R - \alpha_1'^R)|}, \qquad (16)$$

где

$$\xi = \frac{n_1 + \alpha_1''^R}{n_1 + \alpha_1'^R}; \qquad \xi'' = \frac{n_1 + \alpha_2''^R}{n_1 + \alpha_1'^R}; \qquad \omega = \frac{1 - \Psi}{\alpha_1 - \alpha_2};$$

q — удельное давление герметизации для рабочего давления P; χ — коэффициент запаса герметичности; η — коэффициент, учитывающий свойства жидкой среды.

В формулах (15) и (16) при работе обтюратора в пределах зазора коэффициенты $\xi = \xi' = 1$.

Из выражений (15) и (16) видно, что с точки зрения герметичности затвора более благоприятным является случай работы обтю-

$$\alpha_2 = \frac{y_ш \operatorname{tg}\beta + y_{кд} - \dfrac{4m}{D_p} y_{кэ} - 2\xi n_1 y_п}{y_ш \operatorname{tg}\beta + y_{кэ} \operatorname{ctg}(\beta - \rho) + 4\xi y_п \operatorname{ctg}(\beta - \rho)};$$

$$C_1 = \frac{\operatorname{ctg}(\beta - \rho)}{\operatorname{ctg}(\beta + \rho)}; \qquad \alpha_2^R = 2\alpha_2 \operatorname{ctg}(\beta - \rho);$$

$$y_ш = \frac{l_ш}{E f_ш N_ш}; \qquad y_п = \frac{D_p}{4\pi E f_п};$$

$$y_{кэ} = \frac{\dfrac{k^2+1}{k^2-1}\gamma + \mu}{2\pi m E}; \qquad y_{кд} = \frac{2\left(\dfrac{k^2+1}{k^2-1} + \mu\right)}{\pi D_p E};$$

$l_ш$, $n_ш$ — соответственно расчетная длина и количество шпилек в затворе; $f_ш$, $f_п$ — площадь поперечного сечения соответственно шпильки и обтюратора; E, μ — соответственно модуль упругости и коэффициент Пуассона материала деталей; k — коэффициент толстостенности; ρ — угол трения; γ — отношение окружного напряжения на торце от местной нагрузки по Бидерману к окружному напряжению, вычисленному по Ляме;

$$n_1 = \frac{P_r^R}{P_r} = \frac{4D_1 b}{D_p^2}; \qquad P_r^R = \pi D_1 b P;$$

$$\xi = \xi_1 \cdot \xi_2; \qquad \xi_1 = \frac{2f_п(1-\mu)}{H D_{цт}}; \qquad \xi_2 = \frac{1}{1+\xi_1}$$

(остальные величины см. рис. 200).

Принимая во внимание связанное с предварительным смещением постепенное изменение условий трения уплотнительных поверхностей, протекающее в некотором начальном интервале действия внутреннего давления, по аналогии с (13) записаны основные уравнения для усилий на начальном (первом) участке подъема давления.

$$\begin{cases} (P_{пд})_1 = P_3 - \alpha_1 P_r; \\ (P_{пд}^R)_1 = P_3^R - \alpha_1^R P_r; \\ (P_{шд})_1 = P_3 + (1-\alpha_1) P_r, \end{cases} \qquad (14)$$

где

$$\alpha_1^R = \frac{y_ш (1-\alpha_1) \operatorname{tg}\beta + y_{кд} - \dfrac{4m}{D_k} y_{кэ} - 2\xi n_1 y_п}{2\xi y_п + \dfrac{y_{кэ}}{2}}.$$

В рабочем режиме при действии давления на внутреннюю поверхность и торцы обтюратора действует равномерное давление P, а на уплотнительные поверхности, в случае их нормального прилегания, равномерно распределенные нормальная $N_{mд}$ и касательная $\tau_{mд}$ составляющие сил реакции со стороны корпуса и крышки:

$$N_{mд} = \frac{\cos\rho}{\sin(\beta-\rho)\,\pi D_k l} P_{nд}; \qquad \tau_{mд} = \frac{\sin\rho}{\sin(\beta-\rho)\,\pi D_k l} P_{nд}.$$

В расчетных схемах при действии давления, а также затяжки могут быть введены для уточнения расчета дополнительные граничные условия по перемещениям на уплотнительной и внутренней обтюратора. Это связано, с одной стороны, с перемещениями корпуса и крышки, а с другой стороны — с ограничением перемещения обтюратора в радиальном направлении ввиду наличия упорного бурта на крышке.

Затворная часть корпуса (фланец) представляет собой толстостенный цилиндр переменной толщины, ослабленный отверстиями под шпильки и находящийся под действием внутреннего давления и местных нагрузок на уплотнительных поверхностях и в отверстиях под шпильки. Принято, что местные нагрузки равномерно распределены на уплотнительной поверхности и могут быть представлены нормальными и касательными составляющими. Осевое усилие в шпильках равномерно распределено по кольцу в зоне расположения отверстий под шпильки. Расчетные схемы при затяжке и в рабочем режиме приведены на рис. 201. При затяжке затвора местные нагрузки, действующие на уплотнительной поверхности фланца или крышки, уравновешиваются осевым усилием в шпильках. В рабочем режиме по всей внутренней поверхности действует давление P_1. Усилие $P_{шд}$ в шпильках уравновешивает местные нагрузки на уплотнительной поверхности и осевое усилие от внутреннего давления P_z (передаваемое через крышку).

Крышка сосуда представляет собой круглую осесимметричную толстую плиту, ослабленную неосесимметричными отверстиями под крепеж и технологические коммуникации и нагруженную давлением и местными нагрузками по внутреннему торцу. Расчетная схема крышки при затяжке и в рабочем режиме дана на рис. 201. Местные нагрузки равномерно распределены по уплотнительной поверхности. Осевые отверстия под шпильки учитываются в расчетной схеме с помощью введения в месте их расположения области с пониженной жесткостью. Действие крепежа представлено равномерной нагрузкой от осевого усилия в зоне размещения отверстий.

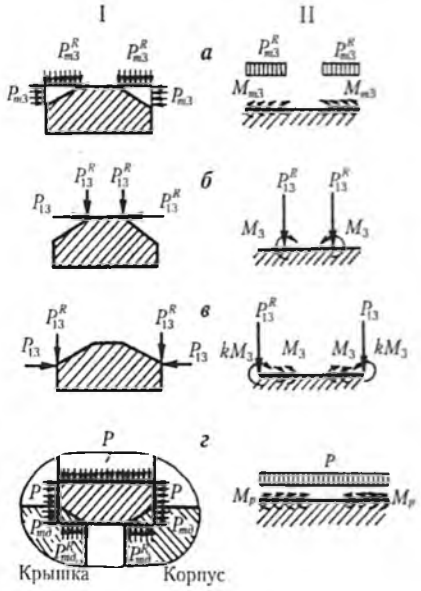


Рис. 200. Схемы нагружения (I) и расчетные схемы (II) обтюратора при затяжке (*а*—*в*) и под давлением (*г*).

ратора в пределах зазора. Последний выбирается максимальным из условия прочности обтюратора по выражению

$$\delta_0 = \frac{D_1 \cdot \sigma_T}{2En_T}, \qquad (17)$$

где σ_T — предел текучести материала обтюратора; n_T — запас прочности по пределу текучести.

Знание механизма работы затвора с двухконусным обтюратором позволяет определить нагрузки, действующие на детали затвора на различных стадиях нагружения и перейти к расчету деталей на прочность. Далее приводится методика расчета на прочность обтюратора, фланца и крышки.

Обтюратор представляет собой осесимметричное кольцо с переменной толщиной стенки по высоте, деформированное состояние которого, в значительной степени определяется податливостью корпуса, крышки и шпилек. Действие этих деталей на обтюратор заменяется силами реакций, при расчете которых учитывается их упругая деформируемость.

При затяжке рассмотрены три схемы нагружения (рис. 200) в зависимости от условий опирания обтюратора. Действующие нагрузки определяются из выражений

$$N_{m3} = \frac{\cos\rho}{\sin(\beta+\rho)\,\pi D_\rho l} P_3; \qquad \tau_{m3} = \frac{\sin\rho}{\sin(\beta+\rho)\,\pi D_\rho l} P_3;$$

$$N_{13} = \frac{\cos\rho}{\sin(\beta+\rho)\,\pi D_\rho} P_3; \qquad \tau_{13} = \frac{\sin\rho}{\sin(\beta+\rho)\,\pi D_\rho} P_3,$$

где N_{m3} и τ_{m3} — нормальная и касательная составляющие при полном прилегании уплотнительных поверхностей; N_{13} и τ_{13} — нормальная и касательная составляющие при опирании обтюратора наименьшим или наибольшим диаметром уплотнительной поверхности; D_ρ — средний диаметр уплотнения.

металла (хрупкое или вязкое) и типа напряженного состояния конструкции. Эквивалентные напряжения, определенные по теории прочности не должны превышать значений допускаемых напряжений, принятых в нормативной документации по расчетам сосудов высокого давления.

Оценка циклической прочности или определение допускаемого числа циклов по расчетным амплитудам напряжений производится по расчетным кривым усталости, характеризующим в пределах их применения зависимость между допускаемыми амплитудами условных напряжений и допускаемыми числами циклов. Для уточненного расчета можно пользоваться формулами, связывающими допускаемые амплитуды условных напряжений и допускаемые числа циклов.

Если процесс нагружения состоит из ряда циклов, характеризуемых различными амплитудами напряжений $(\sigma_a)_i$ и соответствующими числами циклов N_i, то должно выполняться условие прочности по накопленному усталостному повреждению.

При расчете на сопротивление хрупкому разрушению основными характеристиками материала, используемыми в расчете, являются критический коэффициент интенсивности напряжений K_{ic} критическая температура хрупкости $T_к$ и предел текучести $\sigma_{0.2}$. Изменение свойств материалов учитывают введением в расчет сдвигов критической температуры хрупкости вследствие различных воздействий в процессе эксплуатации. Сопротивление хрупкому разрушению считают обеспеченным, если для выбранного расчетного дефекта в виде трещины выполняется условие

$$K_1 \leqslant [K_1]_t;$$

$$T_p \leqslant T_к.$$

Критическая температура хрупкости материала определяется по формуле

$$T_к = T_{ко} + \Delta T_r + \Delta T_N,$$

где $T_{ко}$ — критическая температура хрупкости материала в исходном состоянии, ΔT_N — сдвиг критической температуры вследствие температурного старения, ΔT_r — сдвиг критической температуры вследствие циклической повреждаемости.

Гидравлические испытания должны проводиться в таких условиях, чтобы минимальная температура T_h была больше или равна минимальной допускаемой температуре $[T_h]$, определяемой из расчета на сопротивление хрупкому разрушению.

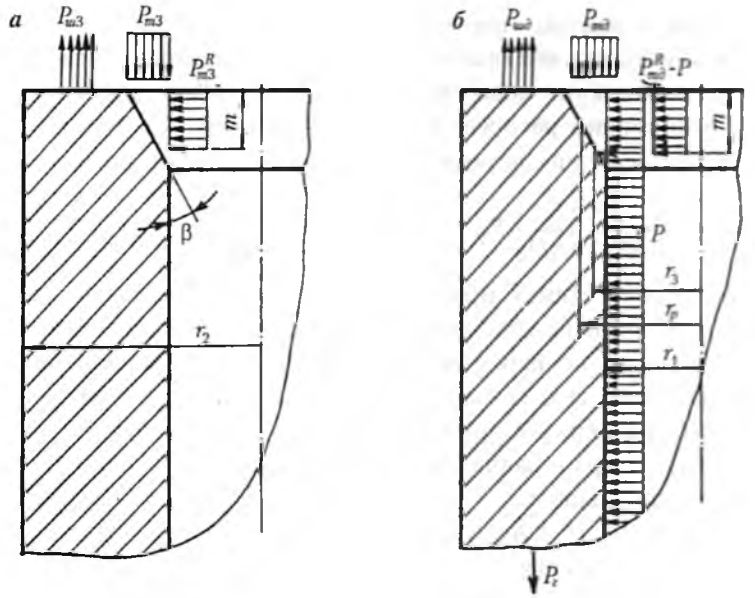


Рис. 201. Расчетные схемы фланца при затяжке (*а*) и под действием давления (*б*).

В рабочем режиме детали сосуда подвергаются температурному воздействию, которое приводит к возникновению температурного поля в них и, как следствие, температурных напряжений. Расчет граничных значений температур в деталях выполняется с помощью модели теплового баланса и вводится в расчетные схемы. Считается, что в рабочем режиме температурное поле стационарно.

Решение представленных расчетных схем (рис. 201) с целью определения напряженного и деформированного состояния деталей сосуда может быть выполнено численными методами с помощью программ для плоских и осесимметричных задач термоупругопластичности на ПЭВМ УВМРСАТ. В основе программы лежит метод конечных элементов. Тепловое состояние определяется с учетом нелинейности теплофизических характеристик, условий теплообмена на границах и тепловыделения в объеме исследуемых конструкций. Термоупругопластическое напряженное и деформированное состояние определяется при произвольных сочетаниях силовых нагрузок, температурных полей и кинематических ограничений.

Напряженное состояние в элементах конструкции сосуда должно удовлетворять условиям статической и циклической прочности, а также сопротивления хрупкому разрушению.

Оценка статической прочности должна производиться по одной из существующих теорий прочности в зависимости от состояния

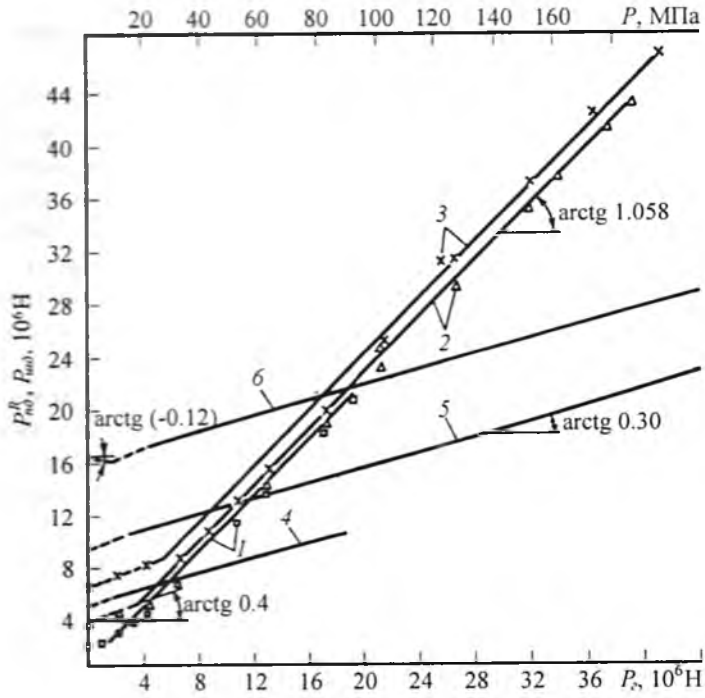


Рис. 202. Силовые диаграммы $P_{шд} = f(P_г)$ (*1—3*) и $P_{нд} = f(P_г)$ (*4—6*).
1, 4 — затяжка $190 \cdot 10^4$ Н; *2, 5* — затяжка $375 \cdot 10^4$ Н; *3, 6* — затяжка $650 \cdot 10^4$ Н.

лучены расчетные формулы, устанавливающие распределение усилий на каждом участке подъема давления. Экспериментальное изучение распределения усилий в затворной части выполнялось на промышленных сосудах емкостью 190 и 1500 л. Усилия в шпильках М145 получены по замерам деформаций в них для различных случаев затяжки и жесткости соединения при подъеме давления до 200 МПа. На рис. 202 по опытным величинам и расчетным данным построены силовые диаграммы осевого усилия на шпильки $P_{шд}$ от осевого усилия давления среды $P_г$ для сосуда емкостью 190 л, уплотняемого обтюратором № 5 (табл. 53). Там же на основе полученных аналитических зависимостей с учетом экспериментально проверенных коэффициентов жесткости соединения построены силовые диаграммы радиального усилия на обтюратор от осевого усилия давления среды.

Начальный участок подъема давления на диаграммах обозначен пунктирными линиями, рабочий участок — сплошными. На диаграммах также указаны коэффициенты жесткости соединения α_1 и

Анализ прочности деталей затвора с двухконусным обтюратором

Для оценки работоспособности сосудов гидротермального синтеза был выполнен анализ прочности деталей затвора с помощью вышеизложенных методик расчета и экспериментальных исследований. Последние включали измерения напряжений и деформаций деталей и были проведены как на опытных образцах, так и на промышленных сосудах в стадии изготовления и эксплуатации.

Измерение деформаций в экспериментах осуществлялось тензорезисторами, устанавливаемыми в трех дублирующих друг друга сечениях на внутренней, наружной и торцевой поверхностях исследуемой детали. Относительная погрешность эксперимента существенно зависит как от абсолютной величины деформаций ε, так и от величины внутреннего давления. Так, при измерении деформации тензорезисторами, на которые не действует давление, погрешность меняется от 10 % при $\varepsilon \leqslant 100 \cdot 10^{-5}$ до 3 % при $\xi > 100 \cdot 10^{-5}$. В случае, когда датчик подвергается действию внутреннего давления, при больших деформациях $\xi \geqslant 50 \cdot 10^{-5}$ погрешность в измерении деформации находится в тех же пределах, что и погрешность в измерении деформаций в отсутствие давления. В экспериментах, проведенных на натурных моделях и промышленных сосудах высокого давления, величины деформации при давлении порядка 100 МПа и выше, как правило, больше $5 \cdot 10^{-5}$.

Результаты исследований позволили оценить расчетные методики и дать практические рекомендации по конструированию сосудов гидротермального синтеза.

В результате выполненных исследований силовых и деформационных зависимостей затвора на различных стадиях нагружения по-

Таблица 53
Размеры исследованных обтюраторов

Вместимость сосуда, л	Номер обтюратора	h_0, см	h_H, см	b, см	D_1, см	m, см
190	1	12	3.2	7.05	41.1	4.4
190	2	12	5	7.05	41.1	3.5
190	3	12	5	6.5	41.1	3.5
190	4	12	5	5.5	43.1	3.5
190	5	12	5	4.5	45.1	3.5
50	6	4.8	1	3.1	11.6	1.9
1500	7	10	4	4.5	55	3

такте с упорным буртом крышки и пределах зазора δ_0), гидравлического испытания и в рабочих условиях. Для случая предварительной затяжки изучены три схемы опирания обтюратора: *а* — по всей уплотнительной поверхности; *б* и *в* — соответственно по наименьшему и наибольшему диаметрам уплотнительной поверхности. В случае действия внутреннего давления рассмотрение схемы *в* не представляет практического интереса из–за быстрого нарушения герметичности соединения при подъеме давления. Случай опирания по схеме *б* при действии давления приближается к схеме *а*, поэтому и рассмотрена только схема опирания по всей уплотнительной поверхности. Из опытных данных было установлено, что перемещения обтюратора у корпуса и крышки неодинаковы. При затяжке это связано с различной деформацией фланца и крышки в радиальном направлении, а при действии внутреннего давления как с различной податливостью фланца и крышки, так и со сложным изменяющимся характером трения уплотнительной поверхности (максимальный перекос торцов обтюратора составлял при затяжке ~ 0.05 мм, под давлением ~ 0.1 мм).

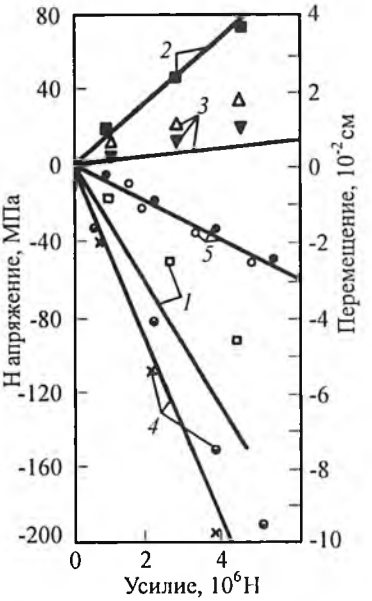


Рис. 203. Расчетные (сплошные линии) и отсчетные (отдельные точки) осевые (*1*—*3*) и кольцевые (*4*) напряжения, а также перемещение (*5*) при затяжке обтюратора:
1, *4*, *5* — в сечении I; *2*, *4*, *5* — в сечении II; *3* — в сечениях III и IV.

На рис. 203 и 204 построены расчетные и опытные величины напряжений и перемещений для наиболее характерных сечений исследуемых обтюраторов при затяжке и действии внутреннего давления. Расчетные и опытные данные дают удовлетворительное совпадение и позволяют сделать следующие выводы. При предварительной затяжке (см. рис. 203) изгиб обтюратора в большой степени определяется схемой опирания, а перемещение U и кольцевые напряжения σ_t мало зависят от нее. Схемы *б* и *в* характеризуются значительными осевыми напряжениями и прогибами. Однако схема опирания *в* по наибольшему диаметру не имеет практического применения в силу большой вероятности разуплотнения соединения, а схема *б* вследствие малой разности углов уплотнительных

α^R (как тангенсы углов наклона соответствующих прямых) для различных участков подъема давления.

Из полученных аналитических выражений, а также из построенных силовых диаграмм для осевого и радиального направлений (см. рис. 202) видно, что начальный участок подъема давления характеризуется замедленным ростом осевого усилия на шпильки и, соответственно, быстрым падением осевого усилия на обтюратор. Характер изменения радиального усилия на обтюратор существенно зависит от условий предварительной затяжки: при свободной затяжке (кривые *4* и *5*) радиальное усилие растет с увеличением давления, а при затяжке с упорным буртом (кривая *6*) — сначала, до отхода бурта, уменьшается, а затем растет, как и при свободной затяжке. На рабочем участке подъема давления имеет место эффект самоуплотнения при отрицательном значении коэффициента жесткости α_2'', который зависит от податливости основных деталей, геометрии узла уплотнения и условий трения на уплотнительных поверхностях. С увеличением усилия предварительной затяжки в пределах зазора условия герметичности значительно улучшаются (см. кривые *4* и *5* на рис. 202), а при затяжке в контакте с буртом этот эффект менее ощутим. Выбор оптимальных соотношений между геометрическими размерами обтюратора и характером его затяжки (свободный или в контакте с буртом) определяется величиной рабочего давления и прочностью обтюратора.

Экспериментальное и теоретическое исследование двухконусного обтюратора включало в себя изучение влияния геометрических размеров, характера опирания и условий трения на уплотнительных поверхностях, а также внутренней среды на напряженное и деформированное состояние обтюратора. Основной объем исследований выполнен на сосуде емкостью 190 л с диаметром горловины 500 мм на рабочее давление 150 МПа, где было испытано пять типов обтюраторов, отличающихся высотой неопертой части и толщиной. Задачей исследования сосуда емкостью 50 л с диаметром горловины 156 мм являлась проверка работоспособности затвора при давлениях 250—300 МПа. Кроме того, было определено напряженное и деформированное состояние сосудов емкостью 1500 л с диаметром горловины 600 мм на давление до 120 МПа. В табл. 53 приведены размеры всех испытанных обтюраторов. Сечения, в которых производили опытные измерения деформаций, обозначены римскими цифрами на рис. 200 (номера сечений и тензорезисторов совпадают).

Расчет и опытное определение напряжений и перемещений обтюраторов были выполнены для случаев затяжки шпилек (в кон-

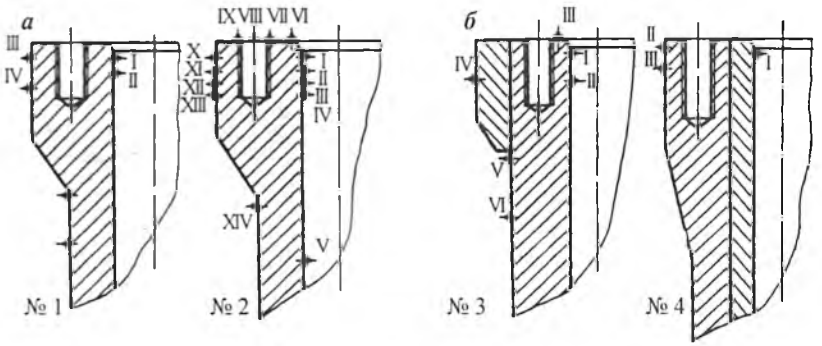


Рис. 205. Фланцы промышленных сосудов:
а — цельнокованые; *б* — двухслойные. Римскими цифрами даны номера резисторов.

внутреннего давления необходимо учитывать изгиб и срез детали. Из условия прочности обтюратора под давлением и из соображений наилучшей проницаемости затвора следует, что зазор между обтюратором и выступом крышки должен приниматься максимально допустимым по прочности обтюратора при предварительной затяжке.

Экспериментальное и теоретическое исследование затворной части корпуса (фланца) состояло в изучении влияния конструктивных особенностей (отверстий и участка с переменной толщиной стенки) и характера приложения местных нагрузок на напряженное и деформированное состояние. Исследование выполнено как на моделях фланца, так и на промышленных сосудах емкостью 190, 50, 60 и 1500 л при давлении в диапазоне от 100 до 300 МПа. Натурная модель фланца представляла собой толстостенный цилиндр длиной 750 мм и внутренним диаметром 200 мм и имела участок с переменной толщиной стенки, сопрягающий основную цилиндрическую часть с показателем толстостенности $k = 0.6$ и утолщенную часть длиной 150 мм с $k = 0.5$. Основная цилиндрическая часть имела два исполнения: без отверстий и с отверстиями под шпильки диаметром $d_p = 32$ мм и длиной 70 мм. Отверстия и участок переменной толщины отстоят друг от друга на расстоянии 480 мм, что позволяет исследовать их влияние на напряженное состояние цилиндра отдельно.

Конструкция и основные размеры четырех типов исследованных фланцев корпусов промышленных сосудов приведены на рис. 205. Фланцы № 1 и 2 цельнокованых корпусов с показателями толстостенности $k = 0.37$ и $k = 0.45$ отличаются лишь размерами внутренних диаметров. Число шпилек в этих фланцах равно 12. Фланцы

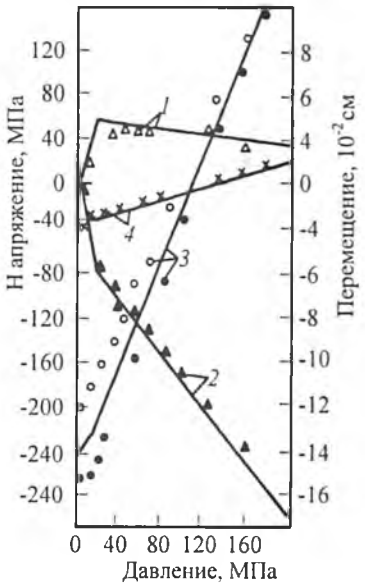


Рис. 204. Расчетные (сплошные линии) и отсчетные (отдельные точки) осевые (*1*, *2*) и кольцевые (*3*) напряжения, а также перемещение (*4*) под действием давления:
1, *3* — в сечении I;
2, *3*, *4* — в сечении II.

поверхностей при окончании затяжки приближается к схеме *а*. В случае нормального прилегания (схема *а*) изгиб деталей незначителен даже при малых толщинах обтюратора. Расчетные величины σ_t лежат между опытными величинами σ_t, измеренными в сечениях на внутренней и наружной поверхностях, расположенных на одной и той же высоте. Максимальные касательные напряжения имеют место в сечении наибольшего диаметра уплотнительной поверхности и зависят от толщины обтюратора.

При действии внутреннего давления (см. рис. 204) изгиб обтюратора значителен и зависит от его толщины, высоты неопертой части и податливости вмещающих деталей (фланца, крышки, шпилек). Осевые напряжения от изгиба и осевого сжатия имеют максимальную величину в середине внутренней поверхности.

Перемещения и кольцевые напряжения зависят в основном от податливости вмещающих деталей: расчетные величины σ_t лежат между опытными σ_t, измеренными в сечениях вдоль одного и того же радиуса на внутренней и наружной поверхностях обтюратора. Максимальные касательные напряжения действуют в сечении наибольшего диаметра уплотнительной поверхности и зависят от толщины обтюратора и податливости вмещающих деталей. Величина контактной нагрузки на уплотнительной поверхности повышается с уменьшением толщины обтюратора и увеличением высоты его неопертой поверхности.

Анализ напряженного состояния обтюратора позволил установить, что наиболее напряженными являются середина внутренней поверхности, уплотнительная поверхность и сечение по наибольшему диаметру уплотнительной поверхности. При предварительной затяжке изгибом можно пренебречь и производить расчет обтюратора на сжатие в радиальном направлении. При действии

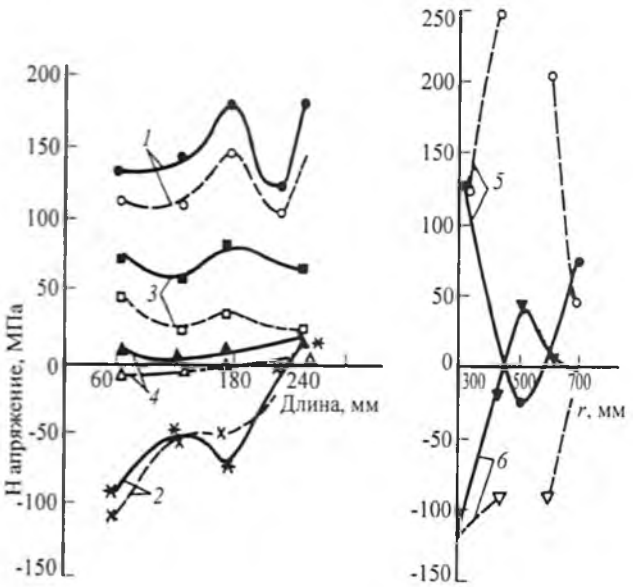


Рис. 207. Напряжения по длине фланца № 2 (см. рис. 205) при действии давления 120 МПа:

1 и *2* — соответственно σ_t и σ_z на внутренней поверхности; 3 и 4 — соответственно σ_t и σ_z на наружной поверхности; *5* и *6* — соответственно σ_t и σ_z на торце. Сплошные линии соответствуют действию давления между отверстиями, пунктирные — напротив отверстий.

жений по высоте и толщине фланца. Местные нагрузки на уплотнительной поверхности вызывают появление существенных сжимающих осевых напряжений на внутренней поверхности фланца вблизи уплотнения.

Экспериментами установлено, что наличие отверстий под шпильки и действующие в них нагрузки приводят к неравномерному распределению напряжений по окружности и высоте фланца и вызывают концентрацию напряжений. Максимальное расхождение обнаруживают напряжения в сечениях между и напротив отверстий. Причем на внутренней и наружной поверхностях фланца величины окружных напряжений и перемещений в сечениях между отверстиями под шпильки больше соответствующих величин напряжений и перемещений в сечениях напротив отверстий.

В исследованных фланцах коэффициент концентрации напряжений меняется от 1.2 до 1.5. При этом величина коэффициента концентрации зависит как от количества отверстий, так и от расположения по толщине фланца. Например, при наличии 12 отверстий, расположенных на расстоянии диаметра отверстий от внутрен-

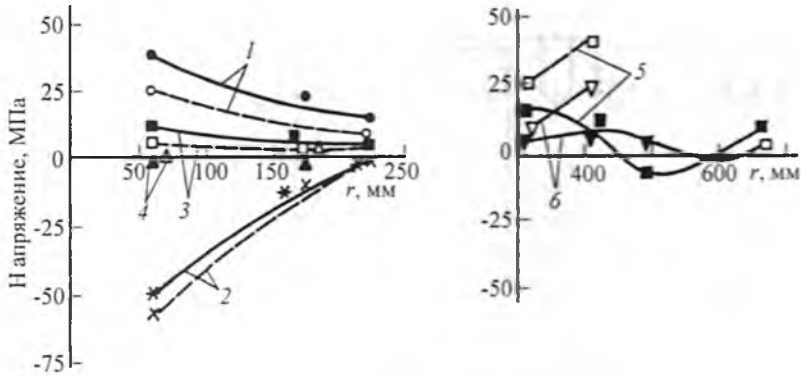


Рис. 206. Напряжения по длине фланца № 2 (см. рис. 205) при затяжке:
1 и *2* — соответственно σ_t и σ_z на внутренней поверхности; 3 и 4 — соответственно σ_t и σ_z на наружной поверхности; *5* и *6* — соответственно σ_t и σ_z на торце. Сплошные линии соответствуют затяжкам между отверстиями, пунктирные — напротив отверстий.

№ 3 и 4 с показателями толстостенности $k = 0.23$ и $k = 0.25$ имеют практически одинаковые размеры внутренних диаметров, но различаются характером расположения резьбовых отверстий под шпильки и формами сопряжения фланцев с основной частью корпуса. Фланец № 4 вместе с корпусом выполнен двухслойным. Фланец № 3 имеет также двухслойный вариант исполнения за счет бандажа, посаженного на корпус сосуда с натягом. Число шпилек во фланцах № 3 и № 4 составляет 8.

Определение напряженного состояния фланцев выполнялось отдельно при предварительной затяжке шпилек и действии внутреннего давления в условиях нормальной температуры. Тензорезисторы были установлены на внутренней, наружной и торцевой поверхностях фланца в сечениях между и напротив отверстий.

Результаты исследования напряженного состояния фланца при затяжке (рис. 206) показывают, что величины напряжений быстро убывают по высоте и толщине. Практически на расстоянии, большем половины наружного радиуса r от торца, напряжения и перемещения во фланце равны нулю. Наблюдается расхождение в величинах напряжений в сечениях между и напротив шпилек. Максимальные эквивалентные напряжения имеют место на уплотнительной поверхности фланца и составляют 1.1 от контактной нагрузки в осевом направлении.

Анализ напряженного состояния при действии внутреннего давления (рис. 207) показывает, что местные нагрузки и отверстия под шпильки оказывают существенное влияние на характер напря-

Прочность деталей несущего сосуда в реальных условиях технологического процесса

Промышленная эксплуатация сосудов синтеза минералов характеризуется не только высокими давлениями, но и повышенными температурами до 400°С. Сложный характер обогрева создает неоднородные температурные поля в деталях сосуда, что приводит к появлению в них дополнительных термонапряжений, а также оказывает влияние на герметичность затворной части. Отсутствие достоверных данных о температурных полях в деталях и трудности расчета требуют применения экспериментальных методов определения фактических напряжений и проверки герметичности соединения.

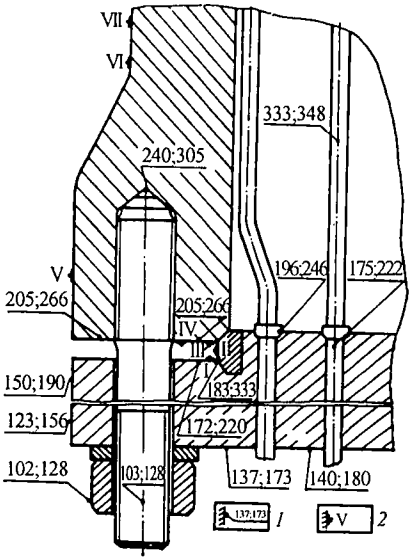


Рис. 208. Распределение температур в деталях несущего промышленного аппарата синтеза:
1 — термодатчик. Цифрами даны температуры (в °С) через 60 (первая цифра) и 110 ч (вторая цифра) после включения и обогрева аппарата; *2* — тензорезистор и его номер.

Экспериментальные исследования работоспособности затвора с двухконусным обтюратором в условиях повышенных температур проводили на сосуде емкостью 190 л с диаметром горловины 500 мм. Определение фактических напряжений и перемещений корпуса и затворной части (фланца, крышки, обтюратора и шпилек) выполнено при эксплуатации промышленного сосуда емкостью 1500 л. Термопары, замеряющие температуру внутренней среды, размещали в специальных карманах. Термостойкие терморезисторы с базой 10 мм устанавливали по схеме самотермокомпенсирования на поверхностях исследуемых деталей. Установка тензорезисторов на деталях нижнего затворного узла приведена на рис. 208. На деталях верхнего затворного узла тензорезисторы были размещены на крышке, обтюраторе и фланце в сечениях VIII, IX и X, аналогичных сечениям I, II и III (см. рис. 208) в деталях нижнего затвора. Температура деталей фиксировалась термопарами, устанавливаемыми вблизи тензорезисторов. Замеры деформаций и температур производили как при вводе, так и при установившемся режиме.

ней поверхности фланца, можно исключить эффект концентрации напряжений.

Экспериментально показано, что наличие участка с переменной толщиной стенки в месте сопряжения фланца с основным корпусом не приводит в целом к концентрации напряжений. Напряжения на внутренней поверхности в этой области характеризуются напряжениями, определяемыми по формулам Ляме с учетом напряжений от действия осевых нагрузок, а на наружной поверхности на них накладываются незначительные по величине напряжения изгиба.

Проведенный комплекс исследований на моделях и промышленных сосудах позволил выработать практические рекомендации по конструированию и расчету на прочность фланцев сосудов высокого давления. Основная цель рекомендаций заключается в создании фланца, равнопрочного с корпусом.

1. При выборе числа шпилек следует давать предпочтение размещению во фланце большего числа шпилек меньшего диаметра, а не уменьшению их числа за счет увеличения диаметра. Наиболее оптимальным с точки зрения прочности и герметичности следует считать число шпилек, равное 12 и более.

2. Диаметр окружности расположения центров отверстий под шпильки при их числе, равном 12 и более, определяется из выражения

$$D_б \geqslant D_B + 3d_p,$$

а наружный диаметр корпуса — из выражения

$$D_н < D_ф \geqslant D_б + 2d_p,$$

где D_B — внутренний диаметр фланца; d_p — диаметр отверстия под шпильки; $D_ф$ — наружный диаметр фланца.

3. Участок с переменной толщиной стенки рекомендуется размещать от торца на расстоянии половины наружного радиуса фланца при одновременном удалении от основания отверстия под шпильки на расстоянии не менее диаметра отверстия.

4. Усилие затяжки фланцевого соединения должно определяться не только из условия герметичности, но и с учетом прочности

$$\sigma_{экв}^{max} = 1.1\, P_{m3} < [\sigma].$$

5. Поверочный расчет напряженного состояния фланца при затяжке и действии внутреннего давления рекомендуется проводить по вышеизложенной методике.

При установившемся режиме наблюдается стабильность величин напряжений и температур в течение всего длительного цикла. Как в неустановившемся, так и в установившемся режиме во фланцах и крышках имеет место разница между величинами напряжений в сечениях между и напротив отверстий под шпильки. Величины напряжений в деталях верхнего и нижнего затворов отличаются друг от друга на 20—30 % ввиду различия собственных температурных полей. Определены области действия максимальных напряжений в каждой исследуемой детали. Для оценки напряженного состояния в установившемся режиме (с учетом затяжки затворов) рассчитаны и приведены ниже величины эквивалентных напряжений (в МПа) по энергетической теории прочности в местах установки терморезисторов (см. рис. 208).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
275 / 195	280 / –	310 / 325	135 / 285	80 / 105	96 / –	105 / –	130 / 150	270 / –	215 / 305

В числителе даны величины напряжений в сечениях между отверстиями под шпильки, в знаменателе — в сечениях напротив отверстий. Заметная разница в величинах напряжений наблюдается между верхней и нижней крышками, что объясняется различными температурными полями. Таким образом, в технологическом цикле при совместном действии давления и температур с учетом затяжки затворов величины эквивалентных напряжений в местах исследования деталей сосуда лежат в допустимых пределах. По результатам выполненных исследований даны рекомендации по эксплуатации партии промышленных сосудов емкостью 1500 л.

Наблюдения за работой сосудов с затворами с двухконусным обтюратором в рабочих режимах показали, что использование обтюраторов, изготовленных из стали с меньшим коэффициентом линейного расширения, нежели корпус сосуда и шпильки, приводило к нарушению герметичности соединения. Следует также избегать применения наружного обогрева в зоне расположения обтюратора, что в первую очередь увеличивает температурную деформацию фланца, ухудшая эффект самоуплотнения затвора.

Распределение температур в деталях затворной части сосуда емкостью 1500 л см. на рис. 208. На основании опытных данных можно сделать вывод, что разница в величинах температур деталей в затворной части колеблется от 50°С до 180°С в зависимости от характера теплоизоляции. Наибольший перепад температур наблюдается по толщине крышки в случае отсутствия теплоизолирующего кожуха.

Результаты тензометрирования деталей сосуда емкостью 1500 л показали, что при неустановившемся режиме можно выделить три характерных участка зависимости напряжений от давления и температур. На первом участке давление отсутствует в сосуде, а температура деталей достигает 200—250°С. Замеры деформаций деталей на этом этапе ввода сосуда в режим дают представление о характере напряженного состояния, возникающего только от влияния температурного поля. Величины напряжений в деталях сравнительно невелики и составляют не более 30% от величины напряжений при установившемся режиме. Наблюдается расхождение в величинах напряжений в сечениях между и напротив отверстий под шпильки.

Напряжения в шпильках только от температурного поля (случай без теплоизолирующего кожуха затворной части) имеют сжимающий характер и сравнительно невелики. Однако напряжения сжатия в шпильках приводят к падению усилия затяжки, что может ухудшить условия герметичности соединения.

На втором участке, характеризуемом началом подъема давления, отмечается нарушение однозначной зависимости между напряжениями в деталях сосуда и температурой, а также давлением. Это связано, очевидно, с меняющимся характером условий трения на уплотнительных поверхностях и температурного поля.

На третьем участке при непрерывном росте температуры и давления величины напряжений корпуса, обтюратора и шпилек определяются в основном действием давления, а крышки — как действием давления, так и температуры. Причем в связи с разной теплоизоляцией верхней и нижней крышек характер напряжений в них различается.

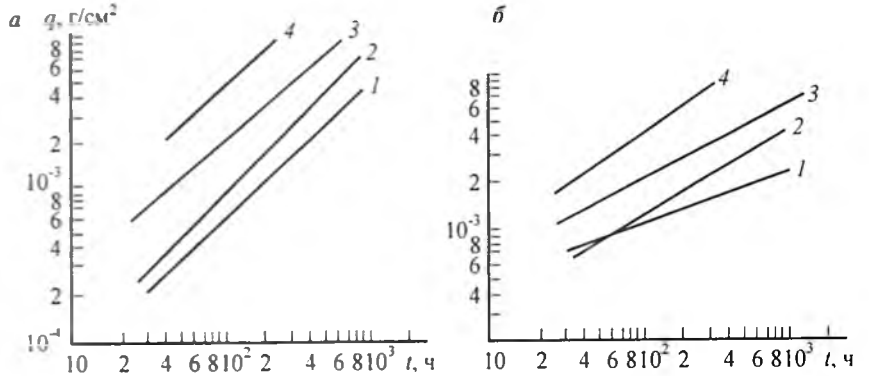


Рис. 209. Кинематические зависимости коррозии материалов несущих сосудов гидротермального синтеза в водных растворах (в присутствии избыточного количества кремнезема) для стали 25Х2МФА (*а*) и стали 38ХН3МФА (*б*).
Водные растворы: *1* — 3 % NaOH; *2* — 10 % Na_2CO_3; *3* — 5 % K_2CO_3; *4* — 20 % NaOH. Температура испытаний 350°С.

щего сосуда образуется пленка (налет), состоящая в основном из акмита — натриево-железистого силиката $NaFe[SiO_3]_2$.

Традиционно считалось, что эта пленка, обладая хорошей прочностью и адгезией, предохраняет металл несущего сосуда от коррозии, и поэтому при выращивании кристаллов кварца в указанных системах нет необходимости применять специальные меры по защите стальных деталей рабочей камеры.

Специальные исследования, проведенные в последнее время, показали, что это не совсем верно. Следует отметить, что на сегодняшний день отсутствуют достоверные данные о процессе образования акмитного налета и его состоянии во время цикла. Косвенным свидетельством защитных свойств акмитной пленки являются результаты изучения скорости поверхностного растворения стальных образцов в условиях гидротермального синтеза. На рис. 209 приведены соответствующие данные, полученные для различных технологических сред. Прямые *1*, *2*, *3* построены для растворителей на основе NaOH, Na_2CO_3 и K_2CO_3 соответственно, а прямая *4* для растворителя на основе NaOH с концентрацией щелочи примерно на порядок большей, чем номинальная (прямая *1*) для технологии выращивания кварца. Во всех случаях в испытуемые растворы добавлялся кремнезем в количестве ~30%. Из этих зависимостей видно, что скорость коррозии в калиевой среде выше скорости коррозии в натриевых средах в два–три раза, что предположительно может являться следствием образования защитной акмитной

УДК 620.193+620.197

Глава 21
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ НЕЕ

Л. М. Штеренлихт

В технологических условиях гидротермального синтеза или перекристаллизации рабочая среда в той или иной степени взаимодействует с материалом рабочей камеры установки. Это взаимодействие в ряде случаев может приводить к нежелательным результатам. В первую очередь это связано с коррозионным повреждением несущего сосуда, снижением его надежности и долговечности. Кроме того, взаимодействие технологической среды с конструкционными материалами может приводить к загрязнению продуктов синтеза вредными примесями.

Поэтому весьма существенным аспектом проектирования и эксплуатации аппаратов гидротермального синтеза является оценка возможного коррозионного воздействия технологической среды и разработка мер по предотвращению нежелательных последствий этого явления.

Существуют два пути антикоррозионной защиты аппаратов синтеза: исключение непосредственного контакта сосуда со средой (покрытие и футерование) и изменение характера их взаимодействия (ингибирование, электростатическая защита, пассивация, и т. д.). Второй путь не получил в гидротермальном синтезе широкого распространения в основном из-за недостаточной изученности химико-физического механизма внутренних процессов в реакционной камере аппарата, а также из-за загрязнения примесями продуктов синтеза. Использование покрытий вызывает значительные трудности при обеспечении прочности покрытий затворных узлов и герметизации последних, отсутствует надежный контроль проникновения среды под рабочим давлением через покрытие, а сами покрытия могут отслаиваться и растрескиваться при высоких температурах.

Наибольшее применение при работе с агрессивными средами получили аппараты с коррозионно-устойчивыми защитными футеровками.

Щелочная коррозия при выращивании кварца

При выращивании кристаллов кварца в системах $Na_2O-SiO_2-H_2O$ и $Na_2CO_3-SiO_2-H_2O$ на внутренних стальных поверхностях несу-

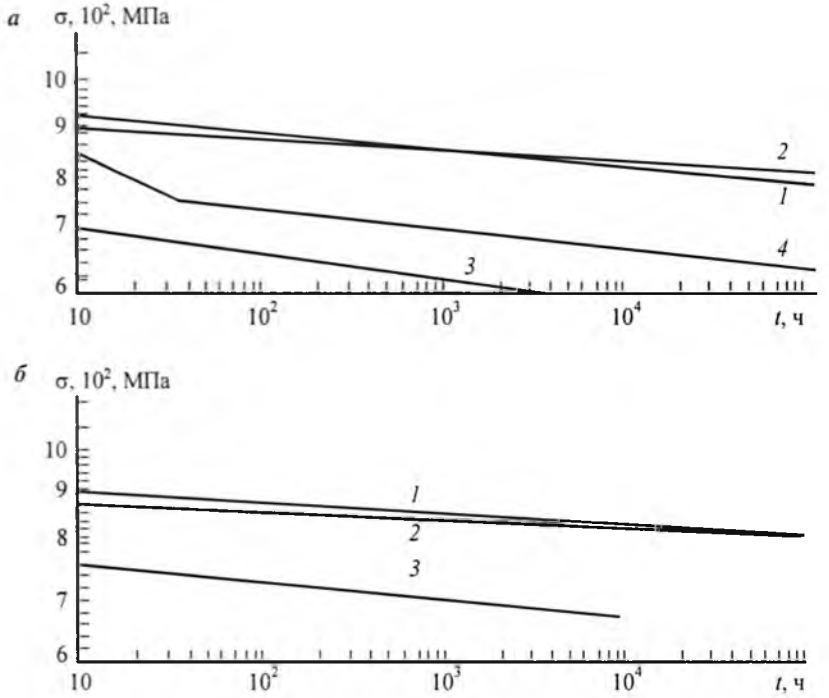


Рис. 210. Диаграмма коррозионная растрескивания материалов несущих сосудов гидротермального синтеза в водных растворах (в присутствии избыточного количества кремнезема) для стали 25Х2МФА (*а*) и стали 38ХН3МФА (*б*).
Водные растворы: *1* — 3 % NaOH; *2* — 10 % Na_2CO_3; *3* — 40 % NaOH; *4* — 10 % Na_2CO_3 + + 1 % $LiNO_3$. Температура испытаний 350°С.

Однако следует иметь в виду, что в отдельных зонах реакционной камеры создается повышенная концентрация щелочности, и это обстоятельство при возникновении «благоприятных» условий может привести к КРН. Прежде всего, это замечание относится к нижней части реакционной камеры, где в силу фазового и гравитационного расслоения концентрация Na повышается иногда на порядок и может достигать нескольких десятков весовых процентов. Фазовое расслоение в той или иной степени присуще практически всем щелочным системам для перекристаллизации кварца и его разновидностей. «Тяжелая фаза», оседающая на дно сосуда, имеет довольно сложный переменный состав, зависящий как от вида технологического раствора, так и от параметров цикла и момента времени. Эта «фаза» (конгломерат аморфных и кристаллических фаз различных простых и сложных силикатов с вкраплениями спон-

пленки во втором случае (в калиевых системах акмит не образуется). Однако резкое увеличение скорости коррозии (на полпорядка) в натриевой системе с ростом щелочности заставляет усомниться в действительной роли акмитного налета как защиты от коррозии.

Тем не менее, для большинства применяемых в несущих сосудах материалов (см. гл. 19) скорость коррозии в натриевых и калиевых системах перекристаллизации кварца незначительна и приводит к утончению стенки на 0.1—1 мм за 10^5 ч, что, безусловно, допустимо (толщина стенки промышленных сосудов составляет 200—400 мм, лабораторных автоклавов – 50—100 мм).

Сказанное выше относится к поверхностной коррозии. Гораздо большую опасность для несущих сосудов в рассматриваемых случаях представляет так называемое коррозионное растрескивание под напряжением (КРН). Для проявления этого вида коррозионного разрушения необходимо одновременное воздействие на металл двух факторов: агрессивной среды и растягивающих напряжений. Обычным результатом КРН является возникновение межкристаллитных ветвящихся трещин, развивающихся преимущественно в плоскости, нормальной к растягивающим напряжениям. Скорость развития трещин может быть весьма значительной и достигать миллиметров в час. Ясно, что такой вид коррозии совершенно недопустим для несущих сосудов гидротермальных аппаратов, так как может привести к их быстрому разрушению.

Известно, что обычно применяемые для несущих сосудов высокопрочные перлитные стали подвержены КРН в щелочных средах. Поэтому большой интерес представляют пороговые значения концентрации технологической среды и уровня растягивающих напряжений, выше которых начинается КРН в условиях гидротермального выращивания кристаллов.

На рис. 210 приведены логарифмические зависимости времени τ до разрушения нагруженных образцов от уровня растягивающего напряжения, при КРН в различных щелочных средах, применяемых в гидротермальном выращивании монокристаллов кварцевой группы.

Испытания проводились на цилиндрических образцах при осевой нагрузке и внутреннем давлении, а также на пластинчатых образцах при постоянной деформации. Испытания на образцах свидетельствуют, что при фактических уровнях растягивающих напряжений в несущих сосудах (0.5—0.6 предела текучести материала корпуса при рабочей температуре) и номинальных концентрациях щелочных технологических сред КРН не наступает за период времени 10^5—10^6 ч, что превышает базовый ресурс сосудов.

тверждением повышения щелочности в нижней части сосуда в цикле может служить анализ отклонения фактической $P-V-T$ диаграммы цикла от расчетной. При фиксированном коэффициенте заливки сосуда начало гомогенизации и наклон прямолинейного участка диаграммы (рис. 192) зависят от состава раствора, в частности, от концентрации щелочи. Сравнивая $P-V-T$ зависимости для различных концентраций щелочи с фактическими значениями температуры и давления, можно оценить изменение средней концентрации щелочи в цикле. Анализ этот носит качественный характер из-за сложности точного учета неравномерности температурного поля в сосуде, концентрированных расслоений и других факторов. Однако в целом он показывает некоторое уменьшение щелочности в цикле, что может быть легко объяснено образованием «тяжелой фазы» с повышенной щелочностью в нижней части рабочей камеры и соответствующим обеднением щелочью основной массы раствора.

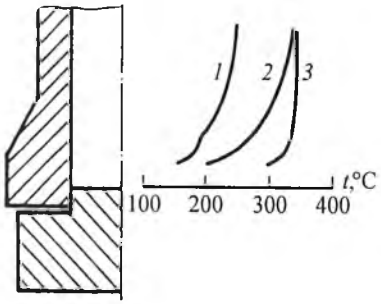


Рис. 211. Эпюры распределения температур в холодной зоне донной части реакционной камеры несущего сосуда:
1—3 — через 25, 50 и 150 ч соответственно после включения обогрева сосуда.

Ситуация может еще более усугубиться, если в силу особенностей монтажа сосуда (опора и крепление в нижней части корпуса) и теплообмена его с окружающей средой (недостаточная теплоизоляция нижнего затвора) в нижней части реакционной камеры образуется относительно холодная застойная зона с ослабленным конвективным перемешиванием (рис. 211).

Из вышесказанного следует, что при оценке КРН материала несущего сосуда (особенно в его нижней части) необходимо рассматривать возможность контакта с технологической средой, гораздо более агрессивной, чем номинальный рабочий раствор. Учет этого обстоятельства может сделать КРН значительно более реальным и опасным фактором. На рис. 210 (кривые *3*) показано изменение длительной коррозионной стойкости (к КРН) сталей 25Х2МФА и 38ХН3МФА при повышении концентрации NaOH в растворе. Эти данные подтверждаются и прямыми экспериментами на модельных и натурных сосудах. В табл. 55 приведены результаты исследований модельных сосудов из стали 25Х2МФА с внутренним диаметром 10 мм и пластинчатых образцов с постоянной деформацией. Испытания проводились при давлении порядка 100 МПа.

танных кристалликов кварца), как правило, содержит значительно большую долю ионов Na или K, чем номинальный раствор, что и приводит к повышению концентрации щелочности в нижней части сосуда. К тому же из-за специфически «вытянутой» формы несущего сосуда неблагоприятную роль может играть гравитационное расслоение, при котором более тяжелая щелочь опускается вниз. В табл. 54 представлены результаты специального опыта по измерению концентрации NaOH вдоль оси сосуда после заливки в него перемешанного однородного раствора. Пробы отбирались специальным трубчатым пробоотборником при атмосферных параметрах, так, что фазовое расслоение в этом случае отсутствует.

Таблица 54
Концентрация NaOH (вес. %) раствора

Место отбора пробы / Время отбора пробы	Непосредственно над нижним обтюратором	В средней части сосуда	В верхней части сосуда
Через 6 ч после заливки раствора в сосуд	4.68	2.76	2.72
Через 30 ч	6.44	2.72	2.70
Через 100 ч	5.02	2.68	2.68
Через 110 ч после заливки и 4 ч подогрева до 60°C	5.18	2.77	2.73

Приведенные результаты подтверждают возможность образования в нижней части сосуда зоны повышенной щелочности на этапе подготовки сосуда к циклу. Концентрация щелочи в нижней части сосуда еще более возрастает, если некачественно перемешан рабочий раствор или в сосуд сначала заливают воду, а потом высококонцентрированный растворитель или даже засыпают растворитель в порошкообразном виде. В этих случаях концентрация щелочи может достигать 50—80 % и она может выпадать в виде твердого осадка. Ясно, что такой способ подготовки рабочего раствора недопустим.

«Тяжелая фаза» образуется и скапливается в нижней части сосуда в процессе технологического цикла в виде стеклообразной массы переменного состава SiO_2, Na_2O и H_2O. Степень коррозионного воздействия «тяжелой фазы» на материал сосуда однозначно не установлена. Имеются отдельные экспериментальные данные, свидетельствующие о возможном каталитическом влиянии силикатов на коррозионный процесс. В любом случае «тяжелая фаза» содержит повышенный процент щелочи по отношению к номинальной концентрации технологического раствора. Косвенным под-

ра. Кроме того, целесообразно использовать специальные технологические приемы по уменьшению фазового расслоения рабочей среды в цикле. Эти меры должны быть дополнены также систематическим контролем состояния внутренних металлических поверхностей несущего сосуда, особенно, в его нижней части. Поскольку проведение металлографического контроля непосредственно на сосуде затруднено и связано со значительным простоем аппарата (из-за необходимости переборки нижнего затвора), то в целях ускорения и удешевления коррозионного контроля можно рекомендовать применение специальных коррозионных образцов. Коррозионные образцы, включающие напряженные контрольные пластинки из материала автоклава, завешиваются в реакционную камеру сосуда в наиболее опасные зоны. После цикла их подвергают тщательному визуальному и металлографическому анализу и используют повторно.

Такие образцы могут быть особенно полезны при оценке влияния каких-либо изменений технологического процесса на коррозионный процесс, например, введение специальных добавок, могущих усилить коррозию. К таким добавкам, иногда используемым в гидротермальном выращивании, относятся, в частности, соли лития и марганца. На рис. 210 приведены диаграммы коррозионного растрескивания стали 25Х2МФА в содовом растворе без (кривая *2*) и с добавками 1% $LiNO_3$ (кривая *4*) в присутствии избыточного количества кремнезема при температуре 350°С. Эти диаграммы свидетельствуют о повышении склонности испытуемого материала к КРН в присутствии солей лития. В то же время введение аналогичных добавок солей лития и марганца в различные щелочные среды не повысило, а даже понизило скорость поверхностной коррозии.

В целом имеющиеся результаты специальных исследований и данные опытной эксплуатации позволяют установить следующую ориентировочную иерархию щелочных систем гидротермального выращивания кварца (в порядке возрастания опасности КРН, в скобках указана примерная весовая концентрация раствора в %): NaOH (3–5); Na_2CO_3 (5–10); K_2CO_3 (5–10); Na_2CO_3 (5–10) + С (0.5–1.5); K_2CO_3 (5–10) + С (0.5–1.5); NaOH (15–30); NaOH (15–30) + С (0.5–1.5); здесь С – соли лития, марганца, например, $LiNO_3$, $Mn(NO_3)_2$ и т. п.

Следует отметить, что хотя защитные свойства акмитной пленки до конца и не установлены, целесообразно все же пользоваться этим естественным покрытием. В натриевых щелочных системах гидротермального выращивания кварца акмитовый налет образуется самопроизвольно. При работе с калиевыми системами можно

Таблица 55

Тип испытуемого раствора	Температура испытаний, °С	Результаты испытаний
5 % NaOH	320–380	Незначительная язвенная коррозия. КГН отсутствует
5 % NaOH+SiO_2	350–370	Коррозия отсутствует. Образуется акмитная пленка
10 % NaOH	320–380	Незначительная поверхностная коррозия, в основном, в зоне механических дефектов
10 % NaOH+SiO_2	370	Коррозия отсутствует. Образуется акмитная пленка
20 % NaOH	370	Язвенная коррозия
20 % NaOH+SiO_2	320–370	Язвенная коррозия отсутствует. Имеется КРН. Образуется акмитная пленка
30 % NaOH	320–370	Интенсивная язвенная коррозия. Разъедание по зерну
30 % NaOH+SiO_2	320–370	Язвенная коррозия практически отсутствует. Интенсивное КРН. Образуется акмитная пленка

Приведенные результаты свидетельствуют, в частности, о защитной роли акмитной пленки по отношению к поверхностной коррозии. Эта пленка образуется как при добавлении в раствор щелочи кремнезема, так и силиката натрия. Однако эта пленка не предохраняет от КРН. Более того, полученные результаты позволяют предположить, что силикат натрия (необходимый для образования акмита) является катализатором КРН.

Аналогичные результаты получены в натурном эксперименте на специальном опытном сосуде. Металлографический анализ поверхности корпуса этого сосуда проводился после кратковременных циклов с различными режимами подготовки рабочего раствора. В результате было выявлено, что при заливке в сосуд плохо перемешанного щелочного раствора на внутренней поверхности корпуса сосуда в нижней его части уже на ранних стадиях цикла начинается зарождение межкристаллитных ветвящихся трещин.

Для надежной и долговременной эксплуатации несущего сосуда аппарата для гидротермального выращивания кварца в щелочных средах необходимо обеспечить, чтобы в данной части сосуда не возникала повышенная концентрация щелочи (свыше 5–10 %). Для этого, прежде всего, надо осуществлять заливку в сосуд хорошо перемешанного и полностью подготовленного рабочего раство-

ней при рабочих параметрах давление служит внешней поддержкой футеровки, что позволяет обеспечивать ее прочность при сравнительно небольшой толщине стенки.

Материалы, из которых изготавливаются футеровки, могут быть различными: благородные металлы, медь, коррозионно стойкие стали, пластмассы и др. Из-за сложностей с герметизацией не получили широкого распространения плавающие футеровки из керамики, стеклоуглерода и других хрупких материалов. Выбор футеровочного материала определяется используемой технологической средой, параметрами процесса, а также экономическими соображениями. Так в лабораторной практике широко используются футеровки из благородных металлов для защиты малогабаритных сосудов. Для укрупненной лабораторной и промышленной аппаратуры синтеза целесообразно использование сравнительно недорогих металлических и термопластических футеровок. По своему конструктивному устройству плавающие футеровки делятся на толстостенные, рассчитанные на восприятие перепада давлений величиной 5—15 МПа и более, и тонкостенные (оболочечные), несущая способность которых не превышает 1 МПа.

Преимуществом толстостенных плавающих футеровок является их высокая надежность в условиях трудно контролируемого перепада между давлениями в рабочей и поддерживающей средах. Конструкция этих футеровок во многом повторяет устройство несущего сосуда, включает цилиндрический корпус с расчетной толстостенностью и затворные узлы, аналогичные рассмотренным ранее для несущего сосуда.

Толстостенные футеровки целесообразно использовать, когда в качестве футеровочного материала выбран сравнительно дешевый и недефицитный металл, обладающий к тому же достаточно высокими прочностными показателями. Кроме высоколегированных коррозионно стойких сталей для таких футеровок успешно используются некоторые сплавы титана, обладающие хорошей стойкостью в кислых средах. Такие футеровки сравнительно просты в изготовлении и удобны в эксплуатации. Однако в целом круг материалов, пригодных для таких футеровок, весьма ограничен. Не менее важно и то, что применение толстостенных футеровок приводит к большим потерям полезного рабочего объема несущего сосуда. Поэтому, хотя для толстостенных футеровок могут использоваться затворы самых различных типов, более целесообразными являются конструкции с уменьшенными диаметральными габаритами, например, отжимной затвор, изображенный на рис. 212.

Благодаря относительно большому допустимому перепаду давлений для таких футеровок удается достаточно надежно создавать

рекомендовать проведение предварительных кратковременных циклов с натриевой средой для создания акмитной пленки.

Коррозионные исследования целесообразно проводить еще на стадии проектных работ, чтобы обеспечить оптимальный выбор материала несущего сосуда. Как видно из вышерассмотренных примеров, применяемые обычно для этих целей стали могут довольно значительно отличаться по своей коррозионной стойкости в условиях гидротермального выращивания. Так из двух рассмотренных марок 25Х2МФА и 38ХН3МФА в этом плане предпочтение следует отдать второй. Особенно значительно она превосходит первую по стойкости в присутствии солей лития, марганца и других добавок. При этом следует иметь в виду, что у стали 38ХН3МФА значительно хуже теплостойкость при температурах в диапазоне 450–500°С, поэтому сказанное не является основанием рекомендовать ее во всех случаях.

Кроме выбора подходящего материала коррозионный аспект работы несущего сосуда должен учитываться при назначении того или иного варианта конструктивного устройства сосуда. Особое внимание следует обратить на сведение к минимуму наличия зазоров и щелей в нижней затворной части. В отдельных случаях может оказаться эффективным применение специальных защитных гильз, стаканов и других устройств, препятствующих контакту наиболее агрессивной части среды с металлом корпуса и затворного узла.

Коррозионно-защитные футеровки плавающего типа

В некоторых процессах гидротермального выращивания кварца и его разновидностей, а также других минералов применяются сильно агрессивные растворители (кислотные, щелочные, фторидные и другие), исключающие возможность непосредственного контакта рабочей среды с материалом несущего сосуда.

В этих случаях для обеспечения антикоррозионной защиты оборудования широко используются защитные футеровки различных типов [306].

Под плавающей футеровкой понимают герметично закрытый сосуд, выполненный из коррозионно стойкого материала, размещаемый в несущем сосуде и служащий рабочей камерой. Внутри футеровки размещается обычное кристаллизационное оборудование, и она заполняется агрессивной рабочей средой в соответствии с расчетным коэффициентом заливки. Пространство между футеровкой и несущим сосудом заполняется коррозионно безопасной жидкостью (например, дистиллированной водой), и возникающее в

среды эта камера отделяется тонкой гибкой мембраной, что обеспечивает практическое равенство давлений внутри камеры и в рабочей среде. Естественно, что мембрана должна быть выполнена из футеровочного материала. После сборки футеровки камера и манометрическая коммуникация заполняются дистиллированной водой.

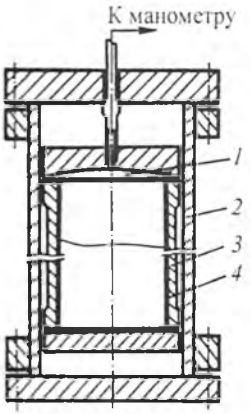


Рис. 213. Плавающая футеровка с камерой малого объема для контроля давления:
1 — камера малого объема; *2* — корпус несущего сосуда; *3* — корпус плавающей футеровки; *4* — футеровочный материал.

Толстостенные футеровки эффективны в тех случаях, когда удается подобрать материал, стойкий в химическом отношении, прочный при рабочих температурах, не очень дефицитный и недорогой. К тому же имеется целесообразность пойти на значительные потери полезного рабочего объема. Удачное сочетание всех этих обстоятельств бывает не часто. В других ситуациях используют тонкостенные футеровки.

Для тонкостенных футеровок нет проблемы с контролем величины рабочего давления, поскольку оно практически совпадает с величиной давления внешней поддерживающей среды. Такие футеровки занимают существенно меньше полезного объема несущего сосуда. Однако для тонкостенной футеровки весьма трудную задачу представляет обеспечение баланса давлений внутри и снаружи футеровки и тем самым ее прочности и герметичности. Как уже отмечалось выше, различия в составах и температурах сред внутри и снаружи футеровки, а также неизбежные несоответствия расчетных коэффициентов заполнения требующимся в реальных условиях техпроцесса приводят к возникновению перепада давлений, воздействующих на футеровку с внутренней или наружной сторон.

Повысить деформационную способность футеровки и тем самым ее надежность можно применяя гофрированные футеровки, либо футеровки, снабженные сильфонами–компенсаторами. Гофры на футеровки могут быть как продольными, так и поперечными и выполняться как на всей ее поверхности, так и на отдельных участках. Сильфоны–компенсаторы представляют собой тонкостенные цилиндрические гофрированные стаканы, герметично соединяемые с футеровкой и образующие с ней единую замкнутую плавающую оболочку. Можно использовать оба приема одновременно. Гофрированные футеровки и футеровки с сильфонами–компенсаторами успешно применяются в малогабаритном лабораторном

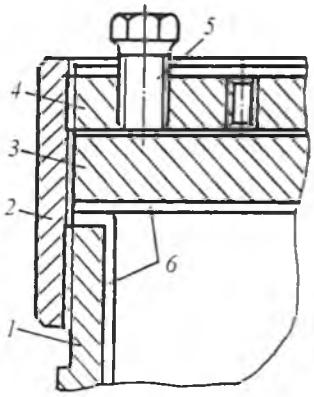


Рис. 212. Затвор с уменьшенным диаметральным габаритом для толстостенной плавающей футеровки (футерованного вкладыша):
1 — корпус футеровки (вкладыша); *2* — муфта; *3* — крышка; *4* — фланец; *5* — отжимной болт; *6* — футеровочный материал.

и поддерживать перепад требуемого знака, в частности, обеспечить постоянное превышение внешнего давления над внутренним. Такая организация баланса давлений, действующих на толстостенную футеровку, получила название «принципа внешней поддержки» [306]. Реализация этого принципа позволяет, во-первых, отказаться от самоуплотняющихся конструкций затворов, что упрощает их устройство и эксплуатацию. Во-вторых, при этом становится малосущественным фактором релаксирующая способность, которой обладают многие футеровочные материалы. При внешней поддержке повышаются как герметичность, так и несущая способность футеровки и надежность ее работы в целом. Величина внешней поддержки составляет обычно 5–10 МПа и обеспечивается путем подбора соответствующих коэффициентов заливки внутренних объемов футеровки и несущего сосуда. Поскольку внутри и снаружи футеровки находятся среды различного состава и с различными распределениями температур, то $P-V-T$ зависимости для них будут различаться и могут возникнуть ситуации, когда перепад давлений в процессе выхода аппарата на режимные параметры будет менять знак. Поэтому, несмотря на внешнюю поддержку, следует обеспечивать достаточную начальную величину принудительного уплотнения затвора.

Существенным недостатком толстостенных футеровок является сложность контроля рабочего давления. Наиболее простым способом является оценка величины давления по $P-V-T$ зависимостям. Однако этот подход ненадежен и неточен, из-за возможных погрешностей в заливке и отсутствия достоверных данных о фактических температурах внутри, футеровки. Поэтому, когда требуется повышенная точность измерения давления, приходится прибегать к специальным техническим решениям, позволяющим контролировать его непосредственно в реакционной полости футеровки. Одним из возможных подходов на этом пути является создание в верхней крышке футеровки заполняемой камеры, герметично соединенной с манометрической коммуникацией, проходящей через внешнюю среду и крышку несущего сосуда, рис. 213. От рабочей

от конфигурации футеровки и свойств ее материала, отношения объемов; $[\sigma]$, E — допустимое эквивалентное напряжение материала футеровки и его модуль Юнга при рабочей температуре.

Под ошибкой в заливке полости понимается отношение фактического коэффициента заливки k_ϕ к теоретическому k_m, т. е. такому, который в точности обеспечит давление при рабочей температуре T_p, равное технологически требуемой величине.

Для теоретических коэффициентов заливки перепад давлений равен нулю и изменение начальных свободных объемов футеровки V_ϕ и несущего сосуда V_c в рабочих условиях связано только с тепловыми расширениями. Формулы для вычисления коэффициентов a_1—a_4 довольно громоздки по форме, но не сложны для вычисления и имеют следующий вид:

$$a_1 = (1 + 3\alpha_\phi)(1 + 3\alpha_c + 3k(\alpha_c - \alpha_\phi));$$

$$a_2 = \left(1 + \frac{\gamma E}{\omega R}\right)(1 + 3\alpha_\phi)(1 - 3\alpha_c + 3k(\alpha_c - \alpha_\phi));$$

$$a_3 = -a_1 R\left[\frac{\gamma E}{\omega R} + \frac{k}{1 + 3\alpha_c + 3k(\alpha_c - \alpha_\phi)}\right];$$

$$a_4 = R\left(1 + \frac{\gamma E}{\omega R}\right)[1 + 3\alpha_c + 3k(\alpha_c - \alpha_\phi)].$$

Здесь индексы «с» и «ф» означают, что соответствующий параметр относится к несущему сосуду или футеровке; α — тепловое расширение единицы длины материала футеровки или сосуда при его нагреве от начальной до рабочей температуры; γ — параметр, характеризующий толстостенность футеровки, равный отношению толщины ее стенки к внутреннему радиусу; $k = V_\phi/V_c$ — характеристика относительной малости внешнего объема; ω — интенсивность роста давления при увеличении коэффициента заливки; $R = \dfrac{\Delta V_\phi}{V_\phi}\dfrac{E}{[\sigma]}$ — коэффициент объемной деформируемости футеровки, характеризующий максимально допустимое изменение объема футеровки ΔV_ϕ.

Как следует из вида зависимости давления в жидкой гомогенизированной среде от коэффициента заливки k и температуры T (см. рис 192), величина ω практически не зависит от T и очень слабо меняется при изменении k. Так как в рассматриваемом случае в силу тонкостенности футеровки перепады давлений весьма незначительны, то можно считать постоянной величиной.

оборудовании гидротермального синтеза, предназначенном для проведения поисковых работ.

При переходе к укрупненному лабораторному и промышленному оборудованию гофрирование, как способ получения надежности футеровки, менее эффективен. Здесь начинают существенную роль играть такие недостатки этого метода, как сложность изготовления гофр и снижение из-за них надежности конструкции футеровки в целом, «запаразичивание» складок гофр спонтанными кристаллами, что уменьшает сильфонное действие гофрированных участков. К тому же создание необходимого баланса давлений при рабочей температуре такой футеровки происходит за счет достаточно заметных изменений ее объема, что в свою очередь приводит к изменению технологических параметров.

Другой подход к обеспечению баланса давлений для тонкостенной футеровки основан на так называемом «принципе малого внешнего объема». Суть этого принципа в создании малого отношения величины свободного объема несущего сосуда к величине свободного объема плавающей футеровки.

Требуемый баланс давлений в такой конструкции достигается за счет малых упругих деформаций футеровки под действием рабочего давления. В силу малости внешнего объема эта деформация приводит к существенному изменению величины последнего (в ту или другую сторону), что вызывает необходимое изменение давления во внешнем сосуде. Таким образом, не требуется предусматривать специальные конструктивные элементы футеровки, обеспечивающие повышение ее сильфонных свойств. Вследствие большой относительной величины рабочей полости, последняя практически не изменяется при деформациях футеровки, что даст возможность поддержать в ней требуемые рабочие параметры.

Для эффективного применения «принципа малого внешнего объема» необходимо уметь рассчитать нужную величину k — отношения свободных объемов футеровки $V_ф$ и несущего сосуда V_c. Такой расчет может быть выполнен на основе анализа упругого деформирования плавающей футеровки в условиях гидротермального синтеза. В предположении гомогенного состояния жидких сред внутри и снаружи футеровки такой анализ позволяет в линейном приближении получить следующее соотношение, устанавливающее область допустимых ошибок в заливках этих сред:

$$\left|\frac{a_1\xi + a_2\eta}{a_3\xi + a_4\eta}\right| \leqslant \frac{[\sigma]}{E},$$

где ξ, η — ошибки в заливке футеровки и внешнего сосуда соответственно (см. ниже); a_1—a_n — некоторые коэффициенты, зависящие

внешнего объема» в случае использования фторопласта и других термопластичных материалов. Это связано с тем, что коэффициент термического расширения таких материалов в 10—20 раз больше, чем у сталей (у фторопласта в 15 раз) и в процессе разогрева аппарата футеровка, расширяясь, резко уменьшает свободный внешний объем. Из рис. 214 видно, что для фторопластовой футеровки с внутренним объемом, превышающим внешний всего в 5—7 раз, допустимая ошибка в заливке достигает 15—30 %, что вполне достаточно для обеспечения надежной эксплуатации футеровки. При определении коэффициентов заливки внутренней и внешней полостей такой футеровки необходимо учитывать изменения объемов этих полостей при тепловых расширениях футеровки.

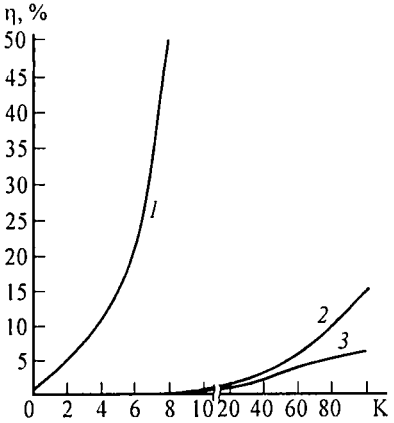


Рис. 214. Графики зависимости допустимой ошибки в заливке плавающей футеровки и несущего сосуда от различных футеровочных материалов: *1* — фторопласт-4; *2* — медь; *3* — коррозионноустойчивая сталь.

В случае использования металлических футеровок реализация «принципа малого внешнего объема» требует создания внешнего свободного объема почти на два порядка меньшего, чем внутренний. Осуществить на практике такую величину отношения объемов трудно, а зачастую невозможно. Поэтому заливка металлических плавающих футеровок должна осуществляться гораздо более тщательно. Желательно, чтобы ошибки в заливке этих футеровок не превосходили 1—5 %.

Для обеспечения достаточной малости внешнего объема могут использоваться специальные технические решения. Так целесообразно предусматривать затворные узлы плавающей тонкостенной футеровки с минимальными диаметральными габаритами. Если несущий сосуд проектируется для постоянной эксплуатации с плавающей футеровкой, хорошо предусмотреть изнутри в верхней части корпуса цилиндрическую выточку для размещения в ней силовых элементов затворного узла футеровки. При этом нижняя часть футеровки выполняется с бутылочной горловиной, чтобы наружный диаметр ее нижнего затвора не превосходил диаметра футеровки.

Таблица 56
Значения параметра γ для различных материалов футеровки

Материал футеровки	Пределы изменения γ
Фторопласт	5–20
Медь	75–750
Серебро	20–200
Платина	20–200
Сталь	100–1000

Таблица 57
Значения коэффициента R для различных материалов футеровки

Материал футеровки	Пределы изменений R
Фторопласт	1.5–2.1
Медь	2.1–7.6
Серебро	2.0–5.0
Платина	2.0–5.0
Сталь	2.2–8.5

Коэффициент объемной деформируемости футеровки может быть рассчитан для каждой конкретной конструкции. Чем больше R, тем больше возможное относительное изменение объёма футеровки при предельно допустимом уровне напряжений в ее материале.

Для достаточно общего случая цилиндрической футеровки с плоскими крышками можно оценивать величину R по формуле:

$$R = (2.5 - 2\mu) + \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \frac{(1-\mu)(7+\mu)}{\sqrt{(3+\mu)^3}} \frac{\gamma_1}{\sqrt{\gamma}},$$

где μ — коэффициент Пуассона материала футеровки при рабочей температуре; γ_1 – второй геометрический параметр футеровки, характеризующий ее удлиненность и равный отношению внутреннего радиуса к высоте.

Коэффициент объемной деформируемости футеровки зависит от параметров ее толстостенности и удлиненности. Первый определяет максимально допустимые перепады давления. Целесообразные пределы его изменения для некоторых футеровочных материалов приведены в табл. 56.

Независимо от вида материала футеровки для большинства конструкций аппаратов синтеза параметр γ_1 лежит в пределах 0.05–0.5. В табл. 57 указаны пределы изменения коэффициента объемного деформирования гладких цилиндрических тонкостенных футеровок из различных материалов.

На рис. 214 приведены зависимости максимально допустимой относительной ошибки в заливке внешнего объема футеровки (при условии, точной заливки ее внутреннего объема) от величины отношения внутреннего и внешнего объемов для некоторых материалов. Наибольший эффект дает применение «принципа малого

щей коническому уплотнению корпуса, а на нижней и под верхней крышкой устанавливают тарельчатые футеровки.

При использовании пробковых затворов с типом уплотнения «сфера по конусу» возникают очень большие контактные напряжения. Это надо учитывать при футеровании этих затворов, так как футеровочные материалы, как правило, обладают низкой твердостью и могут продавливаться в зоне уплотнения.

Сложнее дело обстоит с созданием надежных контактных футеровок из фторопласта и других термопластических материалов. Дело в том, что эти материалы имеют коэффициент термического расширения во много раз (на порядок и более) больше, чем материал несущего сосуда. Это приводит к гофрированию футеровки, тем более, что внутреннее давление, препятствующее зарождению гофр, интенсивно растет в сосудах синтеза обычно после 200°С, когда гофры уже начали зарождаться. Образовавшиеся гофры под действием внутреннего давления разрушаются и футеровка теряет герметичность.

Эту трудность можно преодолеть, если совместить контактную футеровку с корпусом несущего сосуда по кольцевым выточкам, либо винтовой канавке. Тогда происходит разбиение общего избыточного (по отношению к сосуду) удлинения футеровки на небольшие удлинения отдельных участков, которые не приводят к разрушению и повреждению футеровки. Такой способ разделения температурных деформаций иногда применяется в создании укрупненных фторопластовых футеровок емкостью от нескольких литров до десятков литров. Естественно, что при использовании указанного приема необходимо изготавливать несущий сосуд специально для футеровки либо реконструировать имеющийся. Если это нежелательно, можно использовать специальный вкладыш с канавками. Совмещение футеровки с корпусом по пазам может осуществляться различными способами. Если паз имеет вид винтовой канавки, то футеровку с наружной резьбой просто вворачивают в корпус. Такой вариант удобнее для монтажа и демонтажа, однако предъявляет повышенные требования к постоянству геометрических размеров пластмассовых (фторопластовых) труб. Эти требования зачастую не удовлетворяются, тогда целесообразнее применять кольцевые канавки и запрессовывать туда футеровку. Если глубину канавок и расстояние между ними подобрать таким образом, чтобы увеличение длины образующей внутренней поверхности корпуса из-за канавок равнялось разнице тепловых удлинений футеровки, и корпуса, то вставляя гладкую цилиндрическую фторопластовую трубу в корпус и нагревая до рабочей температуры под небольшим внутренним давлением (0.5—1 МПа), можно легко совместить кор-

Хороший эффект дает использование вытеснителей различного типа, выполняемых из недефицитных марок сталей и размещаемых в полости между футеровкой и несущим сосудом, таким образом, чтобы максимально уменьшить свободный объем этой полости, не уменьшая деформационную способность футеровки и ее тепловые расширения.

Бывают ситуации, когда нет необходимости в предохранении всей внутренней поверхности несущего сосуда от контакта с технологической средой, достаточно изолировать часть поверхности, обычно нижнюю зону. В этом случае целесообразно использовать незамкнутую футеровку, отделяющую от рабочего раствора только опасную зону. Такая «частичная футеровка» может быть как контактного, так и плавающего типа. Последний вариант удобен при наличии периферийно расположенных внутренних нагревателей. Тогда футеровка в виде цилиндрического отбортованного стакана устанавливается внутри нагревателей и примыкает к корпусу над ними. Герметизацию открытой футеровки с корпусом осуществить трудно. Частично это удается сделать с помощью упругой торообразной отбортовки. Однако полная герметичность в этих случаях, как правило, и не требуется. Достаточно, чтобы в полость между футеровкой и несущим сосудом не попадала «тяжелая фаза» и не создавалась повышенная концентрация щелочи. Это будет достигнуто и без полной герметизации указанной полости, если перед установкой футеровки ее заполнить расчетным количеством нейтральной среды (дистиллированной воды), а контакт футеровки с корпусом сводит к минимуму массообмен между средами внутри и снаружи футеровки.

Контактные футеровки

Контактные футеровки позволяют максимально использовать полезный рабочий объем несущего сосуда. Для этих футеровок нет проблемы обеспечения баланса давлений. К основным недостаткам этих футеровок можно отнести сложность их монтажа и особенно демонтажа, дополнительные трудности с герметизацией футерованных затворов, неудобство контроля давления и некоторые другие.

Сравнительно просто решается конструирование контактных футеровок из металлов. В этих случаях может использоваться обычный несущий сосуд, в который вставляется коррозионно защитная оболочка, плотно прилегающая к корпусу сосуда, а затворы снабжаются защитными прокладками из футеровочного материала. Удобны для футерования затворы с двухконусным обтюратором. Футеровка выполняется с конической отбортовкой, соответствую-

ного материала для коммуникации и разделителя, а также надежностью герметизации футерованного ввода.

Особенно значительными эти трудности становятся при использовании футеровок из термопластичного материала. Для таких футеровок гораздо более эффективным средством контроля рабочего давления является создание в крышке верхнего затвора заполняемой камеры, отделяемой от технологической среды тонкостенной футеровкой крышки (рис. 216). Последняя в этой ситуации совмещает функции предохранения деталей затвора от коррозии и передачи давления мембраны. Камера перед началом цикла заполняется через манометрическую коммуникацию, и при нагреве сосуда в ней создается давление, которое из-за малой жесткости футеровки крышки будет практически совпадать с давлением в рабочей полости. Давление некоррозионной среды (обычно дистиллированной воды) в камере может быть легко измерено.

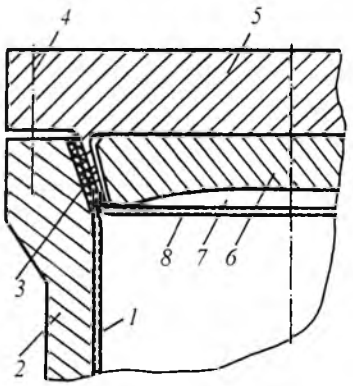


Рис. 216. Самоуплотняющийся футерованный затвор с коническим уплотнением и камерой замера давления:
1 — контактная футеровка корпуса; *2* — несущий сосуд; *3* — стенка камеры; *4* — крепежный элемент; *5* — крышка сосуда; *6* — вкладыш; *7* — камера малого обема для контроля давления; *8* — футеровка крышки.

Камера заполняется частично водой из расчета получения в ней при рабочей температуре давления, близкого к рабочему давлению в рабочей полости. При этом возникает задача обеспечения прочности футеровки крышки, так как даже незначительная ошибка в заливке камеры приводит к существенному изменению гидротермального давления жидкой гомогенизированной среды, заполняющей эту камеру. Эта ошибка является неизбежной и возникает из-за погрешностей в заливке камеры и из-за практической невозможности точного учета влияния различия составов и температур жидких гомогенизированных сред в камере и в реакционной полости на гидротермальное давление в них.

Прочность футеровки крышки под воздействием на нее перепада давлений в камере и реакционной полости можно обеспечивать за счет создания достаточно малой величины объема камеры. Баланс между давлениями в камере и реакционной полости достигается при этом за счет упругих деформаций футеровки крышки под действием перепада давлений. В силу малости объема камеры эта деформация приводит к существенному изменению величины пос-

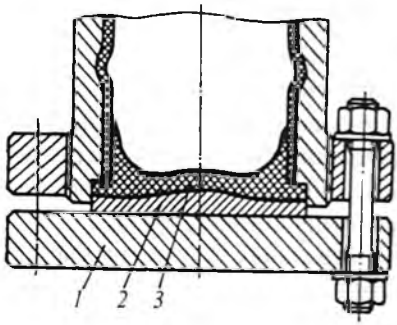


Рис. 215. Самоуплотняющийся пробковый затвор для контактных футеровок из термопластичных материалов.

пуса футеровки, и несущего сосуда по канавкам. При остывании термопластичная футеровка сохранит приобретенную форму.

Дополнительной трудностью, возникающей при создании контактных футеровок, является сильная релаксационная способность некоторых футеровочных материалов, особенно термопластов. Это приводит к падению контактных напряжений в уплотнительных узлах и может вызвать разгерметизацию сосуда в цикле. Чтобы избежать этого, необходимо использовать специальные конструктивные решения.

Одна из удачных конструкций самоуплотняющегося футерованного затвора для термопластического материала приведена на рис. 215. В этой конструкции самоуплотнение достигается за счет радиальных перемещений конического выступа футеровки крышки (поз. *3* рис. 215). Для обеспечения предварительного уплотнения можно использовать выпуклую вставку *2* между крышкой *1* и ее футеровкой. При вдавливании вставки в футеровку происходит поворот конического выступа и прижатие футеровки крышки к футеровке корпуса.

Следует иметь в виду, что футерованные из термопластичного материала затворы теряют контактные уплотнительные напряжения после сброса давления и охлаждения. Поэтому перед каждым циклом их необходимо перебирать и при необходимости реставрировать или менять футеровку крышки. Это не создает значительных дополнительных трудностей для верхнего затворного узла, но весьма неудобно для нижнего, который из-за этого надо вскрывать после каждого цикла. Неудобство это легко устранить в тех случаях, когда есть возможность изготавливать контактные футеровки с приварными или приклеенными днищами. Правда, при этом надо обеспечить полную герметичность сварного шва или клеевого, что не просто.

Общей проблемой контактных футеровок различного типа является контроль давления в рабочей полости. Одним из способов его осуществления является введение в эту полость манометрической коммуникации с разделительной камерой, выполненных из коррозионно стойкого материала. Такой подход встречает при своем осуществлении целый ряд трудностей, связанных с подбором защит-

Это соотношение можно использовать при конструировании затворов предложенного типа, применяя расчетные формулы, определяющие величину максимально возможного (в условиях упругой деформации футеровки) изменения объема камеры ΔV_{max} в зависимости от геометрических размеров и механических свойств футеровки крышки.

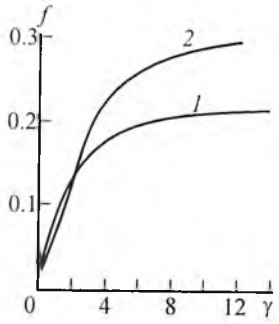


Рис. 217. Графики зависимости коэффициента f от величины параметра γ с учетом (*1*) и без учета (*2*) изменения упруго деформированной поверхности мембраны.

Решение этой задачи может быть получено при допущении о том, что уплотнительная часть футеровки крышки не перемещается и не влияет на напряженно-деформированное состояние остальной ее части, а узел уплотнения является заделкой (защемлением). В предположении малых прогибов пластины имеется точное решение, а для больших прогибов, соизмеримых с толщиной пластины, — приближенное. Так как заранее не ясно, каким прогибам она соответствует, то необходимо рассматривать любые прогибы. Поэтому следует воспользоваться, результатами приближенного исследования изгиба рассматриваемой пластины для больших прогибов.

Можно получить следующее выражение для максимально допустимого изменения объема камеры

$$\Delta V_{max} = \pi r^3 f(\gamma) \sqrt{\frac{[\sigma]}{E}},$$

где r — радиус деформируемой части футеровки крышки; $[\sigma]$, E — допускаемое напряжение и модуль Юнга материала футеровки при рабочей температуре; $\gamma = \sqrt{\frac{[\sigma]}{E}} \frac{r}{h}$ характеризует геометрические размеры и деформационную способность футеровки; h — толщина футеровки; f — некоторая функция.

Функция $f(\gamma)$ является универсальной, т. е. ее вид не зависит от геометрических размеров и механических свойств (футеровки крышки). График функции $f(\gamma)$ приведен на рис. 217. На этом рисунке приведен для сравнения график аналогичной функции, полученной методом Галеркина–Бубнова без учета изменения формы упругой поверхности пластины (кривая *2*). Из сопоставления кривых *1* и *2* видно, что неучет изменения формы поверхности пластины (футеровки) при ее деформации приводит к завышению рас-

леднего, что вызывает изменение давления в камере в сторону его выравнивания с давлением в реакционной полости.

Для правильной и надежной эксплуатации футерованного аппарата с такой камерой необходимо уметь определять допускаемую величину объема камеры, при которой обеспечивается баланс давлений в камере и реакционной полости за счет упругих деформаций футеровки, крышки (в зависимости от возможной ошибки в заливке камеры) в условиях гидротермальной гомогенизированной среды в камере для различных футеровочных материалов.

Для этого прежде всего надо найти соотношение между величиной объема камеры V и величиной максимально возможного (в условиях упругой деформации футеровки) изменения этого объема ΔV_{max}, при котором будет обеспечен вышеуказанный баланс давлений в случае отклонения фактического коэффициента заливки камеры $F_ф$ от теоретически необходимого $F_т$. При этом под теоретическим понимается такой коэффициент заливки камеры, которому соответствует гидротермальное давление гомогенизированной среды, равное давлению в реакционной полости. Характеристикой отклонения фактического коэффициента заливки от теоретического является относительная ошибка в заливке камеры, определяемая, соотношением:

$$\delta = \frac{F_ф - F_т}{F_т}.$$

Для того чтобы ошибка в заливке камеры могла быть скомпенсирована при установлении баланса давлений упругой деформацией футеровки, необходимо выполнение условия: $|V - V_т| \leqslant \Delta V_{max}$, где $V_т$ — теоретический объем камеры, соответствующей теоретическому коэффициенту заливки; V — фактический (начальный) объем камеры. Так как согласно определению коэффициентов заливки:

$$F_ф = \frac{\omega}{V}; \qquad F_т = \frac{\omega}{V_т},$$

где ω — объем жидкой среды в камере, то

$$V \leqslant \frac{\Delta V_{max}}{\delta}.$$

Полученное неравенство определяет допускаемую величину объема камеры в крышке затвора, при которой в условиях возможной ошибки в заливке камеры, не превышающей δ, напряженно-деформированное состояние футеровки крышки, вызванное перепадом давлений из-за этой ошибки, остается в упругой области.

при табличных механических свойствах материалов. Коэффициент γ при построении этих кривых принимался равным 0.2, а допустимое напряжение определялось по пределу текучести при рабочей температуре с коэффициентом запаса $\eta = 1.5$.

Возможная ошибка в заливке зависит от конструкции затвора и материала футеровки крышки. Изготовление последней из термопластичных материалов типа фторопласта–4, обладающих большим тепловым расширением, приводит к возможности возникновения ошибки в заливке камеры в 20–50 %. Для металлических футеровок эта ошибка лежит в пределах 10–30 %. Из кривых на рис. 218 видно, что для обеспечения прочности футеровки при рабочей температуре в случае возникновения ошибки, в заливке камеры объем последней должен составлять для термопластичных футеровок $(0.03–0.3)r^3$, для металлических – $(0.01–0.1)r^3$.

В связи с тем, что основной задачей камеры является замер давления технологической среды, представляется целесообразным оценить возможное отклонение давления в камере от давления в реакционном объеме. Эта оценка может быть выполнена на основе зависимости между параметром γ, характеризующим размеры и механические свойства футеровки крышки, и величиной $\frac{\Delta P_{пр} E}{|\sigma|^2}$, определяющей максимальный перепад давления $\Delta P_{пр}$ (соответствующий работе футеровки крышки в упругой области), который, в свою очередь, характеризует абсолютную ошибку замера давления. Для того, чтобы получить численные значения $\Delta P_{пр}$ для различных футеровочных материалов необходимо оценить целесообразные пределы изменения величины тонкостенности футеровки крышки. Верхний предел этой величины определяется конструктивно, а нижний целесообразно определять из условия $\gamma \geq 2$, т. к. при меньших значениях γ футеровка крышки работает как жесткая (а не гибкая) пластина, что снижает эффективность предлагаемого затвора. Таким образом можно получить, что для термопластичных материалов типа фторопласта $r/h > 10$, а для металлических $r/h > 70$. Тогда максимальная ошибка замера давления в камере составляет для термопластических материалов 2 МПа, а для металлических 10–30 МПа, что вполне достаточно для подавляющего большинства технологических процессов гидротермального выращивания.

Наличие в крышке верхнего затвора камеры, в которой поддерживается давление, близкое к давлению в реакционном объеме, позволяет довольно просто и эффективно решить вопрос обеспечения самоуплотнения, затвора. Для этого камера снабжается специальной полостью, расположенной вблизи уплотнительной поверхности

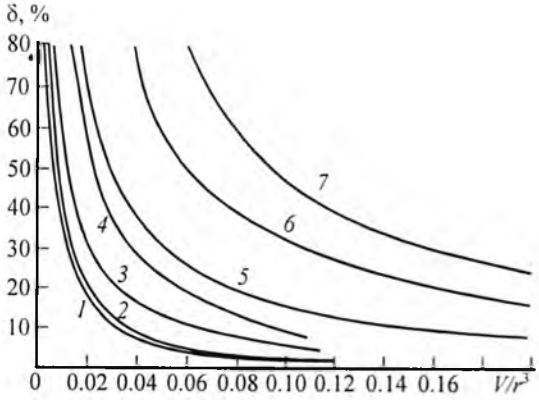


Рис. 218. Графики зависимости допустимой относительной ошибки в заливке камеры от величины ее объема для некоторых футеровочных материалов: *1* — серебро ($h/r = 0.025$); *2* — медь ($h/r = 0.025$); *3* — сталь 1Х17Н2 ($h/r = 0.025$); *4* — сталь ОХ21Н6М2Т ($h/r = 0.025$); *5—7* — фторопласт-4: *5* — $h/r = 0.15$; *6* — 0.025); *7* — 0.01; *h* — толщина футеровки крышки

четной величины максимально возможного изменения объема до 50%. В связи с этим при конструировании рассматриваемых затворов целесообразно использовать кривую *1*. Расчетная формула для определения допускаемой величины объема камеры имеет вид:

$$V \leqslant \frac{\pi r^3}{\sigma} \sqrt{\frac{|\sigma|}{E}}\, f(\gamma).$$

Для определения допускаемого объема камеры из этого соотношения значение $f(\gamma)$ для конкретных геометрических размеров и механических свойств футеровки крышки определяется по кривой *1* на рис. 218. Можно также воспользоваться приближенным аналитическим представлением функции $f(\gamma)$

$$f(\gamma) = 0.23\,(1 - e^{-0.23\gamma}).$$

На рис. 218 приведены удобные для практического использования графики зависимости допускаемой (не приводящей к нарушению прочности футеровки крышки) ошибки δ от безразмерной величины объема камеры $k = V/r^3$ соответственно для фторопластовой и металлических футеровок.

Кривые *5—7* на рис. 218 построены для футеровки из фторопласта–4 при рабочей температуре 200—260°С, которой соответствуют следующие механические свойства: модуль Юнга E= 8000 МПа, допускаемое напряжение $|\sigma| = 200$ МПа (это отвечает коэффициенту запаса прочности $\eta = 1.5$ по пределу псевдотекучести). Кривые *5—7* построены при значениях коэффициента γ, равных 0.1, 0.2, 0.23 соответственно, что отвечает значениям относительной толщины футеровки δ/R, равной 0.15, 0.25, 0.01 соответственно.

Кривые *3* и *4* на рис. 218 построены соответственно для футеровок из коррозионно стойких сталей для температур 300—500°С и

УДК 536.1+536.2

Глава 22
ТЕПЛОТЕХНИКА АППАРАТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Л. М. Штеренлихт

Теплотехнические характеристики аппарата гидротермального синтеза в значительной степени определяют его эффективность. От правильности температурного режима зависят как скорости роста кристаллов, так и их качество (однородность, примеси, трещины и т. п.). В свою очередь, температурные поля в аппарате определяются устройством и размещением нагревательных элементов, внутренней технологической оснасткой, конструкцией теплоизоляции и крепления несущего сосуда. От последних факторов зависит также энергопотребление установки, а значит ее экономичность и себестоимость продукции. Сказанное свидетельствует о важности учета теплотехнических характеристик аппарата гидротермального синтеза как при проектировании, так и при его эксплуатации.

Теплоизоляция и термостатирование

Теплоизоляционные элементы и конструкции, которыми оснащается несущий сосуд, имеют три функции. Во–первых, это ограничение теплоотдачи нагретого несущего сосуда во внешнюю среду до приемлемого уровня. Эта роль теплоизоляции основная, так как по самой сути процесса гидротермального синтеза энергия, необходимая непосредственно для роста кристаллов, незначительна и идет на создание и поддержание массообмена между зонами кристаллизации и растворения. Основная часть подводимой к аппарату энергии необратимо теряется на теплоотдачу в окружающую среду. Поэтому при недостаточно эффективной теплоизоляции непроизводительные потери тепла будут неоправданно большими.

Второй функцией теплоизоляции является повышение тепловой инерционности кристаллизационной установки и тем самым улучшение условий термостатирования реакционной камеры, что очень важно для обеспечения требуемого качества продукции.

В–третьих, с помощью специального устройства теплоизоляции облегчается задача создания и поддержания требуемого температурного перепада между зонами роста и растворения.

В качестве собственно теплоизоляционного материала может использоваться достаточно широкий круг материалов, обычно применяемых в тепло– и атомной энергетике. Рабочий температурный

Таблица 58

Внутренний диаметр футеровки, мм	Максимально допустимое перемещение тонкого края уплотняющего выступа, мм
100	0.5–0.1
120	0.05–0.15
200	0.1–0.2
300	0.15–0.3
400	0.2–0.4

затвора. Эффект самоуплотнения осуществляется за счет упругих деформаций стенок полости под действием рабочего давления в камере, рис. 216.

При использовании термопластичных футеровочных материалов необходимо предусматривать такую форму стенок камеры и уровень мехсвойств их материала, которые бы обеспечивали одновременно прочность под действием рабочего давления в камере и необходимую податливость для самоуплотнения затвора. Для повышения степени уплотнения, затвора целесообразно использовать малые значения угла конического уплотнения. В табл. 58 приведены максимально допустимые перемещения уплотняющего выступа крышки затвора (рис. 216), полученные расчетным путем в предположении малости угла уплотнения и клинообразной формы выступа с соответствием максимальной и минимальной толщин клина 4:1. Такая форма уплотняющего выступа оптимальна.

Кроме рассмотренных в этом и предыдущих параграфах футеровок плавающего и контактного типа возможен гибридный вариант. В этом случае используется плавающий стальной сосуд–вкладыш, снабженный контактной футеровкой. Такой вариант применяют, когда нет возможности создать высоконадежную плавающую тонкостенную футеровку, толстостенную — либо дорого, либо не хватит прочности материала, а для применения контактной нет возможности реконструировать несущий сосуд. Конструирование таких футеровок осуществляется так же, как и контактных, а эксплуатация — как плавающих толстостенных.

Следует иметь в виду, что использование любых типов футерованных аппаратов гидротермального выращивания кристаллов связано с определенными трудностями по созданию и поддержанию технологического температурного перепада между зонами растворения и кристаллизации. Особенно это обстоятельство существенно для плавающих футеровок, вокруг которых устанавливается сложный и не всегда стационарный конвективный тепломассообмен внешней поддерживающей среды. Поэтому иногда бывает необходимо устанавливать дополнительные перегородки и диафрагмы в полости между плавающей футеровкой и несущим сосудом для обеспечения требуемого термоперепада.

гидротермальном синтезе. Однако на практике реализовать эту схему для крупногабаритных сосудов бывает нелегко, и зачастую предпочитают крепить сосуд в зоне нижнего торца корпуса. При этом необходимо особое внимание обратить на сведение к минимуму тепловых потоков по монтажным конструкциям за счет установки специальных теплоизоляционных подкладных элементов, сокращению поверхностей контакта между металлическими элементами и т. п. На рис. 219 приведены диаграммы распределения плотностей тепловых потоков с боковой поверхности промышленного аппарата емкостью 1.5 м^3. Первая диаграмма относится к случаю крепления сосуда в нижней зоне без специальной теплоизоляции монтажных элементов. Вторая — нижнее крепление с дополнительной теплоизоляцией в зоне опоры. Третья — крепление сосуда в верхней зоне.

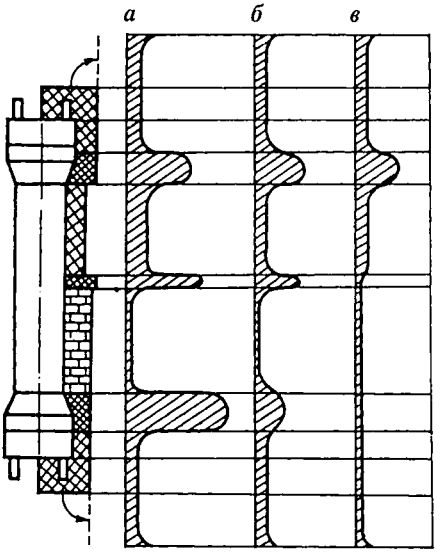


Рис. 219. Диаграммы распределения плотностей тепловых потоков по наружной поверхности теплоизоляции промышленной установки крупногабаритного аппарата синтеза.

Схемы закрепления: *а* — нижняя без дополнительной теплоизоляции крепежных элементов и наружного нагревателя; *б* — нижняя с дополнительной теплоизоляцией крепежных элементов и наружного нагревателя; *в* — верхняя.

В силу специфики затворных узлов аппарата гидротермального синтеза (съемные крышки, большое количество технологических вводов) их теплоизоляцию целесообразно решать в виде съемных полых стаканообразных кожухов с теплоизоляционным заполнением и отверстиями для вводов.

Для облегчения достижения осевого технологического термоперепада теплоизоляция верхней части сосуда должна иметь эффективное (приведенное) термосопротивление, существенно меньшее, чем нижней. В некоторых технологических режимах необходимо менять осевой температурный перепад в процессе технологического цикла. Для таких случаев целесообразно использовать специальную конструкцию теплоизоляции верхней половины сосуда, имеющую специальный воздушный зазор между собственно теплоизоляционным слоем и стенкой корпуса сосуда. Управляя воздушным

диапазон применяемых материалов лежит в пределах 400—600°С и зависит от наличия и типа наружного обогрева. Если наружный обогрев отсутствует, то потребность в демонтаже теплоизоляции цилиндрической части корпуса возникает сравнительно редко (через 6—8 лет), и теплоизоляцию можно выполнять в виде кирпичной кладки из теплоизоляционных кирпичей подходящих марок. Кладка непосредственно прилегает к наружной поверхности корпуса, чтобы исключить теплоотвод конвекцией воздуха в зазорах. Такое устройство теплоизоляции достаточно просто и недорого, обеспечивает высокую ее прочность, долговечность и обладает хорошим уровнем теплозащиты из-за отсутствия каких-либо монтажных теплопроводящих металлоконструкций.

Однако чаще несущие сосуды снабжаются наружными нагревательными устройствами, к которым необходимо иметь периодический доступ для ремонтно-профилактических работ. В этом случае теплоизоляция в зонах размещения нагревателя должна предусматривать удобство демонтажа. Это достигается, например, при изготовлении ее в виде стыкуемых секций, которые снимаются вручную либо механическим путем. Если принята подземная установка сосудов в специальных колодцах (кессонах), то демонтаж теплоизоляции должен быть особенно упрощен из-за сложности применения подъемных механизмов в кессоне. Оптимальным является двух-трехсекционная схема с механической раздвижкой либо разворотом секций. Секции могут иметь разнообразное устройство и использовать в качестве теплоизоляционных элементов минераловатные диатомитовые плиты и маты, короба с набивкой (минеральной, базальтовой, коалиновой и др. ватами) или засыпкой (вермикулит, керамзит и т. п.).

В отдельных случаях, особенно для малогабаритных и высокотемпературных установок, целесообразно использовать теплоизоляционные блоки со встроенными нагревательными элементами (например, фиброталовые модули).

Общим требованием к внешней теплоизоляции является обеспечение на наружной ее поверхности температур, не превышающих 50—70°С в рабочем режиме. Исходя из этого на основе стандартных теплотехнических расчетов определяются конструкция и габариты теплоизоляционных элементов.

Тепловой баланс аппарата гидротермального синтеза существенно зависит от способа его крепления и монтажа. Так, значительные потери тепла (до 20 %) происходят через крепежные и монтажные элементы. С теплотехнической точки зрения предпочтительнее крепление сосуда в его верхней части — это больше соответствует структуре распределения температур в реакционной полости при

ты на основе метода конечных элементов показывают, что максимальные эквивалентные напряжения могут увеличиваться за счет термонапряжений на 5—15 % и более.

Большие термоперепады между деталями затворного узла могут повлиять на его герметичность и их необходимо учитывать при анализе его работы. Шпилечный затвор с двухконусным обтюратором слабо чувствителен к термовоздействиям и хорошо переносит резкие смены температурных режимов (например, при съеме или установке во время цикла затворной теплоизоляции). Пробковые затворы более чувствительны к температурам и плохо переносят перегрев.

Теплотехническое моделирование

Создание технологического температурного режима в сосуде требует выбора оптимальных режимов работы нагревателей и устройства теплоизоляции. Поэтому необходимо тщательное изучение комплексного влияния различных вариантов теплоизоляции и обогрева на тепловой режим сосуда. Осуществить это на практике с помощью натурного экспериментирования, особенно для крупногабаритных промышленных установок, чрезвычайно сложно. Это связано со значительными материальными затратами. Так, например, чтобы получить экспериментальные данные (в объеме, достаточном для последующих численных расчетов) о распределении температур по поверхностям корпуса и затворных деталей на опытном сосуде емкостью 1.5 $м^3$ потребовалось установить около 150 термодатчиков (с общей длиной коммуникационных линий 2000 м) и провести порядка 10 экспериментальных циклов. Естественно, что такой подход неприемлем, когда требуется получить оперативные данные о возможности влияния предполагаемой реконструкции теплотехнической оснастки сосуда на температурный режим в реакционной камере и энергопотребление аппарата. В этом случае наиболее целесообразным является создание для каждого типа промышленных аппаратов математической модели теплового баланса установки на основе использования современной вычислительной техники. Конечно, для указанных целей нет необходимости в разработке громоздких вычислительных схем, основанных на моделировании всего комплекса теплофизических процессов, происходящих в аппарате. Достаточно иметь сравнительно простую модель теплообмена с окружающей средой установки, учитывающую основные теплотехнические зоны. Как правило, целесообразно разбить моделируемую установку на следующие зоны: нижний и верхний затворные узлы, нижняя, верхняя и средняя части корпу-

потоком через этот зазор (от полного его перекрытия до принудительной прокачки воздуха), можно регулировать теплосъем с верхней половины сосуда, влияя тем самым на технологический термоперепад.

Ряд технологических процессов гидротермального выращивания предъявляет повышенные требования к термостабильности установки (максимальные колебания температуры в цикле не более 1—3°С, а скорости термофлуктуаций не выше 0.5°С в сутки и даже меньше). Удовлетворить этим требованиям за счет одной теплоизоляции бывает чрезвычайно трудно, а зачастую и невозможно. Это связано с большой длительностью цикла, в течение которого происходят суточные и сезонные изменения температуры окружающей среды и неизбежным запаздыванием любых управляющих воздействий. Одним из способов преодоления этой трудности является размещение аппаратов в термостатированных камерах, в которых с помощью специальных нагревательных элементов и следящих систем поддерживается постоянная температура воздуха на уровне 100—200°С. Этот метод сложен в реализации, требует значительных финансовых и материальных средств и может быть целесообразен только в тех случаях, когда речь идет о получении специальных дорогостоящих кристаллов с чрезвычайно высокой степенью однородности.

Естественно, что для обеспечения стабильности температурного режима наряду с совершенными теплоизоляционными и термостатирующими устройствами аппарат синтеза должен быть снабжен высококачественной системой стабилизации подаваемой в сосуд энергии и малоинерционными системами управления. Опыт эксплуатации показывает, что стабилизацию питания сосуда эффективней осуществлять непосредственно по подводимой мощности, а не по напряжению (так как в процессе длительного технологического цикла электросопротивления нагревательных элементов несколько меняются).

Хорошая теплоизоляция кроме вышеуказанных целей должна также обеспечивать по возможности более равномерное распределение температур по телу деталей несущего сосуда и между ними. В процессе цикла термоперепады между отдельными деталями и градиенты температурных полей в этих деталях могут быть весьма значительными. На рис. 208 показано характерное распределение температур в деталях крупногабаритного сосуда в рабочем цикле (сосуд имеет нижнюю плохо теплоизолированную схему закрепления). Такая ситуация может приводить к возникновению термонапряжений, ощутимо меняющих картину напряженно-деформированного состояния деталей несущего сосуда. Так, численные расче-

режима. Температуры элементов, соответствующие исходному состоянию установки, по которому идентифицировалась модель, показаны на рисунке внутри соответствующих элементов. Расчетные температуры элементов для измененной установки приведены над выносными линиями. Под ними указаны соответствующие экспериментальные данные. Расчетные и экспериментальные данные соответствуют одинаковым условиям обогрева установки. Из рис. 220 видно, что даже такая упрощенная модель дает удовлетворительную точность расчетов и позволяет оценивать возможные последствия реконструкции промышленной установки синтеза без предварительного натурного экспериментирования. Стремиться к точности расчетных моделей, превышающей 5°С (для абсолютных значений), нецелесообразно из-за очень больших трудностей с экспериментальным определением температур крупногабаритных установок с ошибками меньше чем 2–3°С. К тому же эти модели дают усредненные по элементам температуры. Такая модель позволяет исследовать не только стационарные режимы работы сосудов, но и процессы разогрева и охлаждения, изменение технологических параметров в рабочих циклах, что необходимо для выбора оптимальных режимов работы нагревателей.

На рис. 220 графически представлено расчетное изменение температуры в зонах роста и растворения промышленного сосуда в сравнении с соответствующими измеренными в опытном цикле значениями. Из графика видно, что модель отражает реальный характер динамики температур в сосуде.

Для прочностных расчетов необходимо знать распределение температур по объему отдельных деталей несущего сосуда. В этом случае приходится использовать численные методы решения задач теплопроводности. Такие задачи могут быть решены на базе хорошо разработанного метода конечных элементов (можно использовать и другие вычислительные методы).

Достоверность результатов таких расчетов в основном будет определяться правильностью и точностью задания граничных условий. В качестве граничных условий для задач теплопроводности целесообразно использовать значения температур и тепловых потоков, полученные в результате модельных расчетов по вышеописанной схеме. На рис. 221 показана картина температурного поля во фланцевой части корпуса промышленного сосуда. Там же приведена эпюра кольцевых термонапряжений на внутренней поверхности (данные получены методом конечных элементов в предположении осесимметричности задачи).

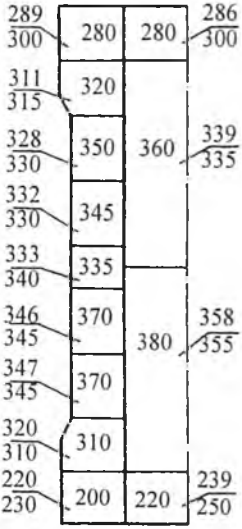


Рис. 220. Модель для расчета теплового баланса аппарата синтеза.

са, зоны крепления сосуда, элементы теплоизоляции. Можно использовать и более детализированные модели, однако увеличение числа зон свыше 20–25 нецелесообразно. Математической основой таких моделей является простое соотношение теплового баланса для каждой зоны в предположении ее изотермичности:

$$\rho_i c_i V_i \frac{dT_i}{d\tau} = \sum \frac{T_s - T_i}{R_{is}} + Q_i ,$$

где i — индекс рассматриваемого элемента; s — индексы всех соседних элементов; T — температура; τ — время; V_i — объем элемента; c_i, ρ_i — усредненные по зоне удельная теплоемкость и плотность; Q_i — суммарная мощность источников тепла в элементе; R_{is} — термическое сопротивление между i–м и s–м элементами.

При этом предполагается, что термические сопротивления учитывают все типы теплопередачи, существенные при гидротермальном синтезе (теплопроводность, конвекция, теплоотдача).

Решение составленной таким образом системы уравнений позволяет получить распределение температур и тепловых потоков в установке в любой момент времени.

Идентификация такой модели (определение всех термосопротивлений) осуществляется по результатам термоизмерений в каком–нибудь технологическом или опытном цикле. Чем обширней объем экспериментальных данных, тем достовернее могут быть определены термосопротивления. При недостаточном объеме данных идентификация модели осуществляется с помощью дополнительного анализа теплообмена в различных зонах установки с использованием при необходимости некоторых допущений (так, в первом приближении можно считать одинаковыми коэффициенты теплоотдачи с внутренней поверхности корпуса на различных его участках и т. п.).

На рис. 220 приведен один из возможных вариантов зональной разбивки для моделирования теплобаланса промышленной установки. Там же показаны результаты численного расчета зональных температур для случая изменения условий теплообмена установки с окружающей средой (улучшение теплоизоляции нижней затворной части и реконструкция нижнего обогрева) для стационарного

Следует также учитывать, что при внутреннем обогреве термонапряжения в корпусе частично компенсируют напряжения от рабочего давления, а при наружном — добавляются к ним, так что допустимое рабочее давление для одного и того же несущего сосуда будет выше при внутреннем обогреве, чем при наружном. Величина разницы в уровнях этих давлений зависит от толстостенности корпуса несущего сосуда и удельной мощности вводимой через единицу длины стенки корпуса. Так, при толстостенности 2 и удельной вводимой мощности 15—20 кВт/м снижение допустимого давления при переходе с внутреннего на наружный обогрев составляет 25—30 %, т. е. весьма значительную величину.

В отечественной практике крупногабаритные промышленные аппараты гидротермального синтеза, как правило, оснащаются внутренним обогревом, хотя в ряде случаев применяется и наружный. Для лабораторных и малогабаритных аппаратов чаще используется наружный обогрев.

Рассмотренные выше способы обогрева относятся к основному обогреву аппарата, который обеспечивает необходимый температурный режим в течение всего технологического цикла. Обычно аппараты гидротермального синтеза, особенно промышленные крупногабаритные, снабжаются также дополнительным обогревом. Если основной обогрев осуществляется преимущественно в нижней части несущего сосуда, чтобы обеспечить требуемый технологический перепад, то дополнительные нагревательные устройства размещаются в верхней половине аппарата. Основной их функцией является создание при необходимости «обратного» термоперепада между зонами реакционной камеры. Кроме того, дополнительный нагрев используется для ускорения разогрева несущего сосуда в начальной стадии технологического цикла. Поскольку в отличие от основного обогрева дополнительный функционирует только на отдельных непродолжительных этапах цикла, целесообразно во всех случаях выполнять его по наружной схеме, чтобы не занимать рабочий объем неработающим оборудованием.

Наконец, бывают технологические ситуации, когда требуется максимально интенсивный разогрев технологической среды, а длительность рабочей части цикла соизмерима с временем разогрева. В этом случае целесообразно использовать внутренний обогрев как в нижней, так и в верхней части реакционной камеры аппарата.

Рассмотренные схемы обогрева несущего сосуда аппарата гидротермального синтеза кристаллов не являются чем-то раз и навсегда заданным для данного аппарата. В процессе эксплуатации тип обогрева может перестраиваться в соответствии с производственной целесообразностью. При этом эффективную помощь в анализе

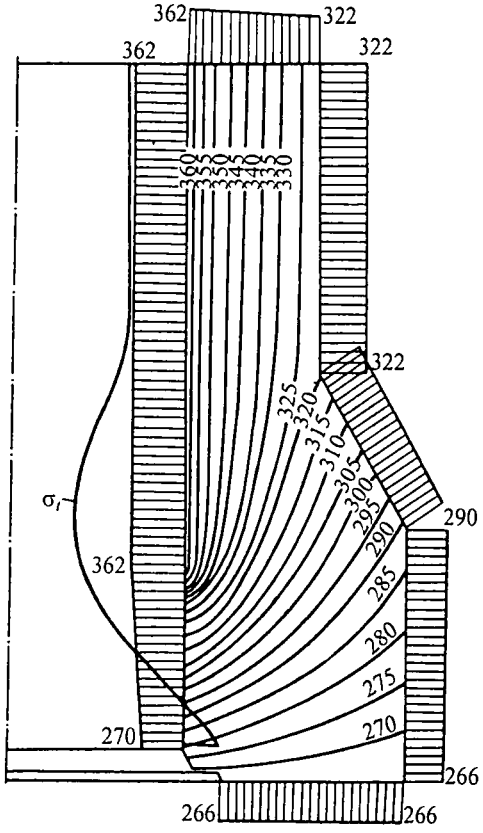


Рис. 221. Распределение температур в корпусе промышленного несущего сосуда и эпюра кольцевых термонапряжений (σ_t) на его внутренней поверхности.
Цифры — температуры, °С.

Обогрев аппарата

Рабочие параметры технологического процесса гидротермального выращивания кристаллов создаются и поддерживаются за счет подводимой к сосуду тепловой энергии. Поэтому от правильно выбранной схемы обогрева сосуда во многом зависят как производительность установки, так и ее эффективность. Как уже отмечалось выше, существует несколько вариантов обогрева несущего сосуда кристаллизационного аппарата: наружный, внутренний и смешанный. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Наружное размещение нагревателей обеспечивает максимальное использование полезного рабочего объема. Такой вид обогрева не накладывает каких-либо жестких ограничений на тип и конструкцию нагревательных устройств. К недостаткам наружного обогрева следует отнести большие по сравнению с внутренним тепловые потери, усложненность устройства теплоизоляции корпуса сосуда и некоторые трудности с обеспечением больших осевых термоградиентов в реакционной полости.

Внутренний способ обогрева несколько уменьшает полезный объем несущего сосуда, но он удобнее с точки зрения создания и управления термоперепадом. При таком обогреве сравнительно просто и более качественно может быть устроена теплоизоляция корпуса.

картину температурного поля в реакционной полости сосуда. Количество секций внутреннего нагревателя может быть различным.

Защитный карман нагревателя обычно изготавливается из труб высокого давления. Для этой цели используются горячекатаные и холоднодеформируемые трубы различных марок стали.

Герметизация защитных карманов нагревателей может осуществляться с помощью уплотнения «сферы по конусу». Расчет усилий осевой вытяжки кармана нагревателя осуществляется исходя из прочностных свойств материала трубы и условия обеспечения необходимых контактных давлений в уплотнении (не менее 500—600 кгс на 1 см длины уплотнительного контактного пояса). Возможны и другие конструктивные решения герметизации внутренних нагревателей. Вытяжкой создается предварительное уплотнение затворного узла нагревателя. При появлении рабочего давления в сосуде контактные давления увеличиваются (примерно в 1.5—2.5 раза) за счет некомпенсируемой площади, находящейся под внутренним давлением и обеспечивают надежную герметизацию затворного узла нагревателя.

При центрально-осевой односекционной схеме внутреннего нагревателя корзины с шихтой располагаются в кольцевом зазоре между карманами нагревателя и корпусом сосуда. При использовании многосекционного внутреннего нагревателя конструкция корзин может быть более сложной, чтобы обеспечить максимальное использование полезного объема нижней части реакционного объема.

Регулирование внутреннего тепломассообмена

Производительность аппаратов гидротермального синтеза и качество получаемой продукции определяют такие важные технологические характеристики установки, как интенсивность тепломасообмена между зонами растворения шихты и роста кристаллов, характер температурного режима в этих зонах. В свою очередь эти характеристики аппарата связаны с конструктивными особенностями несущего сосуда, его теплоизоляцией, а также устройством и размещением внутренней технологической оснастки. Первые факторы влияют непосредственно на температурный режим в реакционной полости аппарата. Требования к характеру температурного режима аппарата зависят от типа технологического процесса. В общем случае желательно иметь по возможности более равномерное распределение температур в каждой из зон. В идеале температурное поле реакционной камеры должно было бы иметь вид двух изометрических областей с температурами растворения и роста соответственно.

и выборе оптимального варианта реконструкции обогрева сосуда может оказать рассмотренное в предыдущем параграфе теплотехническое моделирование. Схема обогрева учитывается в этих моделях введением в соответствующие элементарные зоны соответствующих мощностей объемного тепловыделения.

При реализации любой схемы наружного обогрева следует особое внимание уделить хорошей теплоизоляции нагревательных устройств и в первую очередь исключить или свести к минимуму конвективный воздухообмен в полости между наружной поверхностью корпуса и внутренней поверхностью теплоизоляции, в которой размещаются наружные электронагреватели.

Кроме открытых нагревателей для наружного обогрева могут использоваться разнообразные типы закрытых, в частности, трубчатые или другого профиля теплоэлектронагреватели (ТЭНы) различных марок. Использование серийно выпускаемых ТЭНов дает возможность сравнительно просто решить задачу организации наружной теплоизоляции и устранения воздушной конвекции в зоне обогрева. Секции ТЭНов устанавливаются в непосредственном контакте с наружной поверхностью корпуса в окружном или осевом направлениях, свободное пространство между ними легко заполняется любым подходящим теплоизоляционным материалом.

Осуществление внутреннего обогрева технологически более сложное дело, чем наружного, поскольку внутренние нагреватели должны работать в условиях воздействия высоких температур и давлений. К тому же рабочие растворы гидротермального синтеза всегда электролиты. Последнее обстоятельство делает практически неприемлемым контакт токопроводящей части нагревателя с технологической средой. Наиболее удобным и технологическим решением является установка нагревателей внутрь защитных цилиндрических карманов, способных выдерживать рабочее давление и герметично присоединяемых к нижней крышке. В качестве собственно нагревательных элементов используют обычно трубчатые ТЭНы.

Защитный карман может быть общим для всех ТЭНов, а может использоваться секционная схема, когда имеется несколько групп ТЭНов, каждая в своем защитном кармане. В первом случае нагревательный узел располагается по оси сосуда, во втором секции нагревателя располагаются осесимметрично. Преимуществом первой схемы является минимальное количество технологических вводов через нижнюю крышку, что повышает надежность ее герметичности. В этом случае минимальны потери полезного объема. Вторая схема позволяет более равномерно прогревать зону растворения, а также дает возможность видоизменять в определенных пределах

поля в зонах реакционной камеры аппарата (особенно в зоне роста). Средства для достижения этого, в общем-то, известны — это тщательная и осесимметричная теплоизоляция, равномерный обогрев, технологически совершенные системы стабилизации и управления. Иногда целесообразно термостатирование аппарата.

Важную роль в достижении этой цели играет организация и технический уровень термоизмерений. Выбор типа термодатчика и способа его ввода в реакционную камеру определяется задачей термоизмерения. Если таковой является изучение температурного режима сосуда со всеми его особенностями, то организовать такое термоизмерение весьма непросто, а зачастую и невозможно.

Трудности, возникающие на пути решения этой задачи, связаны с высокими рабочими параметрами процесса, агрессивностью рабочих растворов, большим разбросом периодичности флуктуаций различного происхождения и т. п. По-видимому, одним из наиболее приемлемых подходов в этом случае является использование специальных термозондов на базе термопар малого диаметра, размещаемых в защитных чехлах. В качестве этих чехлов можно использовать трубки высокого давления, герметично вводимые в реакционную полость. Рабочий спай температуры следует приближать к контакту с технологической средой и обеспечивать малую инерционность датчика. В принципе, можно использовать специальные термопары в защитных тонкостенных чехлах из аустенитной стали, заполненных электроизоляционным материалом. Однако во многих важных технологических средах эти чехлы не обладают достаточной стойкостью.

Существуют методики исследований температурного поля в реакционной камере аппарата, основанные на специфическом характере протекания многих технологических процессов гидротермального выращивания. Эта специфика состоит в том, что во всех точках камеры температура возрастает в начальной стадии до своего максимального уровня, соответствующего основной (стационарной) стадии процесса (не учитывая случайных флуктуаций). Поэтому, чтобы изучать температурное поле этой главной части процесса синтеза достаточно знать распределение максимальных температур. Этой цели служат так называемые термофиксаторы, основанные на различных принципах действия, функция которых заключается в фиксации максимальной температуры нагрева. Размещая эти датчики в различных точках реакционной камеры и анализируя по их состоянию после цикла распределение максимальных температур, можно получить достаточно полное представление о картине температурного поля внутри аппарата в цикле. Основным преимуществом такого подхода является возможность обойтись без каких-

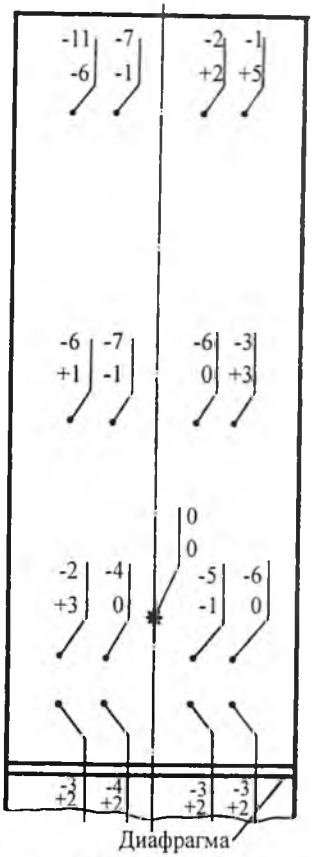


Рис. 222. Температурное поле в реакционной полости аппарата синтеза.
Цифры — температуры, °С.

Практически это неосуществимо, так как для процесса гидротермального выращивания кроме обеспечения необходимых температур (и давления) в зонах необходим определенный массообмен между ними, этот массообмен приводит к «размазыванию» изотермической картины. К тому же теплоотдача аппарата приводит к термоградиентам в различных направлениях. Реальное температурное поле в сосуде носит сложный характер и меняется как по высоте, так и по радиусу, оно нестационарно. Эта нестационарность связана как с внутренней гидродинамикой процесса (турбулентность), так и с колебаниями условий теплообмена (изменение температуры окружающего воздуха, колебания подаваемой мощности). Как внутренние, так и внешние флуктуации неизбежны, однако при обычно используемых скоростях роста кристаллов (а значит, и интенсивности тепломассообмена), хорошей теплоизоляции и надежной стабилизации электропитания эти отклонения от стационарности незначительны и лежат в пределах 2—5°С. Вышесказанное относится к случаю, когда технологический режим номинально стационарен.

Пространственная неравномерность температурного поля связана с внутренним и внешним факторами. К первому следует отнести конвективный тепломассообмен, а вторым являются различия в уровне теплоотдачи различных зон несущего сосуда и специальный характер обогрева. На рис. 222 показана характерная картина неравномерности температурного поля в зоне роста (в одном осевом сечении) промышленного аппарата. Приведенные на рис. 222 численные значения являются отклонениями температур в соответствующих точках от температуры в контрольной точке (помечена «звездочкой»).

Таким образом, перед проектировщиками и эксплуатационниками аппаратуры гидротермального синтеза стоит задача сведения к минимуму нестационарности и неравномерности температурного

модатчики к реакционной камере, а их показания к фактическим температурам технологической среды, тем однозначней и стабильней зависимость между их показаниями и уровнем тепломассообмена в аппарате.

Для малогабаритных лабораторных сосудов с очень небольшим внутренним диаметром (30—50 мм) контроль температурного режима ведут по показаниям термодатчиков, устанавливаемых на поверхности или специальных каналах корпуса несущего сосуда.

В более крупных аппаратах и особенно в промышленных установках используют для термоизмерений в цикле стандартные термодатчики (термопары типа ХА, ХК и др., термометры сопротивления и т. п.), устанавливаемые в толстостенные трубные карманы. Герметизация карманов осуществляется аналогично описанному в предыдущем параграфе способу уплотнения внутренних нагревателей. Тепловая инерционность этих карманов позволяет не вводить в систему управления высокочастотные флуктуации, связанные с турбулентностью движения рабочей среды и некоторые другие, что улучшает термостабильность аппарата.

Следует иметь в виду, что большая инерционность описанного способа термоизмерения и его невысокая точность не являются существенными недостатками только в случае хорошей стабилизации энергопитания и, что очень важно, высокой степени постоянства условий внешнего и внутреннего теплообмена аппарата. При нарушении последнего требования достижения заданного уровня температур по показаниям этих термоизмерительных устройств могут не соответствовать требуемому уровню тепломассообмена в реакционной камере. В этой связи особое внимание надо обращать на качественное выполнение внешних термоизмерительных коммуникаций (учет влияния температуры в цехе, экранирование и т. п.). Следует также учитывать старение первичных термодатчиков (термопары, термометры сопротивлений).

Значительную роль в организации тепломассообмена в аппарате играет разделительная диафрагма (перегородка) между зонами роста и растворения. Главными функциями диафрагмы является фиксирование массообмена на определенном уровне и поддержание термоперепада между зонами. На практике требуемую величину пропускного сечения диафрагмы подбирают эмпирическим путем в процессе отработки опытно-промышленной или промышленной технологии. Для каждого вида технологического процесса и типа аппарата зависимость между температурным режимом и степенью открытости диафрагмы будет иметь свой вид.

Диафрагма может иметь довольно разнообразное конструктивное исполнение. В общем случае это металлическая перегородка,

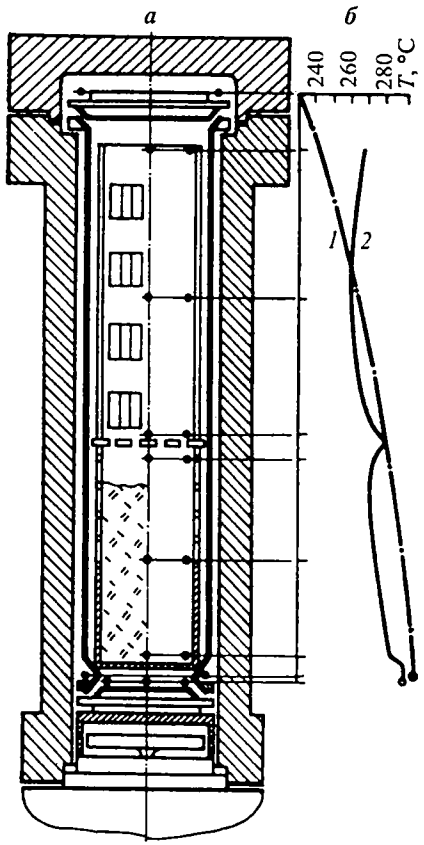


Рис. 223. Эпюры температурного поля в аппарате с плавающей фторопластовой футеровкой:
а — автоклав с плавающей фторопластовой футеровкой; *б* — эпюры температурного поля: *1* — между стенками футеровки и корпуса; *2* — по оси реакционной камеры. Точками обозначены спиральные термофиксаторы.

либо вводов, а недостатком — невозможность изучить динамические эффекты. Особенно полезным этот метод является при изучении температурного поля аппаратов синтеза с различными плавающими футеровками, когда вопрос вводов становится трудно-, а зачастую и неразрешимым. В качестве таких термофиксаторов можно использовать, например, проволочные спирали или холоднодеформированные кольца, меняющие свою конфигурацию в зависимости от температуры нагрева и сохраняющие ее после охлаждения. На рис. 223 приведена картина температурного поля в аппарате с плавающей фторопластовой футеровкой емкостью 100 л, полученная с помощью стальных спиральных термофиксаторов.

Несколько проще обстоит дело с рабочими термоизмерениями в цикле, показания которых являются одними из главных входных данных для системы управления аппаратом. Дело в том, что для каждого вида технологического процесса и типа аппарата можно эмпирическим путем установить диапазон показаний термодатчиков, размещаемых в определенных фиксированных местах, который бы обеспечивал требуемые технологические условия в реакционной камере. При этом для правильного ведения процесса не требуется точное значение фактических температур во многих точках рабочей камеры. Достаточно контролировать показания нескольких постоянных термодатчиков и вести процесс на основе экспериментально установленных требований к этим температурам. Естественно, что чем ближе тер-

В целом, все известные в настоящее время конструкции диафрагмы с дистанционно изменяемой пропускной способностью довольно громоздки, сложны и не получили достаточно широкого распространения. Хотя возможно, что со временем будут разработаны простые и надежные конструкции таких диафрагм. Тогда пропускная способность диафрагмы станет вторым основным (после подаваемых на нагреватели сосуда мощностей) управляемым параметром тепломассообмена при гидротермальном выращивании кристаллов. В принципе это позволит значительно приблизиться к практически недостижимой в настоящее время схеме управления, при которой будет возможно независимо (в определенных пределах) регулировать в процессе цикла температурный режим в зонах и термоперепад между ними. Это, конечно же, расширит технологические возможности оборудования, повысит его производительность и качество получаемой продукции.

имеющая специальные пропускные отверстия. Эти отверстия могут быть расположены равномерно по всей поверхности диска либо в специально отведенных для этого участках. Отверстия могут снабжаться специальными патрубками различной длины, воронками различной конфигурации и т. п. Пропускным отверстием может служить также кольцевой зазор между корпусами диафрагмы и несущего сосуда, имеющий расчетную площадь. Диафрагма может устанавливаться и без такого зазора. Крепление диафрагмы тоже разнообразно. Она может устанавливаться на корзине с шихтой или на внутреннем нагревателе, крепиться к корпусу несущего сосуда или подвешиваться к контейнерам с затравками.

Выбор того или иного конструктивного варианта диафрагмы и способа ее крепления зависит от специфики технологического процесса. На практике это осуществляется эмпирическим путем на основе анализа результатов циклов с различными диафрагмами. Общим требованием к диафрагме является простота и удобство конструкции, постоянство пропускного сечения в цикле, возможность изменения этого сечения в следующем цикле (при необходимости) без существенной ее реконструкции.

Для ряда технологических процессов бывает целесообразно иметь возможность изменения пропускной способности диафрагмы в процессе цикла. Это позволяет в отдельных случаях осуществлять тонкую регулировку температурного перепада между зонами, не меняя условий теплообмена аппарата с внешней средой (и тем самым сохраняя в целом без изменения температурный режим в реакционной камере). Высокие параметры процесса, кристаллизующаяся среда, необходимость точной и надежной регулировки делают эту задачу чрезвычайно трудной. Особенно значительные затруднения возникают при решении вопроса передачи механического движения внутрь реакционной полости. Зарастание передающих узлов спонтанными кристаллами может приводить к изменению силовых характеристик системы передачи перемещения диафрагмы и ограничить величину этого перемещения до уровня, существенно меньшего, чем номинальный. Тем не менее имеются отдельные конструкции таких диафрагм, основанные на различных принципах перемещения их подвижной части (вращение, осевое перемещение, волнообразные качания и т. д.). Во всех таких устройствах изменение степени открытости диафрагмы достигается за счет изменения положения в пространстве либо всей диафрагмы, либо отдельных ее частей, происходящего под воздействием внешнего управляющего органа. Управление такой диафрагмой может быть как ручным, так и автоматическим. В любом случае необходимо контролировать положение диафрагмы либо ее подвижных частей.

угольный обтюратор, а в выточку корпуса — разрезные сухари. Сухари фиксируются, и пробка вытягивается вверх с помощью навертного фланца и отжимных болтов. Для более равномерного распределения контактных усилий устанавливается промежуточное металлическое кольцо между обтюратором и сухарями. Опыт эксплуатации таких затворов показал, что лучшая герметизация достигается в случаях, когда контакт между обтюратором (точнее промежуточным кольцом) и сухарями осуществляется не по горизонтальной плоскости, а по конической поверхности (с углом 5° и вершиной на оси сосуда ниже зоны контакта). В этом случае после установки сухарей они подтягиваются к стенке корпуса вытяжными болтами расчетным усилием и создают начальное контактное давление между обтюратором и корпусом. При вытягивании пробки за счет упругого поворота обтюратора это контактное давление увеличивается и создается необходимое контактное давление в уплотнении «сфера—конус» между пробкой и обтюратором.

Показателем качества предварительного уплотнения затворов является наличие и вид уплотнительного пояска в зоне действия контактных давлений. При сборке и затяжке затворов промышленных большеобъемных сосудов целесообразно постоянно или периодически производить контрольную сборку и затяжку неполным усилием с последующим контролем уплотнительных поясков. Эти пояски должны быть четко видны при визуальном осмотре, иметь одинаковую ширину по всей длине, обязательно быть замкнутыми. О недостаточно хорошем качестве уплотнения свидетельствуют наличие ряда параллельных уплотнительных поясков, пересекающие их риски и неравномерность. В этих случаях производится подгонка деталей узла (шлифовка уплотнительных поверхностей, тонкая корректировка угловых размеров обтюратора).

Беспрокладочные затворы приходится подшлифовывать после каждого цикла с целью удаления оставшихся уплотнительных поясков. Это осуществляется специальными притирами. Использование мягких металлических прокладок позволяет исключить эту операцию, что сокращает время подготовки сосуда к циклу. Однако наличие таких прокладок не всегда допустимо по коррозионным соображениям. Поэтому нижние затворные углы, которые вскрываются очень редко (обычно через несколько десятков циклов), целесообразно закрывать без прокладок, чтобы не лимитировать технологические возможности аппарата и обеспечить длительную герметичность. Верхние затворы вскрываются после каждого цикла, и использование в них прокладок эффективно. В качестве материала прокладов используются различные металлы, преимущественно медь, алюминий, мягкие стали.

УДК 621.772

Глава 23
ЭКСПЛУАТАЦИЯ АППАРАТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Л. М. Штеренлихт, Л. Н. Романов

Правильная эксплуатация установок гидротермального синтеза минералов призвана обеспечить длительную и надежную работу основного технологического оборудования, высокую степень безопасности для обслуживающего персонала, с одной стороны, и высокую производительность аппарата и качество продукции — с другой. Учитывая ранее изложенные общие требования к оборудованию гидротермального синтеза (глава 18), особое внимание при его эксплуатации следует обратить на надежную герметизацию затворных узлов и технологических вводов, контроль параметров процесса, контроль и обследование состояния несущего сосуда. Эксплуатация системы управления, так же как и ее структура, в настоящей книге не затрагиваются.

Герметизация затворных узлов и технологических вводов

Сборка и герметизация затворов несущего сосуда осуществляются на последнем этапе подготовки аппарата к работе после заполнения его рабочим раствором и установки внутренней технологической оснастки.

Порядок сборки затворных узлов несущего сосуда зависит от вида его конструктивного устройства. Если сосуд имеет шпилечный затвор с плоской крышкой и обтюраторным уплотнением (рис. 197), то обычно предварительно на крышку устанавливают обтюратор, который фиксируется в нужном положении специальным прижимным кольцом. Затем крышка в сборе с обтюратором устанавливается на фланец корпуса и проводится затяжка шпилек. При этом особое внимание необходимо обращать на соблюдение требований к точности установки затворных деталей. Использование мягких уплотнительных прокладок между обтюратором и ответными деталями позволяет их несколько снизить. Прокладки необходимо крепить к обтюратору либо к ответным деталям, чтобы исключить возможность их сдвига при сборке массивных деталей затвора (вес крышек больших сосудов синтеза достигает 5—10 т).

Сборка пробкового затвора (рис. 197) начинается с опускания в горловину сосуда пробки и фиксации ее в крайнем нижнем положении. Затем на сферическую часть пробки устанавливается тре-

Один из вариантов такого устройства показан на рис. 224. Основной отличительной особенностью этой конструкции от обычно применяемых болтонатяжных домкратов является вынос гидравлического узла вверх над резьбовым соединением. Это позволяет использовать для передачи усилия сплошной поршень (в обычных устройствах такого рода поршень выполняется в виде кольца вокруг шпильки) и тем самым уменьшить его диаметр и диаметральный габарит всего домкрата в целом, сохранив требуемые усилия вытяжки. Принцип действия устройства довольно прост. После установки домкрата на затягиваемую шпильку (болт) гайка *8*, соединенная шестеренчатой передачей с втулкой *3*, наворачивается с помощью последней на резьбовой хвостовик шпильки *2* до упорного выступа (или упорной муфты) *9* гидравлического цилиндра *5*. При подаче давления масла в гидравлический цилиндр поршень *6*, отжимаясь с помощью траверсы *7* от упорного стакана *11*, вытягивает гидравлический цилиндр, а вместе с ним и шпильку относительно крышки *1* на нужную величину. Фиксация вытянутой шпильки осуществляется крепежной гайкой *10*, заворачиваемой до упора с шайбой *12*, с помощью ручного ключа или механическим способом через специальные окна в упорном стакане.

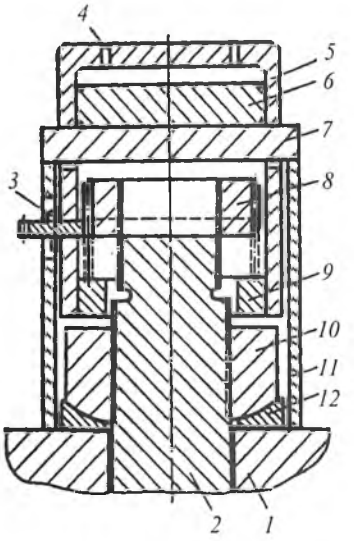


Рис. 224. Устройство для осевой вытяжки крепежных шпилек несущего сосуда:
1 — крышка; *2* — шпилька; *3* — поворотная втулка; *4* — отверстие для подачи масла; *5* — цилиндр гидроузла; *6* — поршень гидроузла; *7* — опорная траверса; *8* — соединительная гайка; *9* — опорная муфта; *10* — крепежная гайка; *11* — упорный стакан; *12* — шайба.

Уменьшенные габариты описанного болтонатяжного устройства позволяют эффективно использовать его для одновременной затяжки шпилечных затворов с практически любым расположением шпилек. Для этого комплект домкратов, соответствующий количеству шпилек, подвешивается на кольцевой траверсе. Гидравлические камеры домкратов последовательно соединяются между собой и подключаются к насосной станции. Вся система опускается подъемным механизмом на собранную крышку сосуда, навинчиваются соединительные гайки, и производится затяжка, усилие которой контролируется по манометру насосной станции.

Усилия затяжки крепежных элементов затворных узлов определяются расчетами на прочность и герметичность (см. гл. 20). Для несущих сосудов с внутренним диаметром свыше 100—200 мм требуемые усилия превышают возможности ручной затяжки, и для закрытия сосудов используются различные приспособления.

Традиционный способ механической затяжки крепежных гаек основан на использовании гаечных ключей с гидравлическим, пневматическим или электрическим приводом. Основным недостатком такого способа являются большие (до 90 %) потери усилия на преодоление трения в резьбе. Практически невозможно таким приемом осуществить одновременную затяжку более одной—двух гаек. Большое контактное трение создает повышенную возможность «закусывания» резьбы и ненужные дополнительные напряжения в резьбовых элементах.

Эффективным методом затяжки резьбовых соединений является осевая вытяжка шпилек. Этот метод получает все более широкое распространение для средне— и крупногабаритных несущих сосудов установок гидротермального синтеза. В качестве технической основы этого метода обычно применяют гидравлические домкраты различной конструкции. Это позволяет максимально механизировать процесс затяжки затворного узла и легко контролировать вытяжное усилие по давлению в гидросистеме.

При осевой вытяжке шпилек может одновременно затягиваться, в принципе, любое количество соединений. Естественно, что наиболее эффективна затяжка всех шпилек. В этом случае будет обеспечено наиболее равномерное распределение усилий между шпильками, предельно сокращено время затяжки и улучшено качество уплотнения за счет исключения поворотов и перекосов крышки относительно корпуса в процессе затяжки. Основной трудностью реализации такого варианта затяжки является сложность с размещением домкратов одновременно на всех шпильках. Высокие рабочие параметры аппаратов гидротермального синтеза и связанные с этим большие усилия предварительного нагружения резьбовых пар (достигающие 100—150 т и более на шпильку) делают необходимым использование вытяжных домкратов с прочными толстостенными корпусами, а сравнительно небольшие диаметральные габариты затворов таких аппаратов и желание равномерно распределить напряжения в деталях затвора приводят к довольно малому расстоянию по окружности между соседними шпильками. Все это создает очень большие трудности с использованием схемы одноэтапной затяжки всех шпилек для аппаратуры синтеза и требует разработки специальных конструкций вытяжных устройств.

сосуда к циклу, поэтому их применение целесообразно в основном для технологических процессов, сопряженных с интенсивной спонтанной кристаллизацией.

Обеспечить герметизацию технологических вводов не менее важно, чем основных затворных узлов. Существуют различные способы осуществить герметичный ввод. Можно использовать приварные патрубки, ввертные штуцера, герметизируемые с помощью сминаемых кольцевых прокладок, установленных на дне резьбового гнезда и ряд других.

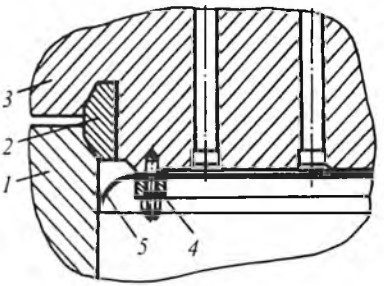


Рис. 225. Затвор несущего сосуда с предохранительной перегородкой:
1 — корпус; *2* — обтюратор; *3* — крышка; *4* — уплотнительное кольцо; *5* — предохранительная перегородка.

Наибольшее распространение в отечественных аппаратах синтеза (особенно промышленных) получили технологические вводы с уплотнением типа «сфера–конус». Эти уплотнения просты и надежны в эксплуатации, легко собираются и демонтируются. Принцип действия такого уплотнения рассмотрен ранее в предыдущих главах. Здесь отметим, что для создания вытяжного усилия в корпусах таких вводов также довольно эффективно может быть использован метод осевой вытяжки.

При затяжке крепежных элементов затвора происходят осевые перемещения крышки (пробки), связанные с упругим деформированием уплотнительных и несущих деталей, а также смипанием контактных поверхностей. Эти перемещения приводят к частичной разгрузке ранее затянутых шпилек (болтов). Для обеспечения равномерного нагружения всех крепежных элементов применяют определенные режимы затяжки. Наиболее быстрым и точным является одновременное нагружение всех шпилек. Если это невозможно осуществить, используют одно– или многообходные режимы и устанавливают усилия затяжки на каждом этапе и для каждой группы шпилек, чтобы после последнего этапа во всех шпильках остались одинаковые напряжения. Теоретически для несущих сосудов с самоуплотняющимися затворами достаточно одного обхода, так как запас прочности шпилек позволяет создавать в них напряжения, многократно превышающие требуемые усилия предварительной затяжки. На практике, как правило, пользуются двух–трехобходными режимами, чтобы обеспечить равномерную затяжку. Количество шпилек (болтов) в каждой одновременно затягиваемой группе может быть любым и зависит от конструкции затвора и

Усилие осевой затяжки должно несколько превышать расчетное из-за явления разгрузки. Коэффициент разгрузки можно оценить расчетным путем, но, как правило, он определяется экспериментально для каждого типа затвора с помощью тензометрического контроля напряжений в крепежных шпильках. Для большинства шпилечных затворов с упругими обтюраторами и ручной подтяжкой крепежных гаек коэффициент разгрузки лежит в пределах 1.15—1.35, что вполне приемлемо, так как осевые усилия в шпильках при рабочих условиях, на которые они рассчитываются, превышают для таких затворов усилия предварительного нагружения в 3—4 раза.

При проектировании или приобретении устройств для предварительной затяжки затворов с упругой обтюрацией необходимо предусмотреть возможность создания ими усилий, значительно превышающих требуемые по расчету. Такие усилия могут понадобиться при вскрытии затворов после цикла, и связано это со следующим обстоятельством, специфичным для гидротермальных аппаратов. В таких затворах, работающих по принципу радиального самоуплотнения, под действием рабочего давления происходит упругая деформация обтюратора, приводящая к увеличению контактных уплотнительных давлений и соответственно осевых усилий в крепежных шпильках. Во время технологического процесса могут зарасти спонтанными кристаллами зазоры между обтюратором и крышкой. Зарастание это бывает таким обильным и прочным, что после исчезновения давления в сосуде при его остывании в конце цикла обтюратор не в состоянии вернуться в исходное состояние и соответственно в шпильках остаются дополнительные напряжения, которые могут значительно превышать начальные. Это затрудняет разборку затвора и заставляет предусматривать чрезмерно большие запасы развиваемых усилий в устройствах для переборки резьбовых пар. Кроме чисто технологических приемов подавления спонтанной кристаллизации избежать такой неприятной ситуации позволяют и некоторые специальные конструктивные решения.

Одним из наиболее простых таких решений является установка специальных предохранительных перегородок, отделяющих обтюраторную зону затвора от кристаллизующейся технологической среды и тем самым препятствующих «зарастанию» зазоров в этой зоне (см. рис. 225). Перегородка по возможности плотно прижимается к корпусу сосуда, чтобы воспрепятствовать попаданию в околозатворную зону рабочего раствора. Перед закрытием крышки эту зону заполняют водой полностью или частично (избыточный объем воды в любом случае перейдет в реакционную камеру). Использование таких перегородок несколько усложняет подготовку

ной полости и в разделительной системе. Для повышения деформационной способности разделительных коробок им часто придают форму гофрированных стаканов (сильфонов). Однако из-за зарастания спонтанными кристаллами наружных гофр сильфоны быстро теряют свою работоспособность и выходят из строя. Более эффективным является применение гладких гибких мембран различной формы. Поскольку в условиях гидротермального синтеза выравнивание давлений жидкостей в реакционной полости и разделительной системе осуществляется за счет изменения объема последней (под воздействием перепада давлений), то конструкция разделительной камеры должна обеспечивать наибольшее изменение ее объема при допустимой деформации мембраны. В общем, можно считать, что чем меньше объем таких камер, тем надежнее они работают в условиях возможных ошибок в заливке манометрических систем. Однако чрезмерно малый объем может привести к полному выдавливанию жидкости из камеры в манометрическую коммуникацию и прекращению передачи рабочего давления на манометр. Чтобы этого не произошло, необходимо следить за состоянием объемов камеры и коммуникации. Его величина не должна быть меньше трех-четырех. Уменьшить свободный объем манометрического трубопровода можно, размещая внутри труб цилиндрические вытеснители либо используя капилляры высокого давления.

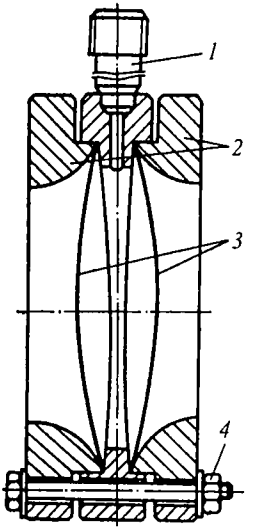


Рис. 226. Двухмембранная камера разделительной манометрической системы:
1 — подсоединительный штуцер; *2* — крышка; *3* — мембрана; *4* — крепежные элементы.

Надежность работы манометрической камеры малого объема зависит и от формы гибкой перегородки, разная ее конфигурация дает разную удельную (на единицу площади поверхности мембраны) величину изменения камеры при допустимой деформации мембраны. Так, сферические мембраны оказываются в этом плане хуже плоских. Наиболее эффективны слабо выпуклые круглые мембраны, работающие в режиме «хлопающих мембран». На рис. 226 приведен один из вариантов разделительной камеры на основе таких мембран. Камера с помощью штуцера присоединяется к манометрическому технологическому вводу. При заливке (обычно дистиллированной водой) разделительной манометрической системы в последней из-за сложности заполнения остается значитель-

технических возможностей затяжки. Однако в любом случае такая группа должна быть осесимметрична.

Контроль параметров

В процессе технологического цикла гидротермального выращивания контролируют в основном температурный режим и давление в реакционной камере, температуры в деталях несущего сосуда и теплоизоляции. При необходимости и наличии технических средств измерения в отдельных случаях контролируют и некоторые другие технологические параметры (средние скорости роста кристаллов, уровень пропускной способности диафрагмы и т. п.).

Ранее были рассмотрены вопросы организации термоизмерений в реакционной полости сосуда. Эти измерения проводятся с целью поддержания температурного режима внутри аппарата на технологически заданном уровне. Кроме этого, необходимо контролировать температуры основных деталей несущего сосуда и радиальный термоперепад по стенке корпуса. Число и расположение точек термоизмерения на несущем сосуде зависят от его габаритов и конструкции. Как минимум необходимо контролировать температуру корпуса в зонах размещения наружных и внутренних нагревателей, где температуры и термоперепады наибольшие.

Давление в сосуде измеряется с помощью манометров избыточного давления. Обычно используют деформационные манометры (с пружинной трубкой Бурдона), хотя в лабораторной практике для контроля больших давлений применяют и другие типы манометров (манганиновые, кварцевые и т. п.). В любом случае необходимо исключить попадание технологической среды непосредственно на манометр. Это связано как с ее кристаллизующей способностью («зарастание» манометрических коммуникаций), так и с химической агрессивностью. К тому же некоторые манометры работают только в условиях контакта с диэлектрической средой. Для достижения этой цели устраивают разделительные манометрические системы. Такая система представляет герметично замкнутую полость, заполненную жидкостью, совместимой с работой манометра, давление в которой совпадает (или почти совпадает) с давлением в реакционной камере сосуда. Манометр подсоединяется к разделительной системе.

Обычно разделительные системы выполняют в виде полых коробок различной формы, размещаемых внутри сосуда и подсоединяемых к технологическому вводу высокого давления. Стенки разделительных коробок выполняют тонкими, чтобы за счет их деформации устанавливался баланс между давлениями в реакцион-

следующий. При пропускании через обмотку электромагнита *4* постоянного тока магнитное поле, действующее через стенку трубы *3* из немагнитной стали, втягивает ферромагнитный стержень *5*. Стержень *5* перемещает железный плунжер *7* индукционного датчика, соединенный с ним вставкой *6* из немагнитного материала, а также тягу *8*, соединенную шарнирно с рычагом *9*. Тяга, действуя на рычаг *9*, проворачивает его и рычаг *11*, закрепленные на оси *10*, до упора рычага *11* в кристалл *12*.

Положение рычага *11* в зависимости от толщины кристалла *12* фиксирует положение плунжера *7* индукционного дифференциального датчика по отношению к индукционной катушке *1*, что соответствует определенной э. д. с. на выходе датчика. Э. д. с. замеряется вторичным прибором, шкала которого отградуирована в миллиметрах. После отключения электрического тока подвижная часть прибора под действием собственного веса устанавливается в нерабочее положение. В случае зависания системы при попадании в полость прибора механических частиц электромагнит *2* возвращает ее в исходное положение. Поочередное включение электромагнитов *4* и *2* способствует перемещению подвижной части в результате периодической очистки трущихся поверхностей от механических частиц, тормозящих перемещение.

Достоинством описанного устройства является возможность полностью исключить его разгерметизацию, так как в нем отсутствуют какие–либо электровводы — вся измерительная часть находится вне трубы высокого давления, а последнюю несложно закрыть с гарантированной герметичностью.

Следует конечно учитывать, что такое устройство дает возможность измерять толщину нароста только контрольного кристалла, которая будет отличаться от аналогичных величин для других кристаллов. Частично это связано с неравномерностью скоростей роста по объему реакционной полости, частично — с влиянием на локальный тепломассообмен стального корпуса устройства. По последней причине также нельзя осуществлять контрольные замеры слишком часто, так как при этом будут сильно изменяться условия на растущей грани кристалла. Тем не менее устройства подобного типа позволяют получить весьма важную информацию, правильно отражающую реальный процесс роста монокристаллов, и тем самым способствовать принятию оптимальных технологических решений.

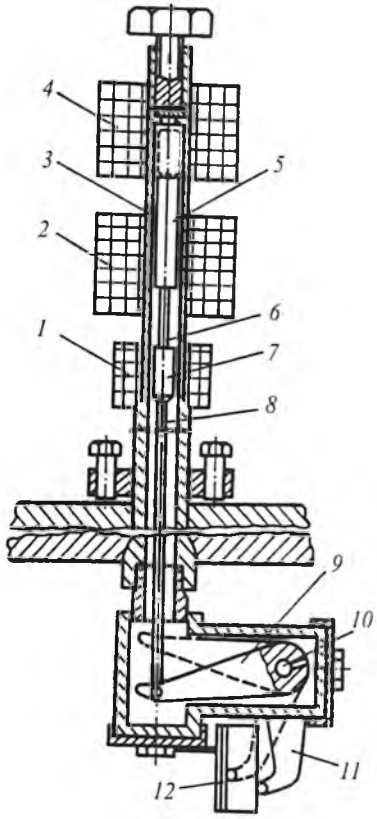


Рис. 227. Устройство контроля нароста кристалла:
1 — индукционная катушка; *2*, *4* — электромагниты; *3* — труба высокого давления; *5* — стержень; *6* — вставка; *7* — плунжер; *8* — тяга; *9*, *11* — рычаги; *10* — ось; *12* — кристалл.

ное количество воздуха. Это приводит к недостаточности фактического заполнения разделительной системы и работе мембраны на «продавливание». Поэтому они устанавливаются выпуклостью наружу, чтобы работать в режиме схлопывания. Если можно обеспечить заливку разделительной системы, близкую 100%, то мембраны целесообразно устанавливать выпуклостями внутрь. Такие разделительные камеры отличаются простотой изготовления, удобны и надежны в работе. Возможны и другие конструктивные решения. Учитывая большую длительность технологического цикла выращивания и высокие требования к стабильности рабочих параметров, на промышленные установки синтеза устанавливается несколько манометров, причем хотя бы часть из них должна иметь различные разделительные системы.

Для успешного ведения технологического процесса бывает важно знать фактическую скорость роста монокристаллов. В настоящее время отсутствуют технические средства, позволяющие контролировать мгновенную скорость роста кристаллов. Однако среднюю скорость роста можно определять по величине нароспего слоя (особенно в случаях преимущественно одноосного роста затравок). Измерять величину нароста проще и для этого есть специальные устройства, успешно применяемые на практике.

Одно из устройств такого назначения изображено на рис. 227. Устройство устанавливается в верхней крышке несущего сосуда в одно из технологических отверстий и герметично уплотняется обычным способом. В нижней части устройства крепится контрольная затравка *12*, которая таким образом находится в зоне роста реакционной камеры аппарата. Принцип действия устройства

отключение всех видов обогрева сосуда при повышении рабочего давления сверх установленной величины на 5—7%. Система блокировки обогрева по давлению позволяет обеспечить надежную и безопасную эксплуатацию аппаратов синтеза без установки предохранительных механических устройств.

Кроме указанной блокировочной системы аппарат синтеза снабжается аналогичной системой блокировки по температуре. Эта система отключает обогрев сосуда в случае превышения допустимого уровня температуры в самой горячей точке несущего сосуда (либо максимального термоперепада по стенке).

Для повышения надежности работы блокировочных систем необходимо предусматривать определенное дублирование датчиков давления и температуры на входе этих систем. Так, для промышленных аппаратов целесообразно иметь не менее трех преобразователей давления в электрические сигналы. Кроме того, на отдельном технологическом вводе устанавливается показывающий манометр для дополнительного независимого контроля давления. Термодатчики целесообразно дублировать, располагая их через 180° по окружности сосуда.

Как уже отмечалось, для процесса гидротермального выращивания совершенно недопустима какая-либо утечка рабочего раствора. Поэтому, учитывая большую длительность циклов синтеза и значительное количество манометрических устройств, целесообразно на выходе каждой манометрической коммуникации устанавливать запорный клапан. Такой клапан не должен препятствовать передаче давления на манометр в статических условиях, но при выходе последнего из строя и начале истечения жидкости через клапан он запирается. Установка запорных клапанов позволяет предотвратить неустранимое нарушение технологического режима при выходе из строя манометрических устройств и произвести их замену, не меняя рабочих параметров цикла.

Важным аспектом обеспечения безопасной и надежной эксплуатации аппаратов гидротермального синтеза является организация постоянного контроля за исправным состоянием несущего сосуда. Этот контроль предусматривает периодические проверки и освидетельствования сосуда, как техническим персоналом организации, так и представителями органов надзора. Периодическое освидетельствование сосуда включает тщательный осмотр всех его деталей (особенно внутренней поверхности корпуса и деталей затвора), а также проведение через каждые 8 лет гидравлического испытания. Эти виды контроля являются общими для всех сосудов давления и подробно регламентируются Правилами Госгортехнадзора.

Безопасная организация работ

При эксплуатации аппаратов гидротермального синтеза, учитывая их высокие рабочие параметры, особое внимание приходится обращать на обеспечение безопасной организации работ.

Как устройства высокого давления, несущие сосуды этих параметров попадают под действие всех многочисленных требований, предъявляемых общероссийскими правилами и нормами для таких объектов. Прежде всего, необходимо правильно организовать размещение сосудов и систем управления. В соответствии с существующим порядком, цеха и участки гидротермального синтеза, где установлено основное технологическое оборудование, должны быть отделены от других производственных и служебных помещений. Это требование приводит к необходимости размещать участки управления на достаточно большом удалении от аппаратов. Для этого непосредственно около аппарата осуществляется преобразование показаний всех первичных датчиков в электрические сигналы, и по коммуникационным линиям они передаются на контрольно–управляющую систему. Там эти данные анализируются, и по ним принимаются (вручную иди автоматически) соответствующие решения. Поэтому собственно участки синтеза внешне выглядят безлюдными (из–за большой длительности циклов межцикловая обработка сосудов осуществляется довольно редко).

В соответствии с общими требованиями государственных органов надзора за безопасной эксплуатацией объектов высокого давления несущие сосуды крупных гидротермальных аппаратов должны быть снабжены предохранительными клапанами или разрывными пластинами, срабатывающими при превышении давления внутри сосуда на 10% свыше установленного. Однако установка таких устройств весьма нежелательна в технологическом плане, а надежная работа – затруднительна в техническом отношении. Это связано с неизбежным стравливанием рабочей среды через предохранительные устройства. Поэтому после срабатывания этих устройств уже невозможно будет вернуться к номинальному технологическому режиму и тем самым обеспечить получение необходимой продукции.

Чтобы избежать этой трудности, учитывая, что единственным источником роста давления в несущем сосуде является повышение рабочей температуры (причем только за счет обогрева), аппараты гидротермального синтеза снабжаются системами блокировки обогрева по давлению. Системы эти могут быть выполненными на различной элементной основе, иметь разные структурные и функциональные схемы, но общим для всех них является гарантированное

металлографического наблюдения). Перед проведением ПД и МПД на внутренней поверхности также удаляется акмитовый налет. В связи с последним обстоятельством (учитывая определенную защитную роль этого налета) следует после проведения контроля состояния металла сосуда произвести реставрацию акмитовой пленки в специальном технологическом цикле, если планируется использование аппарата в техпроцессах, не сопровождающихся ее образованием.

Учитывая довольно значительную сложность организации и проведения контроля состояния металла несущих сосудов (особенно промышленных аппаратов из–за нежелательных простоев оборудования), целесообразно параллельно использовать контроль на специальных напряженных образцах из материала сосуда, завешиваемых во все технологические циклы аппарата. Их установка позволяет существенно увеличить период между контрольными обследованиями сосуда.

В отдельных случаях бывает необходимо оценить изменение механических свойств материала сосуда в процессе эксплуатации. В настоящее время имеются нормализованные методики определения прочностных показателей безобразцовым методом, дающим неплохую точность для обычно применяемых в аппаратах синтеза сталей. Для определения пластических, вязкостных показателей и мехсвойств при рабочей температуре приходится брать пробы. Места отбора проб выбираются, исходя из конструктивного устройства несущего сосуда, на основе прочностного расчета возможного ослабления сосуда.

Кроме контроля состояния металла несущего сосуда при обследованиях изучается также изменение его геометрических размеров. Особенно существенно это в случаях работы материала сосуда в условиях высокотемпературной ползучести, когда критерием потери работоспособности автоклава может являться превышение допустимого уровня деформации его корпуса. Контроль ползучести осуществляется специальным мерительным инструментом в заранее установленных точках.

Периодичность обследования аппаратов гидротермального синтеза зависит от их типа и условий эксплуатации. Обычно она составляет 10^4—$5 \cdot 10^4$ ч. Целесообразно совмещать такие обследования с проведением капитального ремонта оборудования.

Более специфичным для оборудования гидротермального синтеза является контроль за состоянием металла. Этот контроль также носит периодический характер и имеет цель выявить возникшее в условиях протекания гидротермальных технологических процессов изменение в состоянии металла основных деталей несущего сосуда. Факторами влияния этих процессов на металл сосуда являются коррозионное воздействие, высокие давления и температуры, временная выдержка.

Все эти факторы могут приводить к образованию микро- и макроповреждений в материале сосуда. Учитывая это обстоятельство, контроль состояния материала должен предусматривать как металлографический анализ микроструктуры металла, так и дефектоскопический контроль.

Металлографический контроль целесообразно производить в одних и тех же контрольных зонах на деталях сосуда, прежде всего на внутренней поверхности корпуса, наиболее подверженной повреждениям в эксплуатации. Постоянство зон контроля позволяет прослеживать изменение состояния металла с течением времени. Металлографический контроль выявляет возникновение усталостных и коррозионных микротрещин и других микроповреждений. Методика такого контроля может быть различной. Если контролю подвергается крупногабаритный сосуд, то металлографию можно проводить непосредственно на объекте с помощью переносных микроскопов, устанавливаемых на месте контроля специальными крепежными устройствами. Если размеры сосуда не позволяют изучить микроструктуру его металла на месте, целесообразно брать сколы с внутренней поверхности. Эффективно также проведение металлографического контроля методом реплик. При взятии сколов необходимо произвести последующее заглаживание зоны выборки металла, чтобы исключить концентраторы напряжений. При проведении металлографии на внутренней поверхности необходимо предварительно устранить акмитовый налет (в тех случаях, когда он образуется). Делать это надо осторожно, чтобы не повредить поверхностный слой металла. Удаление акмитового налета осуществляется шлифованием и полированием.

Дефектоскопический контроль позволяет выявить микродефекты. Наиболее простыми и хорошо отработанными видами такого контроля применительно к аппаратуре синтеза являются поверхностная цветная (ПД) и магнитно-порошковая дефектоскопия (МПД) и объемный ультразвуковой контроль (УЗК). Поверхностной дефектоскопии подвергаются уплотнительные поверхности затворных узлов и контрольные участки внутренней поверхности корпуса (обычно в пределах этих участков выбирают и зоны для

16. *Цинобер Л. И., Хаджи В. Е., Гордиенко Л. А., Самойлович М. И.* Природа дефектов в синтетическом кварце // Сб. «Рост кристаллов». Изд. АН СССР. 1965. Т. 6. С. 22—26.
17. *Хаджи В. Е.* Образование дислокации в процессе роста кристаллов кварца. Минералогический сборник Львовского госуниверситета. 1966. Вып. 3. № 20. С. 418—423.
18. *Lang A. R.* // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 11.
19. *Lang A. R., Miuscov V. F.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 2477.
20. *Гордиенко Л. А., Миусков В. Ф., Хаджи В. Е., Цинобер Л. И.* О выращивании крупных бездислокационных кристаллов кварца гидротермальным методом // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 3. С. 539—541.
21. *Хаджи В. Е.* Дефекты роста синтетического кварца // Дисс... канд. геол.-мин. наук. ВНИИСИМС, 1968.
22. *Цинобер Л. И.* // Кристаллография. 1962. Т. 7. Вып. 1. С. 138—139.
23. *Цинобер Л. И., Самойлович М. И., Хаджи В. Е., Лелекова М. В.* Зависимость аномального плеохроизма от температуры кристаллизации кварца // ДАН СССР. 1967. Т. 176. № 3. С. 676—678.
24. *Балакирев В. Г., Киевленко Е. Я., Никольская Л. В. и др.* // Сб. «Минералогия и кристаллофизика ювелирных разновидностей кремнезема». М.: Недра, 1979. 147 с.
25. *Цинобер Л. И., Самойлович М. И., Гордиенко Л. А.* Некоторые особенности дымчатой окраски в кристаллах кварца с примесью алюминия и германия // Кристаллография. 1965. Т. 10. Вып. 6. С. 879—883.
26. *Лушников В. Г., Хаджи В. Е.* Электролиз синтетического кварца с неструктурной примесью // ДАН СССР. 1967. Т. 172. Вып. 2. С. 1972—1974.
27. *Штернберг А. А., Гордиенко Л. А., Цинобер Л. И.* Декорирование дефектов кварца и повышение его радиационной устойчивости // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 5. С. 845—851.
28. *Lafon M. F.* Evaluation du role des principaux parametres gouvernant la cristallogenese du quartz–sur la densite de defauts physiques et chimiques au sein de cristaux de synthese // Дисс... по специальности химия твердых тел — материаловедение. Бордо: Университет, 1996. 208 p.
29. *Walker A. C., Buehler E.* // Industr. Engng. Chem. 1954. V. 46. P. 1670.
30. *Сойер Ч. Б.* Получение искусственных кристаллов кварца // Патент США № 3013867. XII. 1961.
31. *Laudise R. A., Nilsen I. W.* Hydrothermal cristal growth. Solid state physics. V. 12. New York: Press. Inc. 1961.
32. *Лодиз Р. А., Паркер Р.* Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
33. *Taki S.* Improvement of growth process and characterization of quartz Crystals // Prog. Crystal Growth and Charact. 1991. V. 23. P. 313—339.
34. *Iwasaki F.* // Journ. Crystal Growth. 1977. V. 39. P. 291.

Список литературы

1. *Чирвинский П. Н.* Искусственное получение минералов в XIX столетии. Киев: типография Императорского Университета св. Владимира, 1903—1906. 638 с.
2. *Spezia G.* // Acad. Sci. Torino Atti. 1905. V. 40. P. 254.
3. *Nacken R.* Hydrothermale Mineralsynthese zur Zuchtung von Quarzkristallen // Chem. Ztg. 1950. V. 74. P. 745—749.
4. *Шефталь Н. Н.* Первые советские опыты выращивания кварца. М.: изд–во АН СССР, 1955.
5. *Бутузов В. П., Брятов Л. В.* Исследование фазовых равновесий части системы H_2O—SiO_2—Na_2CO_3 при высоких температурах и давлениях // Кристаллография. 1957. Т. 2. Вып. 5.
6. *Икорникова Н. Ю., Бутузов В. П.* Рельеф граней кристаллов искусственного кварца в начальный период роста // Тр. Ин–та кристаллографии АН СССР, 1955. Вып. 11.
7. *Brown C. S., Kell R. C., Thomas L. A. et al.* The growth and properties of large crystals of synthetic quartz // Mineralog. Mag. 1952. V. 29. P. 858—874.
8. *Таттл О. Ф., Фридман И. И.* Несмесимость жидкостей в системе H_2O—SiO_2—Na_2O // В кн. «Вопросы физико–химии в минералогии и петрографии». М., 1950. С. 9—22.
9. *Сафронов Г. М., Хаджи В. Е.* О внутреннем строении искусственных кристаллов кварца // Тр. ВНИИП. 1958. Т. 2. Вып. 1. С. 127—138.
10. *Хаджи В. Е., Сафронов Г. М.* Включения раствора на границе затравки с наросшими слоями в искусственных кристаллах кварца // Тр. ВНИИП. 1958. Т. 2. Вып. 2. С. 109—112.
11. *Хаджи В. Е.* Исследование закономерностей распределения неструктурной примеси в синтетическом кварце // 1962. Тр. ВНИИСИМС. Т. 6. С. 31—46.
12. *Chernov A. A., Khadzhi V. E.* Trapping of colloidal inclusions in the growth of quartz crystals // Journ. Crystal Growth. 1968. V. 34. P. 641—646.
13. *Штеренлихт Л. М., Хаджи В. Е.* К вопросу создания укрупненной футерованной аппаратуры. Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 145—151.
14. *Balitsky V. S.* // Journ. Crystal Growth. 1981. V. 52. P. 837.
15. *Лютин В. И., Дронов В. В., Бородин В. Л., Хаджи В. Е.* Опыт эксплуатации установок высокого давления из титановых сплавов при гидротермальном синтезе кальцита. Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 152—154.

51. *Кузнецов В. А., Чернов А. А.* Кинетика гидротермальной кристаллизации кварца в различных растворах и гипотеза адсорбционной пленки // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 5. С. 879—883.
52. *Klipov V. A., Shamov N. N.* Influence of convective flows of the growth of synthetic quartz crystals // 45th Ann. Symp. Freq. Control. 1991. USA. Los–Angeles.
53. *Щербань И. П.* К вопросу о некоторых возможных формах переноса кремния в водных растворах и об условиях образования кремнезема // ДАН СССР. 1967. Т. 177. № 5. С. 1200—1203.
54. *Айлер Р. К.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., 1958. 288 с.
55. *Ганеев И. Г.* О механизме растворения и формах миграции кремнезема в щелочных гидротермальных растворах // Геохимия. 1968. № 6. С. 727—729.
56. *Румянцев В. Н.* Строение кристаллообразующей среды и гидротермальный рост кварца в водных растворах NaOH // Труды IV Международной конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 16—38.
57. *Хаджи В. Е., Хаджи И. П.* Электронномикроскопическое исследование синтетического кварца с неструктурной примесью // ДАН СССР. 1967. Т. 172. Вып. 6. С. 1321—1322.
58. *Цинобер Л. И., Хаджи В. Е.* О природе примесной воды в кристаллах синтетического кварца // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 5. С. 1107—1108.
59. *Ballman A. A., Laudise R. A., Rudd D. W.* // Appl. Phys. Letters. 1966. V. 8. P. 53.
60. *Хитаров Н. И.* Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях // Геохимия. 1957. № 6. С. 481—493.
61. *Kennedy G. S.* A portion of the system silica—water // Econ. Geol. 1950. V. 45. № 7. P. 629—653.
62. *Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде (справочник). Л.: Химия, 1972. 243 с.
63. *Barns R. L., Freeland P. E., Kolb E. D. et al.* Dislocation–free and low–dislocation quartz prepared by hydrothermal crystallization // J. of Cryst. Growth. 1978. V. 43. P. 676—686.
64. *Kennedy G. S.* Pressure—volume—tempereture relation in water at elevated temperatures and pressure // Amer. G. Sci. 1950. V. 248. P. 540—564.
65. *Вукалович М. П.* Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.: Машгиз, 1958. 245 с.
66. *Самойлович Л. А.* Зависимость между давлением и плотностью водно–солевых растворов // Труды ВНИИСИМС. М., 1969. С. 47.

35. *Nosaka M., Sadao T.* Hydrothermal growth of amethyst and citrine in NaCl and KCl solutions. 1983. V. 64. P. 572—576.
36. *Iwasaki F., Iwasaki H., Suzuki C. K.* Al impurity purification in quartz grown by the hydrothermal method // Japanese Journ. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. 68—72.
37. *Nosaka M., Taki S. Nagai K., Asahara J.* Synthetic quartz crystals grown in NaCl, KCl solutions and pure water, and their low temperature infrared absorption // Proc. 35th Ann. Freq Control Symposium. 1981. USA. NJ. Ft. Monmount.
38. Nosaka M., Miyata T., Taki S. Observations of striations on hydrothermally grown prism faces of quartz // Journ. Cryst. growth. 1986. V. 75. P. 473—480.
39. *Хаджи В. Е., Цинобер Л. И., Штеренлихт Л. М. и др.* Синтез минералов. Т. 1. М.: Недра, 1987. 487 с.
40. Балицкий В. С., Ивасаки Х., Ивасаки Ф. и др. Экспериментальное и компьютерное моделирование морфологии кристаллов кварца в связи с условиями их роста // Материалы II Уральского кристаллографического совещания. Сыктывкар, 1998. С. 43.
41. *Maucher W.* // Z. Kristallogr. 1902. V. 36. P. 40.
42. *O'Donoxy M.* Кварц. М.: Мир, 1990. 135 с.
43. *Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г., Штернберг А. А.* О зеленой и бурой окраске кристаллов искусственного кварца // Сб. «Рост кристаллов». Т. 2. М.: Изд. АН СССР, 1959. С. 61—67.
44. *Балицкий В. С., Махина И. Б., Марьин А. А., Дороговин Б. А.* Выращивание и структурно–морфологические характеристики двуокрашенного аметист–цитринового кварца // Материалы II Уральского кристаллографического совещания. Сыктывкар, 1998. С. 86—87.
45. Леммлейн Г. Г. Искажения облика кристаллов кварца, обусловленные их положением во время роста // ДАН СССР. 1941. Т. 33. № 6. С. 415—418.
46. *Леммлейн Г. Г.* Секториальное строение кристалла. М.—Л.: Изд. АН СССР, 1948. С. 39.
47. *Леммлейн Г. Г.* Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 217 с.
48. *Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель Р.* Система минералогии. Т. 3. Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966. С. 430.
49. Махина И. Б. Марьин А. А., Хаджи В. Е. Синтез кристаллов розового и авантюринового кварца // Разведка и охрана недр. 1992. № 9. С. 10—11.
50. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Хаджи В. Е., Лелекова М. В.* Определение энергии активации образования центров дымчатой окраски в синтетическом кварце с примесью алюминия // Кристаллография. 1968. Т. 13. Вып. 5. С. 850—853.

86. *Цинобер Л. И.* О спиральном строении акцессорий на поверхности (0001) кристаллов искусственного кварца // Труды ИК АН СССР. 1956. Т. 1. Вып. 5.
87. *Nielsen J. W., Foster F. J.* Unusual etch pits in quartz crystals // Am. Miner. 1960. V. 45. № 3—4.
88. *Цинзерлинг Е. В., Миронова З. А.* // Кристаллография. 1963. Т. 8. Вып. 1. С. 117.
89. *Christie J. M., Griggs D. T., Cartop N. J.* // Journ. Geologi. 1964. V. 72. № 6. P. 734.
90. *Maclaren A. C., Retechford J. A. Griggs D. T., Christie J. M.* // Phys. Status Solidi. 1967. V. 19. № 2. P. 631.
91. *Миусков В. Ф., Цинобер Л. И., Гордиенко Л. А.* Деформационные дислокации в кристаллах природного кварца // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 2. С. 339—343.
92. *Iwasaki F.* // Journ. of Cryst. Growth. 1977. V. 39. P. 291.
93. *Mikawa Y., Hatanaka M., Banno Y.* Helical etch channels in synthetic quartz cristals // Proceed of the 1998 IEEC International Freq. Contr. Symp. USA. California. P. 801—805.
94. *Balitsky V. S.* Synthetic amethyst: It's history, methods of growing, morfology and peculiar features // Zeit Deutsh Gem. Ges. 1980. Ig. 29. V. 29. № 1/2. P. 5—16.
95. *Nassau K.* Artificially induced color in amethyst–citrine quartz // Gems and Gemology. 1981. V. 17. P. 37—39.
96. *Hehar W. C.* The discovery of golden amethyst // Lapidary Journ. 1980. V. 34. P. 582—583.
97. *Vergas G., Vergas M.* A new quartz gem material // Lapidary Journal. 1980. V. 34. P. 1504—1506.
98. *Koivula J. I.* Citrine–amethyst quartz // Gems and Gemology. 1980. V. 16. P. 290—293.
99. *Vasconcelos P., Wenk H. P., Rossman G. R.* The Anohi ametrine mine, Bolivia // Gems and Gemology. 1994. V. 30. 1994. P. 4—23.
100. *Rossman G. R.* The colored varieties of silica // Reviews in Mineralogy. 1994. V. 29. P. 433—468.
101. *Balitsky V. S., Balitskaya O. V.* The amethyst–citrine dichromatism in quartz and its origin // Phys. Chem. Miner. 1986. V. 13. P. 415—421.
102. *Lehmann G.* On the color centers of iron in amethyst and synthetic quartz: a discussion // American Mineralogist. 1975. V. 60. P. 335—337.
103. *Заитов М. Н., Зарипов М. Н., Самойлович М. И.* Спектр ЭПР Fe^{3+} в облученном кварце // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 1090—1093.
104. *Brown C. S., Thomas L. A.* Response of synthetic quartz to X–ray irradiation // Nature. 1952. V. 169.
105. *Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А.* Некоторые особенности геохимических условий образования аметистов // Труды

67. *Труфанов Д. Г.* Коррозионная стойкость нержавеющих сталей, сплавов и чистых металлов. Справочник. М.: Металлургия, 1990.

68. *Доладугина В. С.* Приборы и методы исследования однородности кварца // В кн. «Рост кристаллов». Т. 3. 1961. С. 481.

69. *Цинобер Л. И. Ченцова Л. Г.* Синтетический кварц с аметистовой окраской // Кристаллография. 1959. Т. 4. Вып. 4. С. 633—635.

70. *Лушников В. Г., Хаджи В. Е.* Гидротермальный синтез кристаллов кварца синего цвета // Труды ВНИИП. 1961. Т. 5. С. 87—90.

71. *Меланхолин Н. М., Гусева И. Н.* // Кристаллография. 1963. Т. 8. Вып. 4. С. 88.

72. *Абаев М. И., Гусева И. Н., Хаджи В. Е.* Температурная зависимость рассеяния света в искусственном кварце // ФТТ. 1971. Т. 13. С. 2127—2129.

73. *Лукина М. М., Лелекова М. В., Хаджи В. Е.* Влияние лития на скорости роста цинкита и кварца в гидротермальных условиях // Кристаллография. 1970. Т. 15. Вып. 3. С. 607—608.

74. *Леммлейн Г. Г.* Распределение окраски в кристаллах кварца // Труды ИК АН СССР. 1951. Вып. 6. С. 255—268.

75. *Гордиенко Л. А., Лушников В. Г., Самойлович М. И. и др.* Синтез окрашенного кварца // В сб. «Рост кристаллов». Т. 7. Ч. 2. М.: Наука, 1967. С. 338—343.

76. *Hulton D. B.* // Phys. Let. 1964. V. 12. P. 310.

77. *Barry T. J., Macnamara P., Morre W. J.* // J. Chem. Phys. 1965.V. 42. № 7. P. 2599.

78. *Махина И. Б., Марьин А. А., Хаджи В. Е. и др.* Искусственный кварц с розовой окраской // Разведка и охрана недр. 1995. № 3. С. 13—14.

79. *Махина И. Б., Кожбахтеева Т. Н., Марьин А. А., Хаджи В. Е.* Влияние примеси фосфора и условий кристаллизации на рост кристаллов розового кварца // Разведка и охрана недр. 1996. № 1. С. 15—16.

80. *Ochida Y.* ESP studies of phosphorium centres in α–quartz // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42. № 6. P. 1937—1941.

81. *Ланг А. Р., Миусков В. Ф.* Рост кристаллов. Т. 7. Ч. 1. М.: Мир, 1967. С. 133.

82. *Шубников А. В.* Кварц и его применение . Изд–во АН СССР, 1940.

83. *Frank F. C.* The influence of dislocations on crystal growth // Disc. Faraday Soc. 1949. V. 5. P. 48—54.

84. *Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д.* Наблюдения спирального роста кристаллов паратолуидина // ДАН СССР. 1955. Т. 102. № 1. С. 77—79.

85. *Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д.* Образование винтовых дислокаций в процессе роста кристаллов // Кристаллография. 1956. Т. 1. № 3. С. 351—355.

122. *Балицкий В. С., Махина И. Б.* Особенности распределения в кристаллах кварца структурной примеси галлия // ДАН СССР. 1972. Т. 206. № 4. С. 936—938.
123. *Miller W. S., Dachille F., Shafer E. C., Roy R.* The system GeO_2—SiO_2 // Amer. Miner. 1963. V. 48. № 9/10. P. 1024—1032.
124. *Шуман В.* Мир камня. Драгоценные поделочные камни. Т. 2. М.: Мир, 1986.
125. *Mc Laren A. C., Osborn C. F., Sanders I. A.* X-ray topographic study of dislocations in synthetic quartz // Phys. Stat. Sol. (A). 1971. V. 4. P. 235.
126. *Чернов А. А.* Теория устойчивости гранных форм роста кристаллов // Кристаллография. 1971. Т. 16. Вып. 4. С. 842—863.
127. *Волосов А. Г., Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н.* Равновесия в системе SiO_2—H_2O при повышенных температурах (вдоль нижней трехфазной кривой) // Геохимия. 1972. № 5. С. 575—591.
128. *Борисов М. В.* Экспериментальное исследование форм нахождения кремнекислоты в водных растворах // Дисс... канд. М.: МГУ, 1976.
129. *Мозебах Р.* Термодинамика геохимических процессов. М.: ИЛ, 1960.
130. *Куколев Г. В.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1966.
131. *Wood I. A.* The solubility of quartz in water at high temperatures and pressures // J. Am. Sci. 1958. V. 256. № 1. P. 40—47.
132. *Walther I. V., Helgeson H. C.* Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures // J. Am. Sci. 1977. V. 277. № 4. P. 1315—1351.
133. *Щербань И. П.* К вопросу о некоторых возможных формах переноса кремния в водных растворах и об условиях образования кремнезема // ДАН СССР. 1967. Т. 177. № 5. С. 1200—1203.
134. *Ганеев И. Г.* Строение и свойства силикатных растворов // Геохимия. 1974. № 3. С. 434—443.
135. *Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. М.: Химия, 1966.
136. *Laudise R. A., Ballman A. A.* The solubility of quartz under hydrothermal conditions // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 8. P. 1396—1400.
137. *Рыженко Б. Н., Хитаров Н. И.* К вопросу о форме кремнезема в водных растворах // Геохимия. 1968. № 8. С. 957—961.
138. *Мархасев Б. И., Седлецкий И. Д.* О строении анионных комплексов в водных растворах силикатов натрия // ДАН СССР. 1964. Т. 154. № 3. С. 604—606.
139. *Greenberg S. A.* The nature of the silicate species in sodium silicate solutions // J. Am. Ceram. Soc. 1958. V. 80. № 24. P. 6508—6511.
140. *Мицюк Б. М.* Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев: Наукова думка, 1974.

ВНИИСИМС. Т. 13. Синтез и экспериментальные исследования. М.: Недра, 1970. С. 75—82.

106. *Балицкий В. С., Лисицына Е. Е.* Синтетические аналоги и имитация природных драгоценных камней. М.: Недра, 1981. С. 148.

107. *Балицкий В. С.* Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М.: Недра, 1978. С. 144.

108. *Balitsky V. S., Makhina I. B., Prygov V. I., Mar'in A. A.* Manmade rose quartz // Proc. 24th Intern. Gemmological Conf. 1993. Paris. France.

109. *Шефталь Н. Н.* Первые советские опыты по выращиванию кварца. Изд–во АН СССР, 1955.

110. *Балицкий В. С.* Экспериментальное изучение геохимических условий формирования кварца. Дисс... докт. геол.–мин. наук. Александров: ВНИИСИМС, 1970. С. 347.

111. *Sieders F. B.* Inhomogene verteilung von verunte–inigungen in gezuchteten und naturlichen quazzen als function der wachstumsbedingunden und ihr eiflu β auf kristallphysikalshe eigenschaften. Bohum Universitat, 1986. S. 133.

112. *Кэди У.* Пьезоэлектричество и его практическое применение. М.: Изд–во ИЛ, 1949.

113. *Колодиева С. В., Балицкий В. С., Махина И. Б.* Электрические свойства кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах // Электронная техника. Серия «Материалы». 1974. Вып. 9. С. 71—74.

114. *Kronenberg A. K.* Hydrogen speciaton and chemical weakening of quartz // Review in Mineralogy. 1994. V. 29. P. 123—176.

115. *Хаджи В. Е., Лелекова М. В.* Влияние температуры и пересыщения на вхождение примеси алюминия в синтетический кварц // Рост кристаллов. 1968. Т. 8. Ч. 2. С. 51—56.

116. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1966. С. 411.

117. *Цинобер Л. И., Хаджи В. Е. и др.* Особенности механизма роста кристаллов синтетического кварца // В кн. «Рост кристаллов». Ереван: Изд–во ЕГУ, 1977. Т. 12. С. 75—86.

118. *Cassedane I. P., Alves I.* Crystallized rose quartz from Alto da Priora, Minas Gerais, Brazil // Mineralogical Record. 1996. V. 21. № 5. P. 409—412.

119. *Maschmeyer D., Lehmann G.* A trapped–hole center conesing rose coloration of natural quartz // Zeitschrift fur Kristallographie. 1983. V. 163. P. 181—196.

120. *Hosaka M., Miyata R., Shimizu Y., Okuyama O.* Sinthesis of rose–quartz crystal // Journ. of Cryst. Growth. 1986. V. 78. P. 561—562.

121. *Леммлейн Г. Г., Цинобер Л. И.* Некоторые особенности морфологии кристаллов искусственного кварца // Труды ВНИИП. 1962. Т. 6. С. 13—30.

158. *Weil I. A.* A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // Phys. Chem. Minerals. 1984. V. 10. P. 149—165.
159. *Семенов К. П., Фотченков А. А.* Процессы радиационного дефектообразования в кварце. I. Оптическое поглощение // Кристаллография. 1985. Т. 30. Вып. 1. С. 119—125.
160. *Семенов К. П. Фотченков А. А., Капустина Г. А.* Процессы радиационного дефектообразования в кварце. II. Корреляционные зависимости оптических, акустических и диэлектрических свойств // Кристаллография. 1985. Т. 30. Вып. 2. С. 335—342.
161. *Семенов К. П., Фотченков А. А.* Процессы радиационного дефектообразования в кварце. III. Искусственный аметист // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1, С. 149—156.
162. *Семенов К. П., Фотченков А. А.* Радиационно–стимулированные процессы в природных кристаллах SiO_2. E'– и E–центры // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 4. С. 930—937.
163. *Семенов К. П., Фотченков А. А.* Радиационно–стимулированные процессы в кристаллах SiO_2: Акустические потери // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 939—945.
164. *Семенов К. П., Фотченков А. А.* Радиационно– и термостимулированные процессы в кристаллах кварца // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 946—950.
165. *Семенов К. П.* Критика существующей и основы новой теории симметрии внутренней и внешней структур кристаллов // Труды II Междун. конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 104—116.
166. *Семенов К. П.* Основы аксиоматической физики // Труды ВНИИСИМС. Т. 15. Александров, 1998. С. 160—183.
167. *Сидоров Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т. 25. № 3. С. 492—495.
168. *Feigl F. J., Fowler W. B., Yip K. L.* Oxygen vacancy model for the E'_1–center in SiO_2 // Solid State Commun. 1974 V. 14. № 3. P. 225—229.
169. *Колодиева С. В.* Экспериментальное изучение электрических свойств искусственно выращенного кварца. М.: МГУ, 1979.
170. *Ченцова Л. Г., Цинобер Л. И., Самойлович М. И., Колодиева С. В.* Некоторые особенности электролиза кристаллов кварца на воздухе и в вакууме // Кристаллография. Т. 17. Вып. 2. 1972. С. 374—378.
171. *Fraser D. B.* Electrolytic treatment of quartz. US Patent № 3.337.439, 1967.
172. Секции кварцевые ориентированные, электроочищенные и специально обработанные. ТУ. ОДО.735.013.ТУ, 1987.
173. *Гороховатский Ю. А.* Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 173 с.

141. *Мышляева Л. В., Краснощеков В. В.* Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972.

142. *Валяшко В. М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990.

143. *Ганеев И. Г.* Комплексообразование в высокотемпературных растворах // ЖНХ. 1972. Т. 17. № 11. С. 3048—3051.

144. *Коваленко В. С., Кокорев Г. Н., Сучкова Е. М. и др.* Исследование продуктов фазового расслоения гидротермального раствора при синтезе кварца // В кн. «Синтез монокристаллического минерального сырья». М.: Недра, 1982. С. 5—9.

145. *Цыганов Е. М., Новожилова Ж. В.* Включения акмита в искусственных кристаллах кварца // Записки ВМО. Серия 2. 1966. Ч. 95. С. 229—233.

146. *Пополитов В. И., Литвин Б. Н.* Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986.

147. *Балакирев В. Г.* Электронномикроскопическое изучение призатравочных твердых включений в кристаллах синтетического кварца // Труды ВНИИСИМС. 1997. Т. 14. С. 235—241.

148. *Путилин Ю. М., Репина О. В. и др.* Термодинамическая оценка химических процессов растворения и роста кварца // В кн. «Синтез монокристаллического минерального сырья». М.: Недра, 1982. С. 15—21.

149. *Булах А. Г.* Методы термодинамики в минералогии. Л.: Недра, 1974.

150. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971.

151. *Булах А. Г., Булах К. Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. М.: Недра, 1978.

152. *Бутузов В. П., Брятов Л. В.* К вопросу о выращивании кристаллов кварца // В кн. «Рост кристаллов». М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 305—309.

153. *Ковалевский А. Н., Самойлович Л. А.* К методике исследования *P—T* зависимости водных растворов солей // Труды ВНИИП. 1962. Т. 6. С. 83—91.

154. *Laudise R. A.* Solution growth // Treatise on Solid State Chemistry. 1975. V. 5. P. 407—461.

155. *Румянцев В. Н.* Роль адсорбированной воды на поверхности кварца при его растворении и кристаллизации в гидротермальных условиях // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. Вып. 2. С. 321—326.

156. *Брегг У., Кларингбум Г.* Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967.

157. *Grimm H., Dorner B.* On the mechanism of the α—β phase transformation of quartz // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. P. 407—413.

191. *Kolb E. D., Laudise R. A.* Hydrothermal growth ZnO crystals of low and intermediate resistivity // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49. P. 302—305.
192. *Hu:tting G. F., Mo:ldner H.* Die Spezifischen Wa:rmen des Kristallierten Zinkhydroxyds und die Berechnung der Affinita:ten ZnO und H_2O // Ztchr. Anorg. Chem. 1933. Bd. 211. S. 368—378.
193. *Laudise R. A., Kolb E. D.* // The American Mineralogist. 1963. V. 48. № 5–6. P. 642—649.
194. *Kolb E. D., Laudise R. A.* Properties of lithium–doped hydrothermally growth single crystals of zinc oxide // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V. 48. P. 342—345.
195. *Лобачев А. Н., Кузьмина И. П., Лазаревская О. А.* Изучение растворимости и кинетики кристаллизации окиси цинка в водных растворах КОН в гидротермальных условиях // В кн.: «Гидротермальный синтез и выращивание кристаллов». М.: Наука, 1982. С. 26—39.
196. *Лукина М. М., Хаджи В. Е.* Кинетика кристаллизации цинкита в гидротермальных условиях // Рост кристаллов. 1972. Т. 9. С. 48—51.
197. *Ryrl D., Bauer J.* Hydrothermalsynthese von Zinkit // Krist. und Techn. 1968. B. 3. S. 375—384.
198. *Гурылев В. П., Дьяченко О. Р., Мокиевский В. А.* Двойники синтетических кристаллов цинкита с симметрией $6/m'mm$ // В кн. «Синтез минералов и экспериментальные исследования». М.: Недра, 1981. С. 43—46.
199. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
200. *Bateman T. B.* Elastic module of single–crystal zinc oxide // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 11. P. 3309—3312.
201. *Зеленка И.* Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах. М.: Мир, 1990. 584 с.
202. *Токарев Е. Ф., Кобяков И. В., Кузьмина И. П. и др.* Упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства цинкита в интервале температур 4.2—800 К // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 4. С. 980—986.
203. *Семенов К. П.* Новая аксиоматическая концепция математики и физики // Труды ВНИИСИМС. 1997. Т. 14. С. 416—480.
204. *Семенов К. П.* Химические связи, электрический ток и структура стекла SiO_2 в свете новой концепции физики // Труды III МКРТ. 1997. С. 412—429.
205. *Зуев В. В.* Конституция и свойства минералов. Л.: Наука, 1990. 279 с.
206. *Скропышев А. В. Кукуй А. Л.* Исландский шпат. Л.: Недра, 1973.
207. *Лушников В. Г.* К вопросу о растворимости и перекристаллизации кальцита в растворах хлористого аммония // Труды ВНИИСИМС. 1964. Т. 8. С. 173—182.
208. *Андрусенко Н. И.* Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. М.: Недра, 1971.

174. *Gualtieri J. G.* The influence of temperature and electric field on the etch channel density in swept cultured quartz // Proc. 39th AFCS. 1985. P. 247—254.
175. *Kahan A., Lipson H. G.* Defect centers in irradiated and swept quartz // Proc. 39th AFCS. 1985. P. 255—258.
176. *Gualtieri J. G., Lareaw R. T., Eskart D. W.* Electrode effects in the sweeping of alpha quartz // Trans. Ultrason., Ferroelect. and Freq. Control. 1990. V. 37. № 5. P. 393—403.
177. *Martin J. J.* Electrodiffusion (sweeping) of ions in quartz — a review // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. and Freq. Control. 1988. V. 35. № 3. P. 288—296.
178. *Gualtiery J. G., Vig J. R.* Sweeping and irradiation studies in quartz // Proc. 38th AFCS. 1984. P. 42—49.
179. *Шаскольская М. П.* Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. С. 166—167.
180. Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982. С. 212—218.
181. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. С. 5—10.
182. *Hischwald W., Bonasewicz P. et al.* Zinc oxide: properties and behavior of the bolk, the solid (vacuum and solid) gas interface // Curr. Top. Mater. Sci. 1981. V. 7. P. 143—482.?????
183. *Nielsen I. W., Deaborn E. F.* The growth of the large single crystals // J. Phys. Cem. 1960. V. 64. № 11. P. 1762—1763.
184. *Невьянцева Р. Р., Кидяров Б. И., Строителев С. А., Николаев И. В.* Выращивание затравочных кристаллов цинкита из раствора в расплаве // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. С. 2119—2122.
185. *Wanklyn B. M.* The growth of ZnO crystals from phosphate and vanadate fluxes // J. Cryst. Growth. 1970. V. 7. № 1. P. 107—108.
186. *Koshyap S. C.* Growth of ZnO needes from melten hydrous KOH solutions // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 4381—4384.
187. *Марков Е. В., Смирнов В. В., Хряпов В. Т.* Выращивание крупных и чистых монокристаллов окиси цинка на ориентированную затравку из газовой фазы // В кн. «Тезисы докладов V Всесоюзн. совещ. по физике и техническому применению полупроводников A_2B_6». Т. 3. Вильнюс, 1983. С. 131.
188. *Walker A. C.* Hydrothermal synthesis of quartz crystals // J. Amer. Ceram. Soc. 1953. V. 36. P. 250—256.
189. *Laudise R. A., Balmann A. A.* Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 688—691.
190. *Laudise R. A., Kolb E. D., Caporaso A. J.* Hydrothermal growth of large sound crystals of zinc oxide // J. Amer. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 9—12.

227. *Kinloch D. R., Belt R. F., Puttbach R. C.* Hydrothermal growth of calcite in large autoclaves // J. Cryst. Growth. 1974. V. 24—25. P. 610.
228. *Дернов-Печарев В. Ф., Малинин С. Д.* Растворимость кальцита в высокотемпературных водных растворах щелочных карбонатов и вопросы карбонатоитообразования // Геохимия. 1976. № 5. С. 643—658.
229. *Икорникова Н. Ю.* Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М.: Наука, 1975.
230. *Погодин Ю. В., Литвин Л. Т., Дронов В. В.* Ростовые дислокации в искусственном оптическом кальците // В кн. «Выращивание кристаллов и их структура». Ереван: Изд—во АН Арм. ССР, 1972. С. 226—229.
231. *Трейвус Е. Б., Петров Т. Г., Каменцев И. Е.* О возникновении дислокаций на границах пирамид роста кристаллов // Кристаллография. 1965. Т. 10. Вып. 3. С. 380—383.
232. *Раменская М. Е.* Атлас тонкой структуры двадцати шести граней кальцита // Рукопись, деп. в ВИНИТИ. № 2223-76.
233. *Урусов В. С., Дубровинский Л. С.* Минералогический журнал. 1988. Т. 10. № 2. С. 59—68.
234. *Волкова Н. В., Фомина В. Н., Розерман Л. С.* Оптические характеристики природных кристаллов исландского шпата // ОМП. 1976. № 6. С. 29—32.
235. *Кукуй А. П.* Внутреннее строение и оптические свойства исландского шпата Сибирской платформы // В сб. «Геология, поиски и разведка нерудных полезных ископаемых». Л., 1984. С. 38—48.
236. *Касьяненко Е. В. и др.* Об изменении светопропускания желтых кристаллов исландского шпата при термообработке // Зап. ВМО. 1981. Ч. 110. Вып. 2. С. 176—179.
237. *Платонов А. Н.* Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1976. С. 264.
238. *Бородин В. Л. и др.* Оптические свойства монокристаллов синтетического кальцита // В кн. «Оптика анизотропных сред». М.: Изд. МФТИ, 1985. С. 37—40.
239. *Гинзбург В. М., Степанов Б. М.* Голографические измерения. М.: Радио и связь, 1981. С. 295.
240. *Сарсембаева Х. К., Бычкова Л. В.* О спектрах люминесценции искусственно активированных образцов оптического кальцита // В кн. «Общая и прикладная физика», 1974. Вып. 7.
241. *Таращан А. И.* Люминесценция минералов. 1978. 188 с.
242. *Касьяненко Е. В., Матвеева О. П.* Ультрафиолетовое поглощение и люминесценция исландского шпата // ЖПС. 1986. Т. 46. С. 943—949.
243. *Blomstrend K. V.* // J. Pract. Chem. 1968. V. 105. P. 338.
244. *Strunz H.* Isotypie von Berlinit und Quarz // Z. Kristallogr. 1941. Bd. 103. S. 228.

209. *Пшибрам К.* Окраска и люминесценция минералов М.: ИЛ, 1959.
210. *Сергеев В. М., Раменская М. Е.* О желтых кристаллах исландского шпата, чернеющих при отжиге // ДАН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1077—1079.
211. *Самойлович М. И., Лушников В. Г.* О природе желтой окраски кальцита // Зап. ВМО. 1969. Ч. 98. Вып. 4. С. 492—495.
212. *Lapraz D., Jacconi P.* On some luminescent end optical properties of synthetic calcite single crystals // Phys. Stat. Solidi (A). 1976. V. 36. № 2. P. 603—615.
213. *Коржинский А. Ф.* Некоторые новые данные об изоморфизме и полиморфизме углекислого стронция и кальция // Зап. ВМО. 1956. Ч. 85. № 4. С. 533—542.
214. *Штандель А. Г.* О примесях и включениях в окрашенном исландском шпате // Оптико-механическая промышленность. 1940. № 9. С. 11—13.
215. *Яхонтова Л. К., Сергеева Н. Е.* О содержании кобальта в кальците // Труды Мин. музея АН СССР. 1957. Вып. 8. С. 167—169.
216. *Влодавец Н. М.* О никельсодержащем кальците // ДАН СССР. 1948. Т. 62. С. 811—812.
217. *Нестер Дж. Ф., Шредер Дж. Б.* Выращивание кристаллов кальцита из расплавов при медленном охлаждении // Патент США. 1967. № 3345141.
218. *Belin Ch.* On the growth of large single crystals of calcite by travelling solvent zone melting // J. Cryst. Growth. 1976. V. 34. № 2. P. 341—344.
219. *Lefaucheux F.* Observations de dislocations des calcite synthetiques // J. Cryst. Growth. 1972. № 13/14. P. 272—275.
220. *Nikl H. J., Henish H. K.* Growth of calcite crystals in gels // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 9.
221. *Nitschmann G.* Verfahzen zur Herstellung von Calciumcarbonat–Kristallen und Vorrichtung zur Durchfu:hrung des Verfahrens // Патент ФРГ. Кл. C.01F.11/18. № 1940768. Заявл. 11.08.69. Опубл. 14.08.77.
222. *Сыромятников Ф. В.* Разработка метода получения синтетического исландского шпата // Сб. ин–т информ. Госгеолтехиздат, 1956. А. № 2. С. 138.
223. *Икорникова Н. Ю., Бутузов В. П.* О гидротермальном синтезе кальцита // ДАН СССР. 1956. Т. 111. № 1. С. 105—106.
224. *Погодин Ю. В., Дронов В. В.* Рост оптического кальцита на затравках различной ориентации // Рост кристаллов. 1972. Т. 9. С. 54—59.
225. *Gener F., Bricard M. C., Lemaitze R., Aumont R.* Recristallisation hydrothermale de la calcite dans des solutions d'halogenures d'ammonium // High Temp.— High Pressures. 1974. V. 6. № 6. P. 657—662.
226. *Balascio J. F., White W. B.* Hydrothermal growth of calcite from alkali carbonate solutions // Mater. Res. Bull. 1972. V. 7. № 12. P. 1461—1471.

264. *Philippot E., Goiffon A., Jumas J. C. et al.* New advances in crystal growth of high purity berlinite: a new solvent the sulfuric acid // Proc. 42nd Ann. Freq. Control Symp. 1988. P. 138.

265. *Philippot E., Goiffon A., Maurin M. et al.* Evaluation of high quality berlinite crystals growth in sulfuric acid medium // J. Cryst. Growth. 1990. V. 104. № 3. P. 713.

266. *Зинковская Т. Н., Лютин В. И., Шванский П. П., Хаджи В. Е.* Получение кристаллов берлинита в гидротермальных условиях // Тез. докл. III Всесоюзн. конф. «Актуальные проблемы получения сегнето– и пьезоэлектрических материалов». Ч. II. М., 1984. С. 279.

267. *Шванский П. П., Лютин В. И., Хаджи В. Е.* Морфологические особенности кристаллов берлинита, выращенных на базисных затравках // Тез. докл. 7 Всесоюзн. конф. по росту кристаллов. Т. II. М., 1988. С. 158.

268. *Мотчаный А. И., Лютин В. И.* Особенности гидротермального выращивания ортофосфата алюминия в растворах серной кислоты // Тез. докл. XIII Российского совещания по экспериментальной минералогии. Черноголовка, 1995. С. 263.

269. *Пахомова Т. В., Володина С. В.* Влияние условий выращивания на морфологию кристаллов берлинита — армирующего компонента фосфатных вяжущих // Труды МХТИ. 1985. Вып. 137. С. 73.

270. *Литвин Б. Н., Стрекалова Е. Е.* Физическая кристаллизация. Калинин: КГУ, 1980. С. 28.

271. *Дадашов М. С.* Влияние условий кристаллизации на морфологию кристаллов берлинита и $GaPO_4$ // М.: ВИНИТИ, 1985. № 8340–В85.

272. *Зверева О. В.* Особенности двойникования по бразильскому закону в монокристаллах берлинита // Тез. докл. 7 Всесоюзн. конф. по росту кристаллов. Т. II. М., 1988. С. 135.

273. *Anderson D. F. et al.* Coupling of BaF_2 scintillator to a THAE photocatod and low pressure wire clamber // NIM. 1983. V. 217. № 1—2. P. 217—223.

274. *Wissak K., Kappeler F.* Large barium fluoride detectors // NIM Phys. Res. 1984. V. 227. № 1. P. 91—96.

275. *Dafni E.* A note of the application of BaF_2 scintillators to ray and charged particle detection // Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. 1987. V. A254. № 1. P. 54—60.

276. *Mine P., Santiard J. C., Seigocki D. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1987. № S–34. P. 458.

277. *Frank T. Suffert M.* // Preprint CERN–EP/88–113. 1988.

278. *Giomataris I., Charpak G.* // Preprint CERN–EP/88–94. 1988.

279. *Matulewicz T., Grosse E., Emiling H. et al.* // Nucl. Instr. and Meth. 1989. V. A274. P. 501.

245. *Штернберг А. А., Миронова Г. С., Зверева О. В.* Берлинит // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 6. С. 1206.
246. *Huttenlocher H. F.* Die Kristallstruktur des $AlPO_4$ // Z. Kristallogr. 1935. Bd. 90. S. 508.
247. *Schwarzenbach D.* Verfeinerung der Struktur der Tiefquarz–Modifikation von $AlPO_4$ // Z. Kristallogr. 1966. Bd. 123. S. 161.
248. *Beck W. R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1949. V. 32. P. 147.
249. *Winkhaus B.* Die kristallchemischen Beziehungen Zwischen $AlPO_4$ und SiO_2 // Neues Jahrd. Mineral Abhandl. 1951. V. 83. P. 1.
250. *De Schulten A.* Sur la production de l'orthophosphate heute d'aluminium cristallise // C. R. Acad. Sci. 1984. V. 98. P. 1583.
251. *Jahn W., Kodes E.* Zuchtung von $AlPO_4$. Kristallen auf hydrothermalen Wege // Chemie der Erde. 1953. Bd. 16. S. 1.
252. *Stanley J. M.* Hydrothermal syntheses of large aluminum phosphate crystals // Ind. Eng. Chem. 1954. V. 46. P. 1684.
253. *Byrappa K.* Recent progress in the growth of piezoelectric berlinite crystals // Indian J. Phys. 1989. V. 63. P. 303.
254. *Detaint J., Feldmann M., Henaff J. et al.* Bulk and surface acoustic wave propagation in berlinite // Proc. 33rd Ann. Freq. Control Symp. 1979. P. 70.
255. *Detaint J., Poignant H., Toudic Y.* // Proc 34th Ann. Freq. Control Symp. 1980.
256. *Detaint J., Philippot E., Jumas J. C. et al.* Crystal growth, physical characterization and BAW devices applications of berlinite // Proc. 39th Ann. Freq. Control Symp. 1985. P. 234.
257. *Kolb E. D., Laudise R. A.* Hydrothermal synthesis of aluminium orthophosphate // J. Crystal Growth. 1978. V. 43. P. 313.
258. *Kolb E. D., Barns R. L., Laudise R. A., Grenier J. C.* Solubility, crystal growth and perfection of aluminium orthophosphate // J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. P. 404.
259. *Kolb E. D., Barns R. L., Laudise R. A.* // J. Crystal Growth. 1981. V. 51. P. 178.
260. *Kolb E. D., Laudise R. A.* Pressure—volume—temperature behavior in the system H_2O—H_3PO_4—$AlPO_4$ and its relationship to the hydrothermal growth of $AlPO_4$ // J. Crystal Growth. 1982. V. 56. P. 83.
261. *Nagai K., Ogawa T., Okuda J., Asahara J.* // Proc. 1st Intern. Symp. Hydrothermal Reactions. Tokyo. 1982. P. 469.
262. *Poignant H., de Marechal L., Toudic Y.* Etude de la solubilite du phosphate d'aluminium ($AlPO_4$) dans des solutions hydrothermales d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 603.
263. *Byrappa K., Venkatachalapathy V., Puttaraj B.* Crystallization of aluminium orthophosphate // J. of Materials Science. 1984. V. 19. P. 2855.

298. *Оратовский В. И., Скроботун В. Н. и др.* Способ получения основного карбоната меди // Авт. свидетельство № 471306. Заявл. 14.09.75. Опубл. 3.09.75.
299. *Петров Т. Г., Жоголева В. Ю., Цейтлин Я. Е. и др.* Кристаллогенетические особенности синтетического ювелирно-поделочного малахита // В кн.: «Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по росту кристаллов». Ереван, 1985. С. 156—157.
300. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 367 с.
301. *Бубликова Т. М., Балицкий В. О., Покровский В. А., Тихомирова В. И.* Исследование фазообразования в системе $CuO—CO_2—H_2O—NH_3$ и растворимость малахита в водных аммиачных растворах // В кн. «Экспериментальные проблемы геологии». М.: Наука, 1994. С. 635—650.
302. *Карпов И. К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
303. *Тимохина И. В., Балицкий В. С., Шапошников А. А. и др.* Физико-химические исследования синтетического малахита // ДАН СССР. 1983. Т. 270. С. 1117—1119.
304. *Григорьев Д. П.* О генезисе натечных или метаколлоидных, колломорфных агрегатов минералов // Зап. Всес. Минерал, об-ва. 1953. Сер. 2. Ч. 82. Вып. 1. С. 7—21.
305. *Balitsky V. S., Bublikova T. M., Sorokina S. L. et al.* Man-made jewelry malachite // Gems & Gemology. 1987. V. 23. P. 152—157.
306. *Штеренлихт Л. М., Шапошников А. А., Романов Л. Н.* Аппаратура и методы гидротермального синтеза кристаллов // В кн. «Современная техника и методы экспериментальной минералогии». М., 1984. С. 34—37.
307. *Штеренлихт Л. М., Хаджи В. Е.* К вопросу создания укрупненной футерованной аппаратуры // В кн. «Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления». М., 1982. С. 35—37.

280. *Jiang Ch., Wei X., Du G. et al.* Growth and properties of scintillating crystal BaF_2 // J. Cryst. Growth. 1986. № 1—3. Pt. 2. P. 720—722.

281. *Niccara I., Niccara D.* Bridgmen growth in a shaped graphite furnace // Acta Phys. Hung. 1987. V. 61. № 2. P. 196.

282. *Соколов В. А., Симун Е. А., Синев А.Н.* // Оптико-механическая промышленность. 1979. № 5. С. 30.

283. *Соколов В. А.* Крупногабаритные оптические кристаллы фторидов Са и Ва, их получение и свойства // 6 Международная конференция по росту кристаллов. Расширенные тезисы. Т. III. М.: 1980. С. 205—207.

284. *Robinson M., Cripe M.* Способ получения редкоземельных и щелочноземельных фторидных монокристаллов высокого качества // Авт. свидетельство (США), № 3649552. 1972. МКИ: с 09. Р № /04.

285. *Moss R. H., Spicussa W. F.* Process for preparating essentially pure barium fluoride crystals // Авт. свидетельство (США) № 4053572. 1977. МКИ: с 01 F 11/36.

286. *Kolaz Z., Binsma I. I., Subotic B.* The formation of orthorhombic BaF_2 by precipitation from aqueous solutions and its transformation into cubic BaF_2 // J. Cryst. Growth. 1986. V. 76. № 2. P. 408—412.

287. *Kirlin P. S., Binder R., Winn D. R. et al.* Thin films of barium fluoride scintillator deposited by chemical vapor deposition // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. A. 1990. V. 289. № 1—2. P. 261—264.

288. *Рабин Н. В.* Электрон-фотонные калориметры. Свойства материалов детекторов для калориметров // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 6. С. 8—74.

289. *Schimizu T., Kubota Sh., Motobayachi T., Ruan S.* // IEEE Trans. on Nucl. Sci. 1986. № S-33. P. 370.

290. *Колосов К. О., Марьин А. А., Ахметова Г. Л.* Способ получения монокристаллов фторида бария // Авт свидетельство (СССР) № 1566800. МКИ с 30 В 7/10. Заявл. 03.06.88; опубл. 22.01.90 г.

291. *Вольдман Г. М., Зеликман А. Н.* Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1993. 324 с.

292. *Ганеев И. Г.* Комплексообразование в высокотемпературных растворах. // Журн. неорг. химии. 1972. Т. 17. Вып. 11. С. 3048—3051.

293. *Хелгесон Г.* Комплексообразование в гидротермальных растворах. М.: Мир, 1967. 163 с.

294. *Кулюк В. Н.* Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. Томск: Изд-во ТГУ, 1977. 218 с.

295. *Ферсман А. Е.* Избранные труды. Т.7. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

296. *Вертушков Г. Н.* Гумешевское месторождение на Урале // Труды Свердловского горного ин-та. 1975. Вып. 48. С. 3–26.

297. *Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 331 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ I 3

Глава 1. Разработка техпроцессов синтеза кварца в России и зарубежных странах. *В. Е. Хаджи* 3

Глава 2. Общие принципы и техпроцессы гидротермального синтеза пьезооптического и окрашенного кварца. *В. Е. Хаджи, Л. А. Гордиенко, Б. А. Дороговин, Л. И. Цинобер, Ф. А. Белименко, И. Б. Евсеева* 47

Глава 3. Промышленный синтез двуцветного аметист–цитринового кварца. *В. С. Балицкий, В. Е. Хаджи, Б. А. Дороговин, И. Б. Махина, А. А. Марьин, О. В. Балицкая* 155

Глава 4. Синтез кварца и некоторых его окрашенных разновидностей во фторидных растворах. *В. С. Балицкий, И. Б. Махина, Е. А. Марьина, С. В. Колодиева* 175

Глава 5. Особенности механизмов роста кристаллов синтетического кварца. *М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер* 230

Глава 6. Анионный состав гидротермального щелочного раствора. *О. В. Репина* 257

Глава 7. Реальная структура синтетического кварца (дислокации, двойники, включения). *М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер, Л. А. Гордиенко* 265

Глава 8. Точечные дефекты синтетического кварца. *М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер* 322

Глава 9. Оптически, акустически и диэлектрически активные дефектные центры кристаллов кварца, синтезированных в различных условиях. *К. П. Семенов* 352

Глава 10. Диэлектрические, механические и оптические свойства синтетического кварца. *М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер, С. В. Колодиева* 370

Глава 11. Послеростовое обогащение кристаллов кварца. *Б. А. Дороговин, А. Б. Дубовский, С. В. Колодиева, О. М. Орлов* 393

Глава 12. Гидротермальные монокристаллы цинкита. Получение и исследование физических свойств. *Е. В. Кортунова, В. И. Лютин* 403

Глава 13. Электрические и акустические свойства, химические связи и дефектные центры кристаллов цинкита. *Г. В. Данилова, К. П. Семенов, И. М. Филиппов* 419

Глава 14. Синтетический оптический кальцит. *В. Л. Бородин, И. В. Нефедова, В. И. Лютин* 428

Глава 15. Получение монокристаллов берлинита. *А. И. Мотчаный, П. П. Шванский* 468

Глава 16. Гидротермальный синтез мелкокристаллического фторида бария. *Т. А. Степанова, С. Ю. Степанов, К. О. Колосов, А. А. Марьин* 487

Глава 17. Синтез и основные свойства ювелирно–поделочного малахита. *Т. М. Бубликова, В. С. Балицкий, И. В. Тимохина* 502

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Балицкая О. В. 155
Балицкий В. С. 155, 175, 502
Белименко Ф. А. 47
Бородин В. Л. 428
Бубликова Т. М. 502
Гордиенко Л. А. 47, 265
Данилова Г. В. 419
Дороговин Б. А. 47, 155, 393
Дубовский А. Б. 393
Евсеева И. Б. 47
Колодиева С. В. 175, 370, 393
Колосов К. О. 487
Кортунова Е. В. 403
Лютин В. И. 403, 428
Малова Д. Г. 561
Марьин А. А. 155, 487
Марьина Е. А. 175
Махина И. Б. 155, 175
Мотчаный А. И. 468
Нефедова И. В. 428
Орлов О. М. 393
Репина О. В. 257
Романов Л. Н. 534, 628
Самойлович М. И. 230, 265, 322, 370
Семенов К. П. 352, 419
Степанов С. Ю. 487
Степанова Т. А. 487
Тимохина И. В. 502
Филиппов И. М. 419
Хаджи В. Е. 3, 47, 155, 230, 265, 322, 370
Цинобер Л. И. 47, 230, 265, 322, 370
Шванский П. П. 468
Штеренлихт Л. М. 534, 544, 586, 611, 628

Производственное издание
Синтез минералов. Том I

Сдано в набор 13.12.1999. Подписано в печать 19.06.2000.
Гарнитура Петербург. Печать офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ 162

Оригинал-макет — А. О. Семенкович

Отпечатано в типографии
Патриаршего издательско-полиграфического центра
г. Сергиев Посад
тел./факс 721-26-45

ЧАСТЬ II 533

Глава 18. Устройство аппаратов гидротермального синтеза.
Л. М. Штеренлихт, Л. Н. Романов 534

Глава 19. Несущие сосуды аппаратов синтеза. *Л. М. Штеренлихт* 544

Глава 20. Прочностные расчеты несущего сосуда. *Д. Г. Малова* 561

Глава 21. Коррозия и защита от нее. *Л. М. Штеренлихт* 586

Глава 22. Теплотехника аппаратов гидротермального синтеза.
Л. М. Штеренлихт 611

Глава 23. Эксплуатация аппаратов гидротермального синтеза.
Л. М. Штеренлихт, Л. Н. Романов 628

Список литературы 642

Авторский указатель 660