

ISSN 0034-026X



# РАЗВЕДКА ЦЕДР И ОХРАНА ПЕДР

ОСНОВАН В 1931 ГОДУ



С Днем геолога!

**3-1995**



**В**о все времена человек безвозмездно извлекал и извлекает богатства из земных недр, не особенно задумываясь над тем, что природа исчерпаема и, в конце концов, извлекать будет нечего.

Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС) – одно из немногих предприятий, которое не тратит природные ресурсы, а восполняет их.

ВНИИСИМС – это крупный научно-производственный комплекс по разработке технологических процессов и промышленному выращиванию кристаллов.

Научно-исследовательские, технологические и промышленные возможности ВНИИСИМСа охватывают все известные методы выращивания кристаллов: гидротермальный (аметист, кварц, кальцит, берлинит, цинкит, силленииты и др.), расплавный (редкоземельные алюминаты, лейкосапфир, эвлитин, тетраборат лития), газофазный (алмазные пленки), твердофазный (высокотемпературные оксиды, силикаты и алюмосиликаты), синтез при сверхвысоких давлениях (диэлектрический и полупроводниковый алмаз, нитрид бора), синтез в гелях (малахит, благородный опал).

Самостоятельное научное направление – это облагораживание природных самоцветов, т.е. целенаправленное улучшение потребительских свойств минералов без разрушения их естественной структуры (берилл, рубин, сапфир, топаз и многие другие самоцветы).

Таким образом, ВНИИСИМС можно и должно рассматривать как неисчерпаемое, рукотворное, возобновляемое и комплексное месторождение технического и ювелирного кристаллосырья.

**Генеральный директор ВНИИСИМСа  
Дороговин Борис Аркадьевич**



# РАЗВЕДКА НЕДР И ОХРАНА НЕДР

3 · МАРТ · 1995

Основан в июле 1931 года

Ежемесячный  
научно-технический  
журнал

Учредители:  
Роскомнедра,  
Минприроды России,  
Геолбанк,  
НПГН "Герс"

Главный редактор М.В. ТОЛКАЧЕВ

Редакционная коллегия:

В.В. Антонов, Ю.А. Арский,  
Н.З. Беденков,  
зам. гл. редактора  
П.А. Бродский,  
Ю.Д. Бугаков, А.М. Быбочкин,  
Г.С. Вартанян, М.И. Веригин,  
Н.М. Гавриленко, С.И. Голиков,  
Л.Г. Грабчак, Ю.М. Дауев,  
зам. гл. редактора  
А.П. Дорогутин,  
зам. гл. редактора  
А.В. Дурандин,  
зам. гл. редактора  
В.А. Евстрахин,  
О.В. Заборин, А.А. Забузов,  
В.Ю. Зайченко, В.С. Зимич,  
А.И. Кабанцев, В.А. Максимов,  
В.Л. Мосунов, С.С. Наумов,  
Г.В. Остроумов, Б.Л. Седельников,  
А.С. Тарасенко, В.П. Федорчук,  
В.Ф. Череповский,  
Е.Д. Черный, Т.Г. Шаякубов

## Содержание

### ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

- Шатнов Ю.А. Геолого-структурные условия локализации крупных и уникальных месторождений горного хрусталя 2  
Коваленко И.В., Костелова Т.Т., Коваленко В.С. Геммология жадеитов 6

### СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

- Кортунова Е.В., Лютин В.И. Выращивание кристаллов цинкита 9  
Егорычева О.А., Савинова И.Г. Выращивание кристаллов моноалюмината иттрия методом горизонтально направленной кристаллизации 12

- Махина И.Б., Марьин А.А., Хаджи В.Е., Дубовский А.Б., Андреева Т.Г. Искусственный кварц с розовой окраской 13  
Заднепровский Б.И., Нефедов В.А., Ахметова Г.Л., Быков И.С. Выращивание и спектроскопия монокристаллов  $BaGd_2(MoO_4)_4$ , активированных  $Eu^{3+}$ -ионами 14  
Голенко В.П., Ванышев В.А., Полянский Е.В., Яроцкая Е.Г., Яроцкий В.Г. Синтез нитевидных кристаллов бората алюминия 18  
Голенко В.П., Ванышев В.А., Полянский Е.В., Яроцкая Е.Г., Яроцкий В.Г. Синтез полиморфных модификаций диоксида циркония 19  
Казакова Л.И., Иванова О.А., Дубовский А.Б., Коваленко В.С., Семенович Г.В. Выращивание и люминесценция монокристаллов ортотанталата гадолиния 21

### СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ

- Колодиев Б.Н. Диэлектрические свойства кристаллов фторфлогопита 23  
Самойлович Л.А., Балакирев В.Г., Самойлович С.М. Некоторые особенности микроструктуры синтетического и природного благородного А-опала 23  
Клещев А.А., Хисина Н.Р., Балакирев В.Г. Некоторые особенности низкотемпературного окисления и пластической деформации оливина 27  
Шестопалов К.В., Нефедов В.А., Заднепровский Б.И. Температурные свойства резонаторов и фильтров из тетрабората лития 30

### ТЕХНОЛОГИЯ

- Крячков В.А., Дечуев Ю.А., Хряпенков С.Е., Санжарлинский Н.Г., Пель Э.Г., Миронов В.И. Оптимизация технологии легирования синтетического полупроводникового алмаза 33

### ЭКОЛОГИЯ

- Булавина А.В., Быдтаева Н.Г., Гаврилей В.А. Эколого-геохимическая оценка отходов угледобывающей промышленности 37  
Степанов С.Ю., Кулифеев В.К. Экология и рациональное использование природных ресурсов в металлургии лития 38

### ХРОНИКА

- Киричкова А.И. Первый международный симпозиум "Биостратиграфия нефтегазоносных бассейнов" 40



© Ю.А. Шатнов, 1995

Ю.А. ШАТНОВ

## ГЕОЛОГО-СТРУКТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ КРУПНЫХ И УНИКАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГОРНОГО ХРУСТАЛЯ

Опыт геологоразведочных и эксплуатационных работ показывает, что "... мировой баланс запасов металлов и их добычи в значительной мере определяется не рядовыми, стандартными, а единичными очень крупными и уникальными месторождениями" [4]. В не меньшей, а возможно, и в большей степени данное заключение относится к месторождениям неметаллических полезных ископаемых, в частности, к месторождениям горного хрусталя. Этим определяется не ослабевающий интерес к изучению условий локализации объектов данной группы в целях поисковой и разведочной практики. С различных позиций данному вопросу уделяли внимание А.Г. Малышев [2], Г.И. Крылова [1], Л.В. Оганесян [3], В.Ю. Эшкин и Т.А. Карякина [7] и др. Однако сравнительный анализ условий локализации крупных и уникальных месторождений горного хрусталя основных провинций бывш. СССР в достаточном объеме не проводился. Результаты такого анализа в отношении геолого-структурных условий локализации подобных объектов хрусталеносной кварцево-жильной формации рассматриваются в настоящей статье.

Определяющими критериями крупных и уникальных месторождений (КУМ) для неметаллических полезных ископаемых являются масштабы минерализации и уникальность свойств извлекаемых полезных компонентов [5]. Хрусталеносные месторождения служат источником как рядового горного хрусталя, используемого в качестве сырья для плавки прозрачного кварцевого стекла, так и уникальных по своим свойствам бездефектных монокристаллов (пьезооптический кварц). В этой связи при выделении хрусталеносных объектов группы КУМ необходима принципиальная дифференциация месторождений по общим масштабам минерализации и концентрации уникального полезного компонента (пьезокварца). Соответственно наиболее объективным показателем общих масштабов хрусталеносности являются запасы горного хрусталя для плавки, масштабов развития уникальных разностей кристаллов - запасы пьезооптического кварца.

Градации месторождений по масштабам минерализации в наиболее приемлемом варианте математических декад (Красников В.И., 1965) представляется в следующем виде:

- для месторождений плавочного горного хрусталя:
- мелкие объекты - до 100 т,
  - средние - 100-1000 т,
  - крупные - более 1000 т;
- для пьезокварца (в количествах моноблоков):
- мелкие месторождения - до 1 т,
  - средние - 1-10 т,
  - крупные - 10-100 т,
  - уникальные - более 100 т.

На основании данных параметров в главных хрусталеносных регионах бывш. СССР устанавливаются лишь единичные объекты группы КУМ. Учитывая количество добытого сырья, подтверждающих запасов и учтенных прогнозных ресурсов, в качестве объектов группы КУМ можно выделить:

в Приполярно-Уральской субпровинции - месторождения Желанное (по горному хрусталу, по пьезокварцу - средний объект), Пелингичей (только по пьезокварцу), Додо (только по горному хрусталу);

в Южно-Уральской субпровинции - месторождение Астафьевское (по пьезокварцу и горному хрусталу);

в Южно-Якутской провинции - месторождение Перекатное (по пьезокварцу и горному хрусталу);

в Джезказган-Улутауской провинции - месторождение Актас (по горному хрусталу, по пьезокварцу - средний объект);

в Памирской провинции - месторождение Миона-Даре (только по пьезокварцу).

Приближенные соотношения между количествами плавочного горного хрусталя и пьезооптического кварца, отражающие выход последнего из кристаллосырья, различно для трех групп объектов: I - % или десятки % (Астафьевское, Пелингичей, Перекатное, Миона-Даре); II - десятки доли % (Желанное, Актас); III - сотые доли %, т.е. практически отсутствует (Додо).

Исходя из общей ценности основного компонента, месторождения I группы являются преимущественно пьезокварцевыми, II группы - комплексными и III группы - существенно плавочными хрусталеносными объектами. Сравнительный анализ условий локализации каждого из них в пределах соответствующих регионов отражен в таблице.

Трактовка отдельных элементов контроля минерализации по большинству объектов, как правило, неоднозначна у разных исследователей. В приводимой схеме использованы выводы, соответствующие собственным представлениям автора об условиях локализации объектов, сформировавшиеся в процессе их полевого и фактографического изучения. В частности, вмещающий блок метавулканитов Астафьевского месторождения наиболее соответствует по своему строению представлениям о его первичной литологической природе (по данным А.П. Хохлачева). Блок кварцитов, вмещающих месторождение Перекатное, также достаточно убедительно определяется как пласт или блок-элемент локальной "первичной неоднородности" (по определению Л.В. Оганесяна). Из сопоставления элементов контроля месторождений вытекает достаточно четкая дифференциация объектов выделенных групп по ряду геолого-структурных элементов контроля.

Группа I - крупные и уникальные месторождения пьезокварца, формирующиеся в условиях, максимально способствующих образованию длительно существующих относительно закрытых гидротермальных систем объемами до  $n$  млн  $m^3$ . Морфологически это - системы сложных жильных зон (штокверкообразные зоны, по В.П. Дроздову) протяженностью до первых км и вертикальным

Месторождения	Положение в рудоуправляющих структурах			Соотношение с синхронными гранитоидными массивами	Структурно-литологические условия локализации				Характер экранирования хрустальной минерализации	
	Складки II-III порядка	Региональные разломы	Структурно-стратиграфические границы		Вмещающие породы	Тип вмещающих блоков	Развитие до-рудных осложняющих комплексов	Надрудные комплексы	Генеральный экран	Локальные экраны
<b>Месторождения I группы преимущественно пьезокварцевые</b>										
Астафьевское	Погружение антиклинали	Периферия зоны влияния (удаление 7 км)	Под границей литологических комплексов	Экзоконтактовая зона массива плагиогранитов	Метаулканы с реликтами линза (3,5X X 0,5 км)	Литологическая линза (3,5X X 0,5 км)	Интенсивное (плагиограниты, отдельные дайки лампрофиров)	Углистые сланцы, филлиты	Углисто-сланцевая толща	Не проявлены
Пелингичей	Замыкание антиклинали	Периферия зоны влияния (5 км)	То же	Экзоконтакт гранодиоритов	Слабосланцевые мраморы	Литологическая линза (0,9X0,2 км)	Умеренные (зоны скарирования, перекристаллизации, тектониты)	Кварцевосерицитовые сланцы, граптоидориты	Сланцевая толща, частично граптоидориты	Зоны тектонитов, перекристаллизации (?)
Пережатное	Свод антиклинали	Не установлено	"	Экзоконтактовая зона аляскитовых гранитов	Кварциты с реликтами пористости, пласт (6,0X X 0,4 км)	Литологический блок-пласт (6,0X X 0,4 км)	Интенсивное (пегматоиды, микролинны и др.)	Кристалло-сланцы, гнейсы, гранитоидные монолитные кварцитопесчанники	Гнейсово-сланцевая толща	Дайки, тектонические зоны, литологические неоднородности
Миона-Дара	Крыло антиклинали	Зона влияния регионального разлома (0,7-1,0 км)	"	Не проявлены	Кварц-полевые песчанники с про-слоями сланцев	Литологический горизонт (мощн. 0,25 км)	Не проявлены	Толща кварцитопесчанников, влияние ограниченное		Тектониты, алевросланцы, кварцевые жилы
<b>Месторождения II группы хрустальной пьезокварца</b>										
Желанное	Крыло синклинали	Зона влияния (2 км)	Над границей структурных этажей	Не проявлены	Моногонные кварциты	Литологический блок (в плане 4,0X1,5 км)	Не проявлены	Кварцитовидные слоистые песчанники, сланцы	Не проявлен	Кварцево-жилы тела
Актас	Замыкание грабен-синклинали	Зона глубинных дислокаций	Под границей структурных этажей	Не проявлены	Моногонные гранодиориты	Тектонический блок (в плане 2,5X X 0,8 км)	Не проявлены	Слабо слоистые песчанники	Не проявлен	Кварцево-жилы тела
<b>Месторождения III группы хрустальной для плавки</b>										
Додо	Свод антиклинали	Периферия региональной зоны дислокаций	Под границей раздела сланцевой толщи и гранитоидного массива	Зона развития различных штоквандов	Толща переслаивания кварц-серицитовых сланцев, филлитов и др.	Зона субопаласных разрывов (без четких границ)	Интенсивное (субопаласные дайки пестрого состава)	Гранитоидный массив (?)	Не проявлен	Дайки, дизъюнктивы, кварцевые жилы

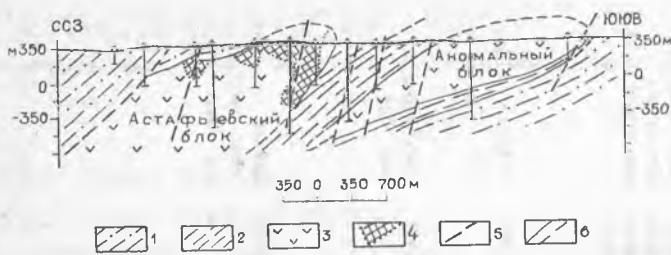


Рис. 1. Схематизированный геологический разрез Астафьевского месторождения (по данным А.П.Хохлачева): 1 - филлиты; 2 - углистые сланцы; 3 - метавулканиды; 4 - хрусталеносные зоны; 5 - разрывные нарушения; 6 - геологические границы

размахом до 200-300 м, как правило - с интенсивной низкотемпературной переработкой пород в контурах зон, с четкой "зональностью месторождения" в вертикальном разрезе, при экранировании минерализации со стороны надрудных толщ (рис. 1). Типовой разрез гидротермально-метасоматической колонки (от корневой к фронтальной части): альбитизация → серицитизация + хлоритизация → аргиллизация (месторождения Астафьевское, Миона-Дара); при сплошном или фрагментарном строении ореолов.

Главные геолого-структурные элементы контроля хрусталеносных месторождений I группы:

зоны замыкания, реже - своды и крылья брахиформных или близких к ним по строению антиклинальных структур II-III порядка; первичные литологические (не тектонические!) блоки-линзы или пласты благоприятных для трещинообразования пород с оптимальными линейными параметрами (протяженность - первые км, мощность - первые сотни м);

гетерогенное строение вмещающих толщ, обусловленное первичными (слоистость) или вторичными (дорудные дайки, метасоматиты, трещинные структуры) элементами неоднородности;

контрастные по отношению к вмещающим (в первую очередь - по физико-механическим свойствам) надрудные толщ, как правило, наиболее пластичные или наиболее монолитные, достаточно инертные в химическом отношении;

ограниченная тектоническая проработка вмещающих блоков (достоверно установленная амплитуда смещений рудоподводящего разрыва на Астафьевском месторождении 42 м);

положение месторождений преимущественно на периферии зон влияния глубинных разломов.

С максимальной четкостью все перечисленные факторы проявились на Астафьевском месторождении; что, видимо, и определило его значение в качестве уникального по масштабам пьезокварцевого объекта.

Влияние химического состава вмещающих пород на масштабы минерализации и качество пьезосырья во многих случаях преувеличивается. При рассмотрении объектов I группы КУМ напрашивается однозначный вывод, что они не имеют узкой избирательной связи с первичным составом вмещающих толщ. Месторождения локализованы: Пелингицей - в мраморах кальцитового или доломитового состава; Астафьевское - в метавулканидах, т.е. в метаморфизованных до зеленых сланцев осадочно-вулканогенных породах среднего (до основного) состава; Перекатное - в кварцитах (мономинеральных или полевошпатовых,

реже силлиманитовых); Миона-Дара - в песчаниках кварц-полевошпатового состава.

То же можно сказать и в отношении влияния дорудных наложенных комплексов: для месторождения Перекатное характерны дорудные микроклиновые дайки и метасоматиты, для Астафьевского - тела состава плагиогранитов. И оба объекта являются достаточно яркими представителями группы КУМ.

Суммарное влияние состава вмещающих комплексов проявляется, видимо, лишь в специфических характеристиках пьезокварцевого сырья отдельных объектов. Так, максимальный выход пьезокварца, в том числе высших сортов, установлен для месторождения Пелингицей, со специфичным карбонатным составом вмещающих пород. В составе щелочных примесей в горном хрустале Астафьевского месторождения резко преобладает Na, в то время как для Перекатного существенна роль калиевой составляющей. Влияние состава дорудных даек и метасоматитов в этом случае вряд ли подлежит сомнению.

Группа II - крупные хрусталеносные месторождения с попутным пьезокварцевым компонентом - фиксирует условия мегапроцессов кварцеобразования (миллионы тонн жильного кварца) и интенсивного проявления хрусталеносной минерализации. Однако характер хрусталеносности объектов отражает пространственную связь минерализации лишь непосредственно с кварцевыми жилами. Полостные зоны преимущественно развиваются или на выклинивании (под "экраном") крутопадающих жильных тел (Желанное), или в связи с морфологически осложненными участками крупных пологих жил (Актас). Здесь же фиксируются локальные (мощностью до 15 м) зоны гидротермальных изменений хрусталеносной стадии - серицитолиты, аргиллизиты во вмещающих породах, интенсивная перекристаллизация кварца в жильных телах (рис. 2).

Характерные условия локализации КУМ второй группы:

осложненные крылья и зоны погружения локализирующих синклиналильных структур;

отчетливая пространственная связь с глубинными тектоническими зонами (Кыштау-Байконурская зона разрывов для месторождения Актас, сквозной разрывной шов вдоль оси Балбаньинской синклинали для месторождения Желанное);

локализация в обособленных крупных (первые км) тектонических или литолого-тектонических блоках;

вмещающие породы - относительно однородные и "жесткие" (гранодиориты и кварциты), благоприятные для формирования крупных трещинных структур;

надрудные толщ - слабо контрастны по отношению к вмещающим породам (песчаники для Актасского месторождения, кварцитопесчаник с прослоями сланцев для месторождения Желанное); отсутствие пространственной связи с рудогенерирующими гранитоидными массивами.

В целом масштабы хрусталеносной минерализации данной группы КУМ сопоставимы с масштабами объектов I группы или даже превосходят последние (в частности - по месторождениям Пелингицей и Миона-Дара). Однако из-за более низкого качества кристаллов (выход пьезокварца понижен на 1-2 порядка) месторождения II группы относятся к типу КУМ только по общему уровню хрусталеносности. В отношении пьезо-

кварца они являются лишь рядовыми (средними) промышленными объектами.

Группа III - крупные месторождения горного хрусталя для плавки - на территории бывш. СССР представлена месторождением Додо. Это - рассредоточенные мелкие - средние по размерам кварцевые жилы и минерализованные трещины с общим уровнем кварценосности 0,3%. Хрусталеносные полости тяготеют или к контактам субсогласных даек, или к участкам выклинивания отдельных жил, или к осложнениям локальных разрывов (рис. 3). Гидротермальные изменения хрусталеносной стадии во вмещающих породах (серицитизация, хлоритизация и др.) проявлены относительно слабо, лишь в непосредственных ореолах (мощностью в первые метры) продуктивных полостей.

Главные особенности геолого-структурного контроля месторождения Додо и аналогичного более мелкого объекта Пуйва:

развитие в своде линейной антиклинали второго порядка (Сальнерская антиклиналь);

локализация в непосредственной близости от глубинной зоны дислокаций (Неройская зона), в границах сопровождающей последнюю зоны субпараллельных разрывов;

вмещающий комплекс - резко гетерогенного строения, сложенный кварц-серицитовыми, хлорит-серицит-кварцевыми сланцами, филлитами и серией субсогласных даек пестрого состава;

отсутствие четкой связи полостей и кварцевых жил с конкретными литологическими разностями пород, неясный характер границ минерализованных зон;

отсутствие генерального для месторождения (не локальных!) структурно-литологического экрана;

отсутствие видимой связи с близсинхронными гранитоидными комплексами (проявлены единичные мелкие штоки субсинхронного возраста).

Являясь крупными хрусталеносными объектами (или весьма близкими к ним) месторождения III группы служат источником только горного хрусталя для плавки и жильного кварца. Пьезокварц встречается как попутный компонент. Видимо, условия нестабильной тектонической обстановки и относительная быстрота минералообразования обеспечивали рост лишь дефектных кристаллов горного хрусталя (постоянно поражены свилеватостью, разнотипными двойниками; часто трещиноваты).

Структурно-тектонический анализ условий локализации хрусталеносных объектов разных масштабов проводился Ю.Н. Ануфриевым (1975), А.Г. Малышевым (1983, 1986), Л.В. Оганесяном (1994) и др. Однако ими рассматривались главным образом региональные минерогенические объекты (провинции, районы) и факторы контроля. Наши выводы определяют обусловленность формирования отдельных КУМ не столько региональными, сколько специфическими (до уникальности) локальными геолого-структурными факторами образования крупных месторождений горного хрусталя определенного типа даже в условиях относительно "бедных" хрусталеносных регионов (типа Джезказган-Улутауской хрусталеносной провинции). При этом роль локальных факторов в отношении качественной специализации месторождений является ведущей. Именно локальными факторами определяется формирование даже в границах единого рудного района и

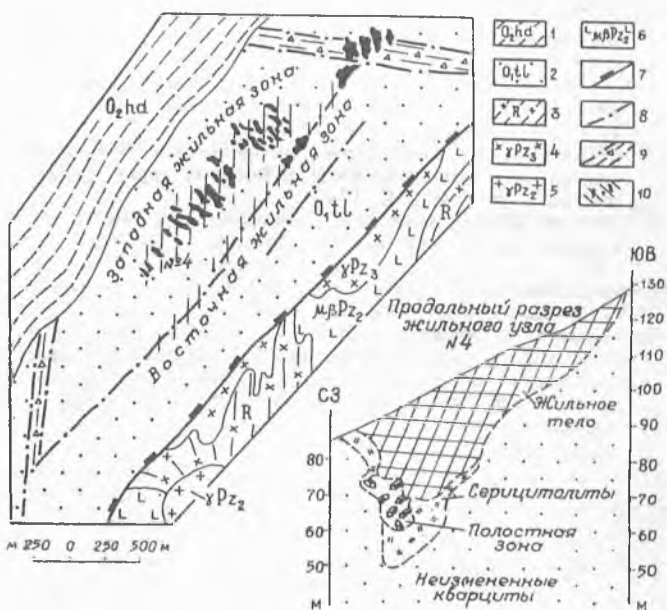


Рис. 2. Схематическая геологическая карта месторождения Желанное (по данным С.С.Цюцкого, В.В.Прокопчука): 1 - песчаники, филлитовидные сланцы; 2 - массивные кварциты; 3 - метаморфические сланцы; 4 - кварцевые порфиры; 5 - граниты; 6 - диабазы; 7 - межформационный тектонический шов; 8-9 - зоны разрывных нарушений; 10 - кварцево-жильные зоны и узлы

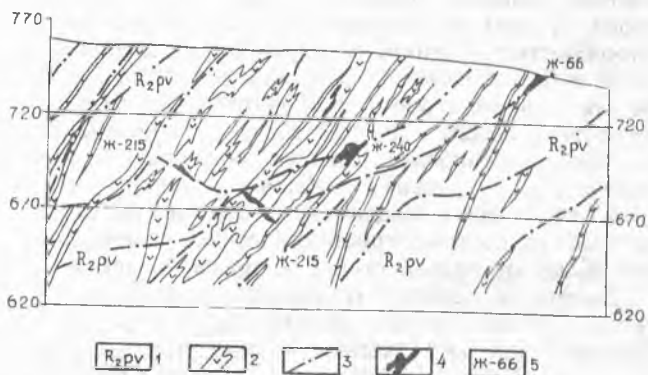


Рис. 3. Поперечный разрез месторождения Додо (по данным Е.А.Гусевой):

1 - кварц-серицитовые, филлитовидные и другие сланцы; 2 - дайки различного состава; 3 - разрывные нарушения; 4 - хрусталеносные кварцевые жилы; 5 - номера жил

единого продуктивного узла крупных месторождений горного хрусталя с различным качеством сырья. Это видно на примере объектов Приполярно-Уральской субпровинции, где месторождения Желанное, Пелингичей и Додо, представляющие все три группы КУМ, локализованы в пределах одного Ляпинского района, а месторождения Желанное и Пелингичей - в едином Желаннинском хрусталеносном узле.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылова Г.И. Петрология ведущих кварцевых регионов. - С.-Пб., 1994. - С. 67-69. (Тез. докладов Минерал. общества).
2. Малышев А.Г. Роль геотектонических структур в формировании хрусталеносных кварцевых жил // Докл. АН СССР. - 1983. - Т. 268. - № 6. - С. 1448-1450.

3. *Оганесян Л.В.* Минерогенетические и методические основы многоуровневого прогноза гидротермальных хрусталоносных объектов. - М.: Недра, 1994. - С. 220.
4. *Рундквист Д.В., Рундквист И.К.* Особенности методики прогноза крупных месторождений. - С-Пб., 1994. - С. 12-14. (Тез. докл. Минерал. общества).
5. *Соколов Ю.М.* Уникальные месторождения докембрия: определение, геотектоническое положение, время формирования. - Там же. - С. 17-18.
6. *Шатнов Ю.А., Аеров Г.Д., Хохлачев А.П.* Некоторые вопросы минерогенеза горного хрусталя. - М.: ВИЭМС, 1985. - С. 7-8. (Тез. докл. к совещанию "Прогнозирование, поиски и оценка месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья").
7. *Эшкин В.Ю., Карякина Т.А.* Прогнозирование крупных и уникальных месторождений неметаллических полезных ископаемых (на примере месторождений горного хрусталя). - С-Пб., 1994. - С. 88-89. (Тез. докл. Минерал. общества).

© И.В. Коваленко, Т.Т. Костелева,  
В.С. Коваленко, 1995

И.В. КОВАЛЕНКО, Т.Т. КОСТЕЛЕВА,  
В.С. КОВАЛЕНКО

## ГЕМОЛОГИЯ ЖАДЕИТИТОВ

Жадеитит - ценное ювелирно-поделочное сырье, чаще именуемое жадеитом. Это порода, которая состоит главным образом из пироксенов жадеитовой группы и обладает высокой вязкостью и способностью принимать зеркальную полировку. Цвет жадеита изменяется в широких пределах: от белого, светло-серого, голубовато-, розовато- и зеленовато-серого до зеленого, темно-зеленого и черного. Наиболее красивые образцы с яркой изумрудно-, травяно-, яблочно-зеленой окраской. Чаще всего жадеит непрозрачен, но самые ценные тонкокрытокристаллические разновидности обладают разной степенью просвечиваемости.

Благодаря редкому сочетанию свойств жадеитит с древних времен использовался человеком. Сначала для изготовления орудий труда, позднее - в художественных изделиях, амулетах и украшениях. В Юго-Восточной Азии, особенно в Китае, где сосредоточены основные центры переработки, жадеитит является культовым камнем. В последние десятилетия высокие твердость, вязкость и термобаростойкость жадеитита позволяют применять его в технике.

В настоящее время на внешнем рынке выделяется три основных сорта жадеитита (торговые сорта Бирмы): ювелирный (империал) - прозрачный и полупрозрачный изумрудно-зеленый; ювелирно-поделочный (коммерциал) - прожилки и пятна полупрозрачного изумрудно-зеленого на фоне непрозрачного зеленого; поделочный (утилити) - ярко-зеленая непрозрачная разность.

Для определения сортности важными характеристиками являются тон камня, прозрачность, размер однородных участков, в случае неоднородной окраски - текстурный рисунок.

Месторождения жадеитита редки. Основным поставщиком его на мировом рынке является Бирма. На территории СНГ месторождения и проявления жадеитита известны в Казахстане, на Полярном Урале, Дальнем Востоке и Северном Кавказе. Однако изделия из него на внутреннем рынке практически отсутствуют.

Уникально по масштабам минерализации и наличию сырья месторождение Итмурунды в Казахстане. Его геологическое строение, минеральный состав жадеитовых пород и взаимоотношения различных пироксенов рассмотрены в ряде работ [1-4 и др.].

В результате детального минералого-петрографического изучения с учетом данных рентгенофазового и химического анализов проведена типизация жадеитовых месторождений Итмурунды по совокупности признаков: цвет, тон, текстурный рисунок, минеральный состав и др. Выделены девять природных типов жадеититов, отличающихся по свойствам и пространственному размещению в пределах месторождения (табл. 1). В каждом типе отмечается несколько разновидностей по тону, насыщенности и светлости окраски, а в случае неоднородной окраски - еще и по степени развития и контрастности рисунка. Наиболее богат разновидностями пейзажный тип жадеититов.

Характеристику выделенных пород необходимо предварить пояснениями к терминологии, использованной при описании видового состава жадеитосодержащих пироксенов. Как было установлено исследованиями мономинеральных фракций жадеитовых пород, собственно жадеитом ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) сложены серые, светло-серые и белые разновидности. Окрашенные разности, как правило, содержат пироксены, представляющие собой твердые растворы жадеитовой, диопсидовой и эгириновой (акмитовой) составляющих с общей формулой  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+2})\text{Si}_2\text{O}_6$ .

Результаты химических анализов мономинеральных фракций по диаграмме К.Л. Добрецова и др. позволили установить следующий ряд минеральных видов пироксенов жадеитовой группы: жадеит - хлормеланитовый жадеит - жадеитовый хлормеланит - хлормеланитовый омфацил - омфацил. В этом ряду от жадеитита к омфациту увеличиваются содержания эгириновой (акмитовой) и особенно диопсидовой составляющих в твердых растворах моноклинных пироксенов, что сказывается на кристаллохимических и рентгенографических характеристиках минеральных видов. Несмотря на определенные диагностические трудности многолетний опыт изучения жадеититов позволяет довольно точно идентифицировать в шлифах собственно жадеит, хлормеланит и омфацил по морфологии зерен, характеру их агрегатов или оптическим свойствам и цвету. Для точных определений остальных минеральных видов названного ряда их петрографические исследования необходимо сочетать с данными рентгенофазового и химического анализов.

Жадеититы серого цвета (облачный, мраморовидный и прожилково-пятнистый) - разнородные породы с катакlastической, преимущественно гранобластовой структурой. Они сложены главным образом жадеитом с небольшой примесью омфацила и других минералов. Среди них наблюдаются красивые полупросвечивающие разности с лейстовидной структурой и голубовато-серым цветом. Их можно использовать как высокосортное сырье наряду с традиционными зелеными разновидностями.

Тускло-грязно-темно-зеленые до черных (однородный и сетчато-брекчиевидный) жадеититы сложены в основном омфацитом, жадеит встречается спорадически, но в отдельных случаях

Таблица 1

Природный тип	Окраска	Минеральный состав, %	Структура	Текстура	Прозрачность T, %
Облачный	Серый различных оттенков	Жадеит - 90-99 Омфацит - 5 Альбит - 5	Гранобластовая	Однородная с участками катаклаза	Полупросвечивающий, 52
Мраморовидный	Светло-серый	Жадеит - 90-95 Омфацит - 5-7	Гетерогранобластовая, нематогранобластовая	Катакlastическая	Непрозрачный, 34-36
Прожилково-пятнистый	Серый с прожилками и пятнами травяно-зеленого цвета	Жадеит - 90 Омфацит - 10 Омфацитовый хлормеланит - 50-65 Жадеит - 40-35 Жадеит - 30-50 Омфацит - 35-45 Хлормеланит - 30-45 Анальцит - 7-10	Гранобластовая с участками лейстовидной, веерообразная и сноповидная	Однородная с участками пятнистой	Непрозрачный иногда с полупросвечивающими участками, 41
Брекчиевидно-пятнистый	Зеленый, темно-зеленый до черного с линзочками белого и светло-серого цвета	Жадеит - 30-50 Омфацит - 35-45 Хлормеланит - 30-45 Анальцит - 7-10	Порфиробластовая с лейстовидной основной массой. Мелколистватая в комбинации с веерообразной и метельчато-лучистой	Пятнистая, очково-прожилковая	Непрозрачный иногда полупросвечивающий в тонких сколах, 43
Рябчиковый	Пятнистый, округлые зеленые вкрапления в светло-сером поле	Жадеит - 50-65 Омфацит - 35-45 Анальцит до 20 Альбит - 5	Гранобластовая в комбинации с метельчато-лучистой, мелкозернистая лейстовидная, мелколистватая, сфероидальная	Пятнистая, концентрически зональная	Непрозрачный, 41
Пейзажный	В сложном сочетании различные оттенки зеленого и серого. Вкрапления черного, бурого, желтого	Омфацитовый хлормеланит - 35-50 Омфацит - 40-45 Хлормеланит - 30-45 Жадеит - 15-20 Анальцит - 7-20	Гранобластовая с участками метельчато-лучистой, сноповидной, лейстовидной и т.д.	Неоднородная, кустисто-пятнистая, линзовидно-полосчатая	Непрозрачный, с участками просвечивающего, 49 (зел.), 29 (сер.)
Однородный	Серо-зеленый, тускло-зеленый, темно-зеленый	Омфацит - 90-95 Анальцит до 10 Жадеит - 2-3	Сноповидная, метельчато-лучистая, нематобластовая	Однородная	Непрозрачный, 25
Сетчато-брекчиевидный	Тускло-темно-зеленый	Жадеит - 2-3 Омфацит - 90-97 Жадеит - 5-10 Омфацитовый хлормеланит до 10 Альбит - 5	Метельчато-лучистая, гетерогранобластовая	Катакlastическая	Непрозрачный, 29
Ювелирный	Изумрудно-зеленый, травяно-зеленый, яблочно-зеленый	Анальцит - 3 Хлормеланитовый жадеит - 77 Омфацит - 23	Порфиробластовая с лейстовидной основной массой	Однородная	Просвечивает на глубину более 5 мм, 60

его содержание достигает 30%. Структура у таких пород нематобластовая разнозернистая с участками сноповидной и метельчато-лучистой. Использовать жадеититы этих типов можно в качестве поделочного сырья, а в сочетании с более высокосортными разновидностями - для изготовления некоторых ювелирных изделий (бусы, четки и т.д.)

Неоднородно окрашенные жадеититы сгруппированы в три типа: рябчиковый, брекчиевидно-пятнистый и пейзажный. Для них характерны сложные сочетания различных оттенков зеленого (сочно-зеленый, голубовато-нежно-зеленый, изумрудно-зеленый) и серого цветов, часто образующие красивые рисунчатые разности. Данные жадеититы обладают более сложным минералогическим, а соответственно и химическим составом. В них наблюдаются примерно в равных количествах хлормеланит и омфацит, содержание жадеита варьирует от 5 до 50%. Для нежно-травяно-зеленых разностей более характерен жадеитовый хлормеланит, а в изумрудно-зеленых участках возрастает роль омфацитового хлормеланита. Поскольку этой группе жадеититов свойственно большое разнообразие окрасок и

текстур, с ним связано основное количество ювелирного и ювелирно-поделочного сырья. При этом ювелирные разности встречаются в виде обособлений, вкраплений, линзовидных выделений в пейзажных и брекчиевидно-пятнистых жадеититах. Рябчиковый жадеитит слагает довольно крупные глыбы, блоки и даже отдельные тела на месторождении. По текстурному рисунку они соответствуют сорту бирманского жадеитита, известному под названием "зеленый горошек" [1].

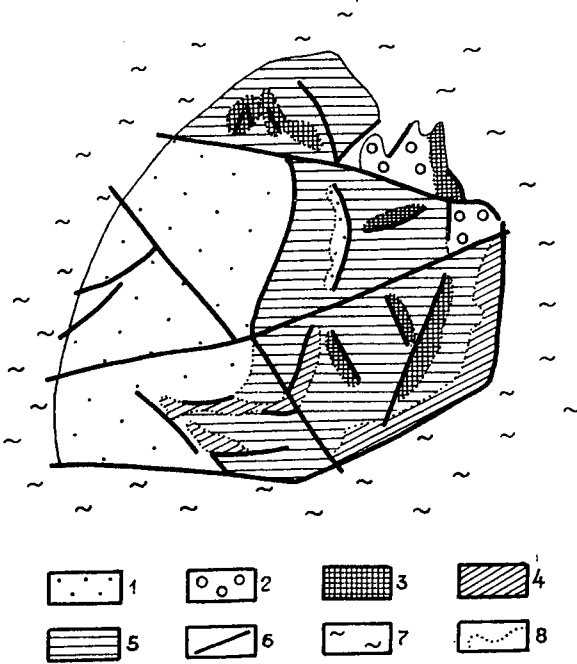
Выделенные нами типы жадеититовых пород достаточно хорошо различаются по химическому составу (табл. 2). В серых отмечается максимальное содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , минимальное -  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ ; в тускло-зеленых обратная картина - максимальное количество  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  и минимальное  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В пейзажном типе фиксируется максимальное содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а ювелирно-поделочные разности занимают по химизму промежуточное положение между серыми и тускло-темно-зелеными жадеититами.

Фоновой разновидностью на месторождении является жадеитит мраморовидного типа. Им представлено до 80-90% объема крупных тел и до

Таблица 2

Компоненты	Жадеититы								
	облачный, n=4	мраморо- видный, n=7	прожилко- во-пятни- стый, n=3	брекчие- видно-пят- нистый, n=2	рябчико- вый, n=2	пейзажный, n=6	однород- ный, n=4	сетчато- брекчие- видный, n=6	ювелирный, n=1
SiO <sub>2</sub>	58,06	57,66	57,48	57,32	57,26	55,77	55,56	55,48	55,70
TiO <sub>2</sub>	0,085	0,096	0,12	0,095	0,10	0,17	0,25	0,15	0,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,42	22,66	22,61	19,33	18,84	16,08	12,61	12,39	20,62
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003	0,001	0,005	0,02	0,08	0,25	0,11	0,10	0,014
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	0,72	0,77	0,87	1,27	1,44	1,71	1,91	0,83
FeO	0,39	0,44	0,71	0,79	0,94	1,09	1,38	1,51	0,54
MnO	0,029	0,008	0,031	0,02	0,05	0,05	0,075	0,07	0,05
CaO	1,97	2,14	2,07	5,43	5,4	8,08	11,46	11,65	4,83
MgO	1,65	1,41	1,83	3,735	3,49	5,98	7,39	7,78	5,82
Na <sub>2</sub> O	12,73	12,50	12,36	11,26	11,02	9,46	8,07	7,58	9,96
K <sub>2</sub> O	0,32	0,32	0,55	0,25	0,22	0,14	0,14	0,11	0,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,027	0,004	0,007	0,0075	<0,01	0,009	0,009	0,01	0,006
H <sub>2</sub> O	0,038	0,04	0,40	0,075	0,10	0,125	0,09	0,19	0,005
ппп	1,28	1,55	0,61	1,02	1,02	1,16	0,91	0,93	0,67
Сумма	99,652	99,569	99,553	100,22	99,93	99,804	99,764	99,95	99,51

Примечание. n - количество анализов.



Распределение природных типов жадеитита:

1 - мраморовидный; 2 - рябчиковый; 3 - брекчиевидно-пятнистый; 4 - пейзажный; 5 - прожилково-пятнистый; 6 - разломы; 7 - глина; 8 - границы зон с различными типами жадеититов

100% - мелких. Следующими по значимости являются прожилково-пятнистый и сетчато-брекчиевидно-пятнистый типы, слагающие в отдельных случаях до 30-40% поверхности крупных тел. Брекчиевидно-пятнистый жадеитит составляет до 15-20%,

пейзажный - до 5-10 и рябчиковый - 3-5% объема жадеититовых тел. Облачный, однородный и ювелирный образуют редкие, мелкие выделения.

На рисунке изображен один из жадеититовых блоков промышленной зоны месторождения, в котором максимально проявлено разнообразие природных типов. Он демонстрирует такие особенности пространственного размещения минерализации, как тяготение пейзажного и брекчиевидно-пятнистого типов жадеитита к периферии тел, присутствие рябчикового в контактной зоне и развитие ювелирного вблизи разломов. Для последнего также характерно образование в мелких телах или участках выклинивания крупных.

Проведенные исследования позволили путем увязки декоративных свойств жадеититов с особенностями агрегатного строения, химического и минерального состава выстроить геммологический ряд разноокрашенных жадеититов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аеров Г.Д., Свириденко А.Ф., Коваленко И.В. Жадеит. - М.: Недра, 1992.
2. Добрецов Н.Л., Пономарева Л.Г. Сравнительная характеристика полярно-уральских и прибалхашских жадеитовых и ассоциирующих с ними пород // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии // Тр. ИГиГ СО АН СССР. - 1965. - Вып. 31. - Т. III. - С. 178-243.
3. Москалева В.Н. К минералогии прибалхашских жадеитов // Зап. Всес. мин. об-ва. - 1962. - Сер. 2. - Ч. 91. - Вып. 1. - С. 38-49.
4. Породообразующие и ювелирно-поделочные жадеититы Прибалхашья и Полярного Урала // А.Ф. Свириденко, В.С. Коваленко, А.А. Смирнов, И.В. Коваленко, Л.Ю. Терпиловский // Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. - Л., 1979, С. 100-111.

© Е.В. Кортунов, В.И. Лютин, 1995

Е.В. КОРТУНОВА, В.И. ЛЮТИН

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

Цинкит ( $ZnO$ ) относится к минералам, редко встречающимся в природных условиях, обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым может найти широкое применение в пьезотехнике, опто- и акустоэлектронике. Упругие, диэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства цинкита отличаются повышенной стабильностью в интервале температур  $300-700^\circ C$ . Фоточувствительность монокристаллов в ультрафиолетовой области на 3-4 порядка выше, чем в видимой части спектра.

Высокие значения коэффициента электромагнитной связи в  $ZnO$  ( $k = 0,41$  для продольной волны) позволяют использовать этот материал в качестве активного элемента в акустоэлектронных генераторах (АЭГ), обладающих малыми размерами, высокой стабильностью и надежностью. На основе монокристалла цинкита сконструированы акустоэлектронные усилители, работающие на объемных волнах. Оксид цинка может использоваться в качестве преобразователей в высокочастотных линиях задержки, широкополосных фильтрах, канальных триодах и пр. [1].

Однако, несмотря на обладание исключительными техническими характеристиками, этот кристалл еще не нашел широкого применения, что связано прежде всего с трудностями получения крупных совершенных монокристаллов, обладающих заданными свойствами, и отсутствием промышленной технологии выращивания.

Оксид цинка относится к классу  $C_{6v}-C_{6mc}$  и кристаллизуется в структуре вюрцита. В элементарной ячейке две молекулы  $ZnO$ . Атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода. Ось 6-го порядка является единичным полярным направлением. Поэтому анизотропия физических свойств в кристаллах  $ZnO$  ярко выражена. Параметры решетки:  $a = 3,2495 + 0,442\text{Å}$ ;  $c = 5,207 + 0,031\text{Å}$ ;  $c/a = 1,6$ . Плотность по разным источникам  $5,64-5,72 \text{ г/см}^3$ , твердость 234 (по Кнуту), спайность совершенная по  $(10\bar{1}0)$ , несовершенная по  $(11\bar{2}0)$ . Знак оптически положительный, показатели преломления  $n_o = 2,008$ ,  $n_c = 2,029$ . Химическая связь в  $ZnO$  преимущественно ковалентная, процент ионности связи 63.

Для кристаллов  $ZnO$  характерен  $n$ -тип проводимости. Ширина запрещенной зоны составляет  $E_{cv} < 3,43 \text{ эВ}$ .

Монокристаллы цинкита образованы следующими простыми формами: гексагональной призмы  $m(10\bar{1}0)$ , моноэдров - положительного  $+c(0001)$  и отрицательного  $-c(000\bar{1})$ , гексагональных пирамид  $p(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}\bar{1})$ .

Монокристаллы оксида цинка могут быть получены различными методами. Наиболее разработанные из них: выращивание из растворов в расплаве, газотранспортные реакции и гидротер-

мальный метод. Выращивание из расплава для оксида цинка трудно применимо, поскольку  $ZnO$  сублимирует с разложением при температуре  $1800^\circ C$  и может быть расплавлен при температуре  $1975^\circ C$  только под давлением 5,1 МПа.

При выращивании цинкита из раствора в расплаве в качестве растворителя используются расплавы фторида свинца, фосфатов, ванадатов, тетрабората натрия, едкого калия. При использовании  $PbF_2$  в расплаве образуются пластинчатые кристаллы  $ZnO$  размером 1-5 см в поперечнике, толщиной до 1 мм [8]. Отделить их от застывшего расплава очень трудно. Кроме того, расплав  $PbF_2$  обладает высокой летучестью, токсичностью и взаимодействует с платиновым тиглем.

Пластинчатые кристаллы  $ZnO$  (до 8 мм в поперечнике) получены при медленном охлаждении разогретых до  $1300-1330^\circ C$  расплавов  $V_2O_5$  и  $P_2O_5$  [11]. Известны попытки получения цинкита в расплавленных гидратированных щелочах  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $LiOH$  или их смесях при температуре  $500^\circ C$ , в результате были получены мелкие игольчатые кристаллы  $ZnO$  диаметром 0,1-0,2 мм, длиной 5-10 мм и пластинки размером 2-3 мм [7].

При выращивании оксида цинка в газовой фазе существуют различные вариации метода, включающие испарение и окисление цинка, восстановление оксида цинка с последующим окислением  $Zn$ , гидролиз и окисление галогенидов цинка, окисление паров  $ZnS$ ,  $ZnSe$  и пр. Наиболее совершенные по структуре кристаллы получены из газовой фазы методом переноса  $Zn$  в потоке  $H_2$  и повторного окисления паров цинка кислородом. В системе  $ZnO-HCl-H_2O$  выращены кристаллы длиной вдоль оси  $c$  до 40 мм и сечением до  $6 \times 6$  мм с низким (менее  $0,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) сопротивлением [3]. В системе  $ZnO-H_2-H_2O-O_2$  получены гексагональные призматические ( $4 \times 4 \times 60$  мм) и базальные пластинчатые ( $2 \times 10 \times 10$  мм) кристаллы [9].

Кристаллы цинкита, полученные из раствора в расплаве и из газовой фазы, обладают малыми размерами (менее  $1 \text{ см}^3$ ), раствор-расплавные кристаллы содержат большое количество включений расплава и материала тигля, наблюдается интенсивное двойникование и мозаичный рост. Наибольшие достижения в выращивании крупных совершенных монокристаллов окиси цинка были получены гидротермальным методом.

Первые сообщения о возможности получения крупных кристаллов оксида цинка в гидротермальных условиях появились в 1953 г. в работе [10]. Исследование системы  $ZnO-H_2O$  показало, что при температуре выше  $35^\circ C$  и давлении выше 1 кПа оксид цинка является стабильной твердой фазой. Поскольку  $ZnO$  амфотерный оксид, изучалась его растворимость и кристаллизация в щелочах, растворах хлоридных, фторидных и карбонатных солей. Было выяснено, что растворимость  $ZnO$  в растворах хлористого аммония незначительна, размер полученных игольчатых кристаллов не превышал 1 мм. В водных растворах солей  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NH_4F$ ,  $NaF$ ,  $KF$  концентрации 5-40 мас. долей в % в температурном интервале  $250-450^\circ C$  отмечался незначительный массоперенос оксида цинка.

Растворимость оксида цинка в щелочах исследовалась многими авторами [3, 5, 6]. Было показано, что в гидротермальных условиях при  $T = 200...500$  С и  $P = 27...138$  МПа растворимость  $ZnO$  в  $NaOH$  и  $KOH$  концентрации 6-9 моль/кг не зависит от давления и линейно изменяется с температурой [5]. Зависимость растворимости от температуры подчиняется уравнению Вант-Гоффа с  $\Delta H = 0,4...1,1$  ккал/моль. Доминирующими комплексами в растворах являются цинкаты. Наиболее полные сведения о растворимости  $ZnO$  в гидротермальных щелочных растворах приведены в работе [3].

В таблице представлены значения растворимости цинкита и кварца в растворах  $NaOH$  и  $KOH$  [6].

Из сравнения численных значений растворимости кварца и цинкита следует, что для достижения такой же растворимости цинкита, как у кварца, требуется использовать гораздо более концентрированные растворы щелочи при прочих равных условиях.

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

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

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

где  $P$  - давление, кг/см;  $P_{\text{гом}}$ ,  $T_{\text{гом}}$  - 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.

$P$ - $T$  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 снятия тонкого платинового вкладыша или его разгерметизации, вкладыш снабжается гофрированным платиновым сильфоном, способным компенсировать разницу давления между автоклавом и вкладышем.

Кристаллизация цинкита в гидротермальных условиях осуществляется методом прямого температурного перепада, при котором растворяющийся оксид цинка (шихта), находящийся при более высокой температуре в нижней части вкладыша, конвективными потоками переносится в верхнюю часть (камеру роста), где расположены затравочные пластины. Температура в камере роста ниже, чем в камере растворения, в результате чего из пересыщенного  $ZnO$  раствора происходит выпадение избыточного оксида цинка на затравки. Зоны роста и растворения разделены перегородкой-диафрагмой, имеющей отверстие. Процент открытия диафрагмы для синтеза цинкита обычно составляет 5-7. Для улучшения температурного поля в реакционном объеме и управления температурным перепадом на наружной стенке вкладыша также расположена диафрагма, перегородка свободное пространство в автоклаве.

Температура в камерах роста и растворения измеряется хромель-копелевыми термопарами, которые вставляются в специальную термopарную трубку, введенную в полость автоклава через пробку.

После появления работы [10] в 1960-1966 гг. был опубликован ряд статей Лодиза с соавторами, в которых были исследованы условия роста кристаллов. Было выяснено, что, несмотря на высокую растворимость оксида цинка в водных растворах  $NaOH$  и значительный коэффициент растворимости, полученные в  $NaOH$  кристаллы были плохого качества из-за большого количества дефектов. Качество кристаллов удалось значительно улучшить, используя водные растворы  $KOH$  [6]. Для получения приемлемых значений растворимости  $ZnO$  требуются высокие концентрации минерализатора (порядка 4-9 моль/кг), соответственно плотность растворов достаточно велика и проблемы диффузии при выращивании  $ZnO$  являются существенными. По мнению авторов [6], коэффициент диффузии для иона  $K^+$  больше, чем для  $Na^+$  из-за меньшей гидратируемости  $K^+$ , в соответствии с чем уменьшается градиент концентрации растворенного  $ZnO$  у поверхности растущего кристалла.

Существенное влияние на кинетику роста кристаллов оксида цинка оказывает введение в раствор ионов лития. В отсутствие  $Li^+$  происходит вырождение основной грани положительного моноэдра (0001), которая разбивается на отдельные участки, ограниченные гранями пирамиды (1011). Границы между холмиками содержат множество трещин и жидких включений раствора. Действие ионов лития сводится к изменению относительных скоростей роста в нормальном и тангенциальном направлениях. Добавление небольшого количества  $Li^+$  (0,1-1 моль/кг) тормозит нормальную скорость роста грани и ускоряет тангенциальное передвижение ступени по поверхности положительного моноэдра.

Скорость роста кристаллов цинкита в значительной мере зависит от параметров кристаллизации (температуры, перепада температур) и концентрации растворителя. Изучен широкий

Концентрация растворителя, моль/кг	$T^{\circ}$ , С	$P$ , МПа	Кристалл	Растворимость, мас. доли в %
6,47 KOH	350	55	ZnO	4,5
6,24 NaOH	350	55	ZnO	5,7
0,51 NaOH	350	139	Кварц	3,0
4,00 NaOH	350	15	Кварц	4,0

диапазон температуры кристаллизации от 250 до 450 °С и перепада температур 5-100 °С. Влияния давления на скорость роста в изученном интервале 10-100 МПа не выявлено.

Для выращенных кристаллов основными габитусными гранями являются положительный (0001) и отрицательный ( $\bar{0}00\bar{1}$ ) моноэдры, гексагональная призма (10 $\bar{1}0$ ), гексагональная пирамида (10 $\bar{1}1$ ), иногда отрицательная гексагональная пирамида (10 $\bar{1}\bar{1}$ ). Наиболее высокие скорости роста при выращивании из щелочных гидротермальных растворов отмечаются для положительного моноэдра и могут достигать 0,5 мм/сут, скорость грани отрицательного моноэдра примерно в два раза ниже, а призмы (10 $\bar{1}0$ ) - практически нулевая. Введение в гидротермальный раствор ионов  $\text{NH}_4^+$  увеличивает скорость граней призмы [9]. В результате стало возможным разращивание кристаллов  $\text{ZnO}$  по призматическим направлениям. Наиболее совершенные по структуре кристаллы получены из газовой фазы. Они имеют удлинение по оси  $c$  до 40 мм и сечение до 6×6 мм. Присутствие в растворе ионов  $\text{NH}_4^+$  позволяет использовать такие игольчатые кристаллы в качестве затравок, но одновременно ухудшается совершенство кристаллов, поэтому оптимальные концентрации ионов аммония составляют 0,2-0,4 моль/кг.

Детальное изучение кинетики кристаллизации оксида цинка в калиевых щелочных гидротермальных средах было проведено в ИКАН СССР [4]. Были изучены зависимости скорости роста от перепада температур и состава раствора, установлены значения критических пересыщений ( $\Delta T_{\text{крит}}$ ). С ростом температуры  $\Delta T_{\text{крит}}$  для всех граней уменьшается. Для одной и той же температуры  $\Delta T_{\text{крит}}$  минимально для грани (0001), поэтому грань растет и при малых пересыщениях. Критические пересыщения для граней (0001) и (10 $\bar{1}0$ ) на порядок выше, их рост наблюдается только при достаточно высоких пересыщениях.

Наиболее типичными дефектами в кристаллах цинкита являются двойники, трещины, включения раствора, области полисинтетического и дендритного роста. Возникновение и развитие их в процессе кристаллизации зависит от качества шихты и затравок, а также от ряда технологических параметров: температуры, перепада температур, скорости разогрева и остывания автоклава.

Для кристаллов цинкита, имеющего точечную группу симметрии  $R6mm$ , характерны двойники прорастания с симметрией  $6/m'mm$  и двойники срастания по закону  $2'mm$ . В кристаллах они наследуются от затравки или образуются в процессе роста на подвеске при неправильно подобранных параметрах синтеза. В случае двойников срастания наблюдается ускоренный рост в местах выхода плоскости двойникового на внешние грани кристалла, что приводит к локальному утолщению кристаллов и искажению их геометрических форм.

Отличительной особенностью двойников прорастания  $6/m'mm$  является параллельность осей 6-го порядка обоих индивидов, благодаря чему призматические грани компланарны. На поверхности отрицательного моноэдра выходы проросших двойниковых индивидов ограничены гексагональной пирамидой (10 $\bar{1}1$ ) и моноэдром (0001) и являются источником зарождения слоев роста

грани отрицательного моноэдра. В результате ее скорость увеличивается и становится соизмеримой со скоростью роста положительного моноэдра. В пирамиде роста положительного моноэдра мелкие двойники, не выходящие на призматические грани, выклиниваются полностью. На месте двойника иногда остаются каналы, тянущиеся вдоль направления роста. В результате выклинивания крупных двойников, наследуемых от затравки и не выходящих на поверхность призмы, на грани положительного моноэдра остаются шрамовые образования, ограниченные гранями пирамиды. Области срастания двойниковых индивидов обычно содержат трещины, включения раствора и другие дефекты. Источником краевых двойников в кристаллах цинкита являются различного рода дефекты затравок, в частности, газово-жидкие включения, радиальные проколы и трещины. Выходы этих нарушений на грань гексагональной призмы (10 $\bar{1}0$ ) вызывают ее мозаичный рост.

При выращивании цинкита в качестве шихты обычно используются таблетки, спрессованные из порошкообразного реактива оксида цинка, отожженные при температуре 800-1100 °С. Если температура отжига недостаточно высока, таблетки разрыхляются и мелкие нерастворенные частицы шихты, переносимые конвективными потоками в камеру роста, служат центрами зарождения спонтанных кристаллов и способствуют образованию двойников. Предпочтительно 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 сут таблетки полностью переходят в спонтанные кристаллы размером 0,5-1 см<sup>3</sup>.

Замена таблеток кристаллической шихтой приводит к заметному сокращению количества кристаллов спонтанного зарождения, качество выращенных на затравках кристаллов улучшается, ростовые двойники в них практически отсутствуют. Спонтанное зародышеобразование является серьезной проблемой при выращивании цинкита из-за низкой метастабильности раствора. Спонтанные кристаллы поглощают до 20% растворенного оксида цинка и не позволяют увеличивать производительность процесса. Большое влияние на спонтанное зародышеобразование оказывают температурные градиенты в камере роста. Для предохранения растущих кристаллов от оседания на грани паразитных образований полезно применять защиту затравок горизонтальными экранами. Большое значение имеет выбор температурного перепада. При  $\Delta T > 15$  °С можно значительно увеличить скорость роста, однако при скоростях роста  $V_{0001} > 0,1$  мм/сут увеличивается и количество спонтанных кристаллов.

Повышение температуры кристаллизации до 380-430 °С приводит к росту скорости грани призмы (10 $\bar{1}0$ ) в 2-3 раза. Кристаллы, выращенные на призматических затравках при повышенных температурах кристаллизации, достаточно совершенны, однако поверхность положительного моноэдра становится морфологически неустойчивой и вырождается, а грань отрицательного моноэдра интенсивно двойникуется по всей поверхности.

Совершенство кристаллов, выращенных в гидротермальных условиях, зависит от качества

применяемых затравочных пластин. В настоящее время в результате длительного отбора затравок удалось вырастить кристаллы цинкита массой до 200 г, имеющие площадь моноэдра до 20×40 мм без видимых дефектов.

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, плотность дефектов, выходящих на поверхность, существенно снижается. Как следствие, уменьшается количество дефектов, унаследованных от затравки наростшим слоем. Интересно отметить, что скорость роста положительного моноэдра, вырезанного из кристалла, полученного на призматической затравке, снижается почти в два раза при идентичных условиях кристаллизации, что, по-видимому, говорит о дислокационном характере роста грани (+с).

Монокристаллы окиси цинка имеют четко выраженную секториальную окраску. Пирамиды роста граней (0001), (1010), (1011) окрашены в желтые или светло-зеленые тона, пирамиды роста граней (0001), (1011) имеют зеленую окраску. По данным спектрального анализа, в монокристаллах ZnO содержится Li, K, Fe, Ni в концентрации  $10^2$ - $10^4$  мас. долей в %.

Кристаллы оксида цинка легко легируются примесями Fe, Mn, Ni, Co. В присутствии ионов Fe окраска кристаллов изменяется от ярко-желтой до черной в зависимости от количества внедренной примеси, Mn окрашивает кристаллы от морковного цвета до рубиново-красного, Ni - от светло-зеленого до изумрудного. Учитывая высокий показатель преломления цинкита, его окрашенные разновидности можно использовать в ювелирной технике.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований нами были получены гидротермальные кристаллы цинкита массой до 200 г, практически не содержащие дефектов. Удельное электросопротивление образцов, вырезанных из пирамиды роста положительного моноэдра, -  $10^2$ - $10^4$  Ом·см, однако после термической обработки в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  оно возрастает на 5-6 порядков. Измерение пьезоэлектрических констант показало, что они близки к теоретическим значениям. Изготовленные на основе наших кристаллов устройства (например, пьезодатчики) показали высокую эффективность, что подтверждает перспективность разработанной нами технологии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. - М.: Наука, 1984.
2. Левичкая Т.Д., Пасько П.Г., Кидяров В.И. Термодинамический анализ и выращивание монокристаллов ZnO в системе  $\text{ZnO-N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  / Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1974. - Т. 10. - С. 1472-1477.
3. Лобачев А.Н., Кузьмина И.П., Лазаревская О.А. Изучение растворимости и кинетики кристаллизации окиси цинка в водных растворах КОН в гидротермальных условиях // Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов. - М.: Наука, 1982, С. 26-39.

4. Окись цинка. Выращивание и некоторые физические свойства // Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов / А.Н. Лобачев, И.П. Кузьмина, Ю.В. Шалдин и др. - М.: Наука, 1977, С. 158-177.
5. Laudise R.A., Kolb E.D. The solubility of zincite in basic hydrothermal solvents // The Amer. Mineral. - 1963. - V. 48. - P. 642.
6. Laudise R.A., Kolb E.D., Capasso A.J. Hydrothermal growth of large sound crystals of zinc oxide // J. Amer. Ceram. Soc. - 1964. - Vol. 47. - P. 9-12.
7. Morphology of ZnO crystals grown in molten hydrous alkali solutions / H. Hashimoto, F. Hagashi, S. Nakajima et al. // J. Cryst. Growth. - 1982. - Vol. 60. - P. 159-162.
8. Nielsen I.M., Deaborn E.F. The Growth of large single crystals of zinc oxide // J. Phys. Chem. - 1960. - Vol. 64. - N 11. - P. 1762.
9. Patent USA N 3353926, 23-301, 1967.
10. Walker A.C. Hydrothermal synthesis of quartz crystals // J. Amer. Ceram. Soc. - 1953. - Vol. 36. - P. 250-256.
11. Wanklyn B.M. The growth of ZnO crystals from phosphate and vanadate fluxes // J. Cryst. Growth. - 1970. - Vol. 7. - P. 107-108.

© О.А. Егорычева, И.Г. Савинова, 1995

О.А. ЕГОРЫЧЕВА, И.Г. САВИНОВА

### ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ МОНОАЛЮМИНАТА ИТТРИЯ МЕТОДОМ ГОРИЗОНТАЛЬНО НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В последнее время растет интерес к проблеме выращивания монокристаллов сложных оксидов с кристаллической структурой типа перовскита, перспективных в качестве материала для твердотельной акустики. В данной работе исследуются условия получения монокристаллов моноалюмината иттрия и их акустические свойства.

Кристаллы моноалюмината иттрия ( $\text{YAlO}_3$ ) обладают структурой ромбического перовскита (Вахидов Ш.А. и др., 1977). По данным А.А. Каминского (1975), мотив структуры моноалюмината иттрия относится к пространственной группе  $D_{2R}^{16}-Pbnm$  с параметрами элементарной ячейки  $a_0 = 5,176 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5,307 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,355 \text{ \AA}$  и четырьмя формульными единицами.

Моноалюминат иттрия - одно из трех соединений, образующихся в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако до сих пор сведения об условиях синтеза этого соединения и характере его поведения при различных температурах весьма разноречивы (Бондарь Н.А. и др., 1983).

В литературе сообщается о выращивании из расплава монокристаллов  $\text{YAlO}_3$  массой до 5 кг методами вертикально-направленной кристаллизации [1] и Чохральского [3]. Вместе с тем нет никаких сведений о применении для этой цели метода горизонтально-направленной кристаллизации, успешно использованного для получения монокристаллов иттрий-алюминиевого граната (Багдасаров Х.С. и др., 1976).

Исследования возможностей и синтеза моноалюмината иттрия методом горизонтально-направленной кристаллизации предприняты для

получения крупногабаритных кристаллов  $YAlO_3$  высокого оптического качества.

Кристаллы  $YAlO_3$  выращивались в электропечи с резистивным нагревом в молибденовых контейнерах-лодочках в условиях вакуума (не хуже 1333 Па) из смеси плавленных каждого в отдельности оксидов иттрия и алюминия.

Скорость перемещения фронта кристаллизации тесно связана с режимом охлаждения кристалла. Поэтому, рассматривая в совокупности оба эти фактора, влияющие на качество выращиваемых кристаллов, и опираясь на литературные данные [1, 3], кристаллы выращивали преимущественно со скоростью 4-6 мм/ч, и охлаждение кристалла в печи осуществлялось со скоростью 80°/ч.

Были получены прозрачные, бесцветные монокристаллы размерами до 70×100×15 мм.

На полученных образцах совместно с ИРЭ АН России были проведены исследования акустических свойств монокристалла иттрия. А именно, измерены скорости продольной ( $V_{пр}$ ) и сдвиговых - быстрой ( $V_{сдв}^B$ ) и медленной ( $V_{сдв}^M$ ) - акустических волн, распространяющихся вдоль [001], и температурный коэффициент задержки (ТКЗ).

Были получены следующие значения:  $V_{пр} \approx 7,94 \cdot 10^5$  см/с,  $V_{сдв}^M \approx 4,39 \cdot 10^5$  см/с,  $V_{сдв}^B \approx 5,44 \cdot 10^5$  см/с,  $TKZ \approx 2,3 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> в температурном интервале 200÷300 К [2].

Разработаны предложения о замещении иттрия редкоземельными элементами, что позволит получить кристаллы со значением скорости продольных акустических волн больше  $1 \cdot 10^6$  см/с. Выполнение этой задачи имеет большое практическое значение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасаров Х.С., Кеворков А.М., Петросян А.Г. Выращивание монокристаллов алюмината иттрия методом направленной кристаллизации // Кристаллография. - 1975. - Т. 20. - Вып. 4. - С. 877.
2. Разработать и внедрить технологию выращивания монокристаллов для акустоэлектроники. - М., 1989. - (Отчет ИРЭ АН СССР).
3. Perner B., Kvapil Jiri, Blažek K., a.o. The growth and some properties of doped  $YAlO_3$  single crystals. - Acta Physica Hungarica 61(2). - 1987. - P. 231-234.

© Коллектив авторов, 1995

И.Б. МАХИНА, А.А. МАРЬИН, В.Е. ХАДЖИ,  
А.Б. ДУБОВСКИЙ, Т.Г. АНДРЕЕВА

## ИСКУССТВЕННЫЙ КВАРЦ С РОЗОВОЙ ОКРАСКОЙ

Кристаллы синтетического розового кварца могут быть получены гидротермальным методом в системе  $NH_4F-SiO_2-H_2O$  в присутствии примеси фосфора\*. Кристаллы кварца, полученные в указанной системе, первично бесцветны. Ионизирующее облучение выявляет розовую окраску, оттенок которой сходен с окраской кристаллов

берлинита, выращенных из растворов ортофосфорной кислоты, также выявляемой облучением. Окраска достаточна для использования кристаллов в ювелирных целях.

Нами были проведены дополнительные эксперименты по выращиванию кристаллов розового кварца на затравочных пластинах различных ориентаций, а также исследованы некоторые свойства полученных кристаллов. Затравки вырезались параллельно граням кварца, для которых мы приняли следующие обозначения:  $c$  - пинакоид;  $R$  - основной положительный ромбоэдр;  $r$  - основной отрицательный ромбоэдр;  $+x$  - положительная тригональная призма;  $-x$  - отрицательная тригональная призма;  $+s$  - положительная тригональная дипирамида;  $-s$  - отрицательная тригональная дипирамида. Пирамиды роста перечисленных граней обозначаются соответствующими буквами, заключенными в угловые скобки.

В результате экспериментов установлено следующее. Захват структурной примеси фосфора, выявляемой облучением, осуществляется всеми гранями кварца, однако коэффициент захвата примеси различен. Соотношение плотности розовой окраски кристаллов, выращенных на затравочных пластинах различных срезов в одинаковых условиях, можно выразить неравенством:

$$D\langle R \rangle \approx D\langle r \rangle > D\langle -s \rangle > D\langle +s \rangle \gg D\langle -x \rangle \approx D\langle +x \rangle \gg D\langle c \rangle.$$

Как видно из этого неравенства, наибольшей плотностью окраски обладают пирамиды роста основных ромбоэдров, несколько меньшей - пирамида роста  $\langle -s \rangle$ . Еще меньшую и почти одинаковую плотность окраски имеют пирамиды роста  $\langle +s \rangle$ ,  $\langle \pm x \rangle$  и  $\langle c \rangle$ .

Сопоставление скоростей роста указанных граней приводит к неравенству:

$$V_c > V_s > V_x > V_{-s} \approx V_{-x} \gg V_r \approx V_R.$$

Скорости роста основных ромбоэдров ничтожно малы - тысячные доли мм/сут. Они несколько повышаются с увеличением пересыщения, но не превышают 0,01-0,02 мм/сут. Наиболее перспективным представляется использование затравочных пластин, ориентированных параллельно грани пинакоида и положительной тригональной дипирамиды. Использование пинакоидальных срезов позволяет получать достаточно густоокрашенные кристаллы розового кварца со скоростью роста 0,4-0,5 мм/сут. Кристаллы, выращенные на S-затравках, обычно более интенсивно окрашены, однако скорости их роста составляют 0,1-0,2 мм/сут.

Из литературных данных известно, что окраска природного розового кварца на свету бледнеет. Исследование устойчивости окраски искусственно полученных кристаллов розового кварца к УФ-облучению производилось с помощью УФ-лампы ДРШ-250 мощностью 250 Вт. Облучение кристалла с розовой окраской средней интенсивности в течение трех часов не привело к видимому ослаблению плотности окраски. Выдержка кристалла на солнечном свету в течение летних трех месяцев также незначительно снизила интенсивность его окраски.

Окраска синтезированных кристаллов розового кварца по своей устойчивости к нагреванию уступает аметистовой. При температуре 250°С розовый кварц обесцвечивается уже после 1 ч.

\* Махина И.Б., Марьин А.А., Хаджи В.Е. Синтез кристаллов розового и авантюринового кварца // Разведка и охрана недр. - 1992. - №9. - С. 10-11.

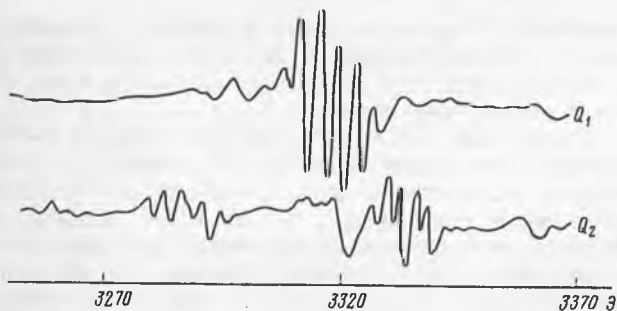


Рис. 1. Спектр ЭПР синтетического розового кварца

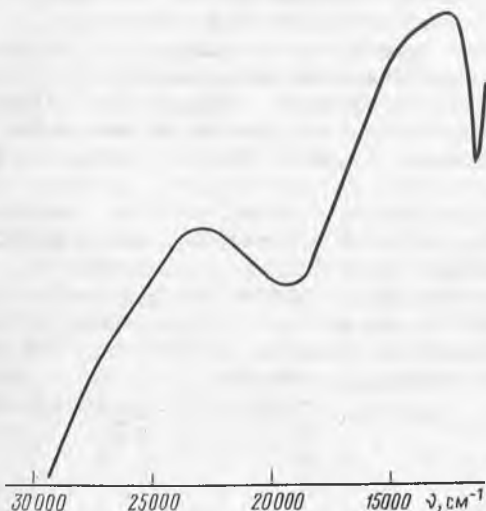


Рис. 2. Спектр оптического поглощения синтетического розового кварца

Однако повторным гамма-облучением окраска полностью восстанавливается даже после нахождения кристаллов при этой температуре в течение 7 сут. Необратимое разрушение потенциальных центров розовой окраски начинается с 450°С. После выдержки кристалла розового кварца при 450°С в течение 1 ч окраска повторным облучением восстановилась не полностью, а выдержка при этой температуре в течение 5 сут привела к полному и необратимому разрушению центров розовой окраски. К такому же результату приводит даже кратковременный нагрев кристаллов до 500°С.

При отжиге до 700°С искусственные кристаллы розового кварца слегка мутнеют, что свидетельствует о наличии в них неструктурной примеси, т.е. какая-то часть примеси фосфора, видимо, находится в розовом кварце в неструктурной форме. Однако радиационный характер окраски и наличие характерного спектра ЭПР указывают на изоморфное вхождение фосфора в кварц.

Спектр ЭПР синтетического розового кварца был получен при температуре 45 К и имел ярко выраженную угловую зависимость. Две крайние позиции приведены на рис. 1. Наличие такой зависимости связано с присутствием в кварце двух центров:

$$I \quad g_1 = 2,000; \quad g_2 = 2,0083; \quad g_3 = 2,072$$

$$II \quad g_1 = 2,008; \quad g_2 = 2,016; \quad g_3 = 2,662$$

По всей вероятности, эти два центра связаны с образованием комплекса  $[PO_4]^{4-}$ , как это описано для природного кристалла розового кварца\*.

\*Ochida Y. ESR studies of phosphorus centers in  $\alpha$  quartz // J. Phys. Soc. Japan. - 1977. - 42. - N 6. - P. 1937-1941.

Для спектра оптического поглощения синтетического розового кварца в области от 30 000 до 11 000  $cm^{-1}$  (рис. 2) характерно интенсивное поглощение в УФ-области (до 40 000  $cm^{-1}$ ) и полоса поглощения в видимой области 19 280  $cm^{-1}$ , обуславливающая розовую окраску кристаллов.

© Коллектив авторов, 1995

Б.И. ЗАДНЕПРОВСКИЙ, В.А. НЕФЕДОВ,  
Г.Л. АХМЕТОВА, И.С. БЫКОВ

## ВЫРАЩИВАНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $BaGd_2(MoO_4)_4$ , АКТИВИРОВАННЫХ $Eu^{3+}$ -ИОНАМИ

Монокристаллы двойных молибдатов являются удобными кристаллическими матрицами для создания путем введения ионов РЗЭ активных сред для ОКГ. Также, благодаря высокому содержанию тяжелых металлов и, как следствие, большим коэффициентам поглощения рентгеновского излучения, они представляют интерес в качестве рентгенолюминофоров. Синтез многих молибдатов состава  $M^I M^{III}(MoO_4)_2$ , где  $M^I$  щелочные,  $M^{III}$  - редкоземельные,  $Y^{3+}$  или  $Bi^{3+}$  - катионы, и их активация подробно изучены [7, 9]. Существенно менее исследовано получение и активация другого класса кристаллов двойных молибдатов  $M^I M^{III}(MoO_4)_4$ , где  $M^{II}$  - катионы щелочноземельных металлов. В настоящей работе приведены результаты по выращиванию монокристаллов молибдата бария-гадолиния  $BaGd_2(MoO_4)_4$ , активированных ионами  $Eu^{3+}$ , изучению их химического и фазового состава, спектров поглощения и рентгенолюминесценции.

Известно [2, 4, 14], что монокристаллы двойного молибдата бария-гадолиния принадлежат к изоструктурному ряду составов  $BaRE_2(MoO_4)_4$ , где  $RE=Nd-Tm$ , образующихся в широкой области твердых растворов на основе шеелитоподобной структуры  $BaMoO_4$ .  $BaGd_2(MoO_4)_4$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа  $B2/v$ ) и отнесен к структурному типу  $BaNd_2(MoO_4)_4$ . Элементарная ячейка содержит четыре формульных единицы. Структура имеет слоистый характер - прочные слои из кислородных полиэдров Gd и Mo, лежащие в плоскости (010), скреплены между собой катионами Ba, имеющими с этими слоями слабую ионную связь. Из данных [5] следует, что координационным многогранником Gd является додекаэдр, образованный комбинацией простых форм тетрагонального скаленоиэдра и тетраэдра. "Рентгеновская" локальная симметрия кислородного окружения катиона гадолиния  $S_4$ . Координационными полиэдрами Ba и Mo служат соответственно десятивершинник и тетраэдр. Слоистый тип структуры обуславливает наличие совершенной спайности в плоскости (010) и сильно выраженную анизотропию ряда свойств кристаллов.

Монокристаллы  $BaGd_2(MoO_4)_4$  выращивали методом Чохральского на установке резистивного нагрева с использованием платиновых тиглей. Предварительный синтез шихты выполняли сплавлением при температурах 1090-1100 °С прокаленных реактивов  $BaCO_3$  (марки х.ч.),  $Gd_2O_3$  (ГДО-Ж) и  $MoO_3$  (ч.ч.), взятых в стехиометрическом соотношении. Активатор вводили в виде оксида  $Eu_2O_3$  (марки ЕО-Ж) в количестве 5 молярных долей в % по отношению к  $Gd_2O_3$  и при суммарном содержании RE-оксидов в смеси, соответствующем стехиометрии  $BaRE_2(MoO_4)_4$ . Кристаллы выращивали на затравки, ориентированные по  $\langle 001 \rangle$ . Процесс проводили при температуре тигля 1080 °С, скорости подъема затравкодержателя 2 мм/ч и его вращения 15 мин<sup>-1</sup> до перехода практически всего объема расплава в кристаллическую булю. Получены монокристаллы длиной 95-110 мм и диаметром 28-31 мм. Кристаллы прозрачны, не трещиноваты. Неактивированные образцы бесцветны, содержащие примесь европия имеют равномерную оранжево-красную окраску слабой интенсивности. Головная и центральная зоны кристаллов не содержат визуально наблюдаемых неоднородностей. В сердцевине хвостовой зоны присутствуют дисперсные, непрозрачные, удлиненные в направлении вытягивания включения (рис. 1). Плотность распределения включений периодически меняется вдоль оси були, образуя слоистость. Положение в булях первого слоя включений соответствует этапу цикла роста, когда не менее 75% расплава вытянуто в кристалл. Каждый из слоев имеет прогиб в направлении конца були, отражая тем самым форму фронта кристаллизации.

Химический состав полученных кристаллов определяли радиоизотопным рентгенофлуоресцентным методом с применением 8192-канального энергодисперсионного спектрометра на базе анализатора АМА-02Ф1 и Si(Li)-детектора БДРК 1/5-50 (разрешение по линии 26,4 кэВ не хуже 350 эВ) с возбуждением от источника <sup>57</sup>Со. Анализировали спрессованные в таблетки порошковые пробы материала из не содержащих включения зон кристаллов. В качестве образцов сравнения использовали таблетированные смеси соответствующих оксидов. Аналитическими линиями при определении Mo и Ba служили  $K_{\alpha_{1,2}}$ , Gd и Eu -  $K_{\beta_1}$ . Методика обеспечивала чувствительность по Mo - 0,01 масс. долей в %, Ba, Gd и Eu - 0,002 масс. долей в % при относительной погрешности 2,0; 1,5; 1,3 и 6,0% соответственно. Расчет содержания элементов по энергодисперсионным спектрам (рис. 2) показал, что состав кристаллов несколько отклоняется от теоретического  $BaGd_2(MoO_4)_4$  и  $BaGd_{1,9}Eu_{0,1}(MoO_4)_4$  в сторону повышения содержания Gd и понижения



Рис. 1. Центральная и хвостовая зоны кристаллов молибдата бария-гадолиния

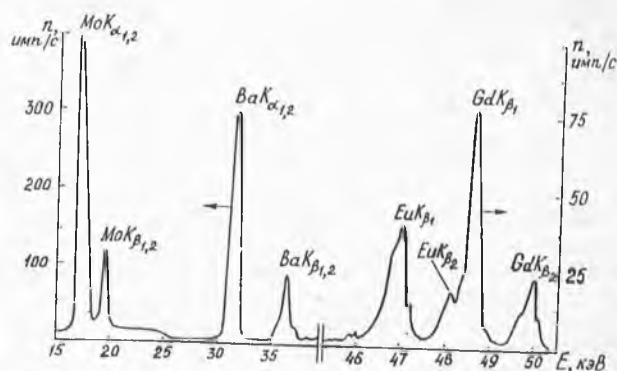


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр монокристалла  $BaGd_2(MoO_4)_4:Eu$

Ba (табл. 1) и более точно отвечает формульным выражениям  $Ba_{0,87}Gd_{2,11}(MoO_4)_4$  и  $Ba_{0,86}Gd_{2,04}Eu_{0,10}(MoO_4)_4$ .

Фазовый состав кристаллов, а также образцов расплава, исследовали рентгеновским дифрактометрическим методом (ДРОН-4-07, излучение  $CuK_{\alpha}$ , Ni-фильтр). При этом анализ состава кристаллов проводили как для зон, свободных от включений, так и содержащих их. Результаты индирования дифрактограмм кристаллов и идентификации присутствующих в них фаз приведены в табл. 2.

Дифрактограммы неактивированных кристаллов и содержащих примесь европия аналогичны. На дифрактограммах проб из зон, свободных от включений, присутствуют отражения, только  $BaGd_2(MoO_4)_4$ . При этом их набор близок к приведенному в [2], хотя распределение интенсивности линий несколько иное. Дифрактограммы материала из зон с включениями как беспримесных, так и активированных кристаллов содержат отражения, отвечающие

Таблица 1

Химический состав кристаллов молибдата бария-гадолиния

Кристаллы	Содержание, масс. доли в %							
	BaO		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MoO <sub>3</sub>	
	теор.	экс.	теор.	экс.	теор.	экс.	теор.	экс.
$BaGd_2(MoO_4)_4$	14,05	12,24	33,21	35,03	-	-	52,74	52,66
$BaGd_2(MoO_4)_4:Eu^{3+}$	14,05	12,11	31,56	32,19	1,61	1,63	52,77	52,68

Таблица 2

Результаты индирования линий дифрактограмм кристаллов молибдата бария-гадолиния [BGM] и идентифицированные фазы

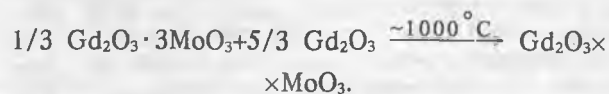
$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$hkl$	фаза	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$hkl$	фаза
9,65	52	020	BGM	2,71	8	161	BGM
5,25	3	022	BGM	2,65	7	044	BGM
4,81	5	040	BGM	2,63	29	200	BGM
4,66	5	111	BGM	2,52	24	072	BGM
4,35	7	112	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,38	9	171	BGM
3,85	7	131	BGM	2,28	8,5	163	BGM
3,82	14	042	BGM	2,26	13	232	BGM
3,74	6	202	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,18	15	125	BGM
3,47	49	221	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,03	70	145	BGM
3,38	63	141	BGM	2,00	9	204	BGM
3,28	24	103	BGM	1,95	22	224	BGM
3,23	62	113,060	BGM	1,93	29	183	BGM
3,12	22	004	BGM	1,92	20	0.10.0	BGM
3,09	20	321	Gd <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	1,85	25,5	225	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
3,06	88	123	BGM	1,83	22	056	BGM
2,99	76	151	BGM	1,78	19	350	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
2,84	6	023	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,77	22	254	BGM
2,86	100	062	BGM	1,75	24	066	BGM
2,84	18	231	Gd <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	1,70	17	282	BGM

среднему молибдату и оксимоллибдату гадолиния - Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Gd<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Причем сравнение числа линий этих фаз и их относительной интенсивности свидетельствует о более высоком содержании среднего молибдата гадолиния. Анализ проб расплава, отобранных в начальной и конечной стадиях цикла кристаллизации, выявил в первом случае наличие только фазы BaGd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, во втором - дополнительно фаз среднего и оксимоллибдата гадолиния (из 42 зафиксированных отражений 29 принадлежат молибдату бария-гадолиния, 8 - Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 5 - Gd<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Картина не изменяется и при введении в шихту оксида европия. Других фаз в кристаллах и образцах расплава не обнаружено.

Полученные данные указывают, что расплав в процессе цикла выращивания обедняется Ba-содержащим компонентом. Вероятной причиной расстехиометризации расплава является, по-видимому, более интенсивное испарение бариевой компоненты, чем оксида гадолиния. Это следует из сопоставления давления насыщенных паров оксидов: BaO -  $1,5 \cdot 10^{-4}$  и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  $1,4 \cdot 10^{-11}$  Па при  $T = 1080^\circ\text{C}$  [15]. Идентичность фазового состава материала головной и хвостовой зон були составу проб закристаллизованного расплава, отобранных синхронно периодам роста этих зон, свидетельствует, что возникновение фазовой неоднородности кристалла обусловлено изменениями стехиометрии расплава. При этом резкий переход к области були, содержащей включения (см. рис. 1), указывает на существование критического значения расстехиометризации, при достижении которого начинается интенсивная сокристаллизация побочных фаз Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Gd<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> и их захват в виде включений фронтом роста кристалла.

Эти представления подтверждает анализ диаграммы состояния квазибинарной системы Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-BaMoO<sub>4</sub> [14]. Согласно диаграмме монофазовая кристаллизация BaGd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> возможна в диапазоне составов 38-58 моль. долей в % Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Сдвиг фигуративной точки расплава в область содержаний молибдата гадолиния более 58 (но менее 85) моль. долей в % переводит систему в двухфазное поле сокристалли-

зации BaGd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> и Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, причем последний может образовывать твердые растворы на основе BaGd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Сопоставление с этими сведениями данных рентгенофазового анализа и наблюдаемого продольного распределения включений в кристаллах указывает, что в наших условиях дрейф фигуративной точки достигал критического значения на стадии перехода расплав-кристалл порядка 75%. Появление некоторого количества фазы Gd<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> объяснимо с учетом возможности взаимодействия среднего молибдата гадолиния с оксидом Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по приводимой в [12] схеме:



Спектры поглощения записывали в видимой и ближней УФ-области на спектрометре Specord-M40, в ИК-диапазоне на Specord-M80, спектры рентгенолюминесценции - на установке на базе комплекса КСВУ-2. Образцы для спектральных исследований получали скалыванием кристаллов в направлении спайности без дополнительной обработки поверхности пластин.

На рис. 3 приведены спектры поглощения неактивированных и содержащих примесь европия кристаллов. Независимо от присутствия активатора край фундаментального поглощения находится в области 340 нм. Диапазон оптической прозрачности простирается от 360 нм до  $1900 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах активированных образцов в области 360-500 нм имеется широкая полоса поглощения. Причем ее появление вид спектра поглощения ионов европия не изменяет. Природа указанной широкой полосы нами не установлена и требует выяснения. Сопоставление спектров поглощения со схемой уровней свободного иона Eu<sup>3+</sup>, по данным [3,6], позволяет уверенно идентифицировать основные наблюдаемые линии как обусловленные переходами между уровнями основного <sup>7</sup>F<sub>1</sub> и нижнего возбужденного мультиплета <sup>5</sup>D<sub>1</sub> и уровнем <sup>5</sup>L<sub>7</sub>, а в ИК-области - между уровнями основного мультиплета <sup>7</sup>F<sub>1</sub>. Отметим, что в спектрах поглощения активированных кристаллов не зафиксированы типичные для

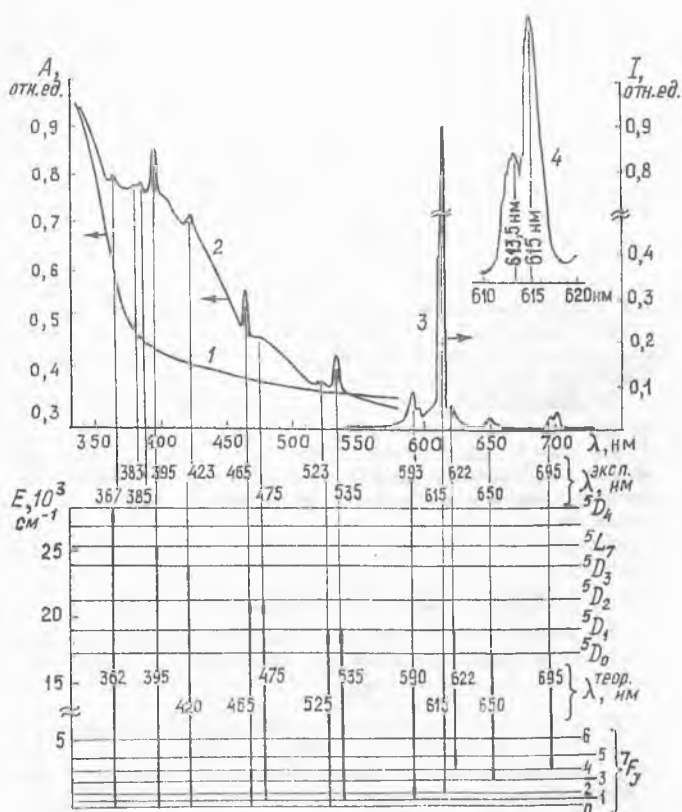


Рис. 3. Спектры поглощения (СП) и рентгенолюминесценции (РЛ) монокристаллов молибдата бария-гадолиния в сопоставлении со схемой уровней свободного иона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $T=300^\circ\text{C}$ ):

1 - СП  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ ; 2 - СП  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$ ; 3 - РЛ  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$ ; 4 - структура полосы 614 нм в спектре РЛ  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$

ионов  $\text{Eu}^{2+}$  широкие интенсивные полосы 380 и 550 нм [13]. Наряду с этим и в спектрах рентгенолюминесценции (см. рис. 3) не обнаружено даже следов характерной для  $\text{Eu}^{2+}$  голубой полосы (350-365 нм), в том числе и при максимальной чувствительности установки. Это дает основания считать, что весь введенный европий находится в трехвалентном состоянии.

Неактивированные кристаллы не люминесцируют. В наблюдаемом спектре люминесценции активированных кристаллов (рис. 3) наиболее интенсивны полосы с центрами тяжести 592 и 614 нм, отвечающие соответственно магнитному дипольному переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  и электрическому дипольному  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . В области этих переходов спектр  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$  во многом сходен со спектрами активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  кристаллов шеелита  $\text{CaWO}_4$  и некоторых двойных шеелитоподобных молибдатов -  $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  и др., имеющих локальную симметрию примесного центра  $S_4$  или, при небольшом изменении координат атомов кислорода, более высокую  $D_{2d}$  [1].

Первая из указанных полос содержит две компоненты (593 и 596,5 нм), что находится в соответствии с расщеплением уровня  $^7F_1$  в полях с тетрагональной симметрией на два подуровня  $|^7F_1 0\rangle$  и  $|^7F_1 \pm 1\rangle$ . В полосе 614 нм проявляются две компоненты 613,5 и 615 нм с соотношением интенсивности 1:2. В соответствии с результатами анализа тонкой структуры спектра люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  в полях тетрагональной

симметрии [10] присутствие двух компонент для перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  имеет место в случае симметрии примесного центра  $D_{2d}$  и трех компонент при симметрии  $S_4$ . В первом случае теоретическое соотношение интенсивностей компонент составляет 1:2. Соответствие результатам анализа наблюдаемой структуры полосы 614 нм и соотношения интенсивностей ее компонент указывает, что для ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  наиболее вероятна симметрия  $D_{2d}$ . При этом уровень  $^7F_2$  расщеплен на четыре подуровня  $| \pm 1 \rangle$ ,  $| 0 \rangle$ ,  $| 2^+ \rangle$  и  $| 2^- \rangle$ , а наблюдаемые компоненты 613,5 и 615 нм обусловлены переходами соответственно в состояния  $| 2^+ \rangle$  и  $| \pm 1 \rangle$  [3, 10].

Таким образом, несмотря на существенное отличие кристаллических структур  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  и ряда простых и двойных шеелитоподобных молибдатов, строение центров люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в них подобно. Причем симметрия центров в  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ , определенная по спектрам люминесценции, выше "рентгеновской" локальной симметрии замещаемого европием катиона решетки. Это вполне соответствует зафиксированной ранее тенденции к "симметризации"  $\text{Eu}^{3+}$  своего локального окружения [1]. Отметим также, что значительная разница в размерах образующих структуру  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  катионов  $\text{Ba}^{2+}$  (1,52 Å) и  $\text{Gd}^{3+}$  (1,06 Å) препятствует возникновению разупорядоченности решетки, т.е. статистическому их распределению по катионным позициям, характерному для многих двойных молибдатов  $\text{M}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$  [11]. Тем самым практически исключается возможность создания структурно-неэквивалентных активаторных центров при замещениях  $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}$  и, как следствие, сопутствующего сильного неоднородного уширения линий люминесценции. Последнее полностью отвечает одному из основных требований к активным материалам для ОКГ [8].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аваева И.Г., Гайгерова Л.С., Кравченко В.В. Электронные и электронно-колебательные спектры ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в щелочно-земельных и двойных вольфраматах и молибдатах // Спектроскопия кристаллов. - М.: Наука, 1975. С. 305-308.
2. Вакулюк В.В., Евдокимова А.А., Хомченко Г.П. Исследование систем  $\text{BaMoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Ln-Nd, Sm, Yb) // Журн. неорг. химии. - 1982. - Т. 27. - № 7. - С. 1802-1806.
3. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. - М.: Наука, 1974.
4. Двойные молибдаты барий-лантаноидов,  $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . I. Синтез и свойства // А.А. Майер, Н.А. Грошенко, Т.П. Балакирева и др. // Кристаллография. - 1979. - Т. 24. - № 5. - С. 973-977.
5. Двойные молибдаты барий-лантаноидов  $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . II. Кристаллическая структура  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  / И.И. Киселев, М.И. Сирота, Р.П. Озеров и др. // Кристаллография. - 1979. - Т. 24. - № 6. - С. 1277-1279.
6. Ельшевич М.А. Спектры редких земель. - М.: Гос. изд-во техн.-теор. литературы, 1953.
7. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. - М.: Наука, 1975.
8. Каминский А.А., Осико В.В. Неорганические лазерные кристаллы с ионной структурой // Неорг. материалы. - 1965. - Т. 1. - № 12. - С. 2049-2087.
9. Клевцов П.В., Винокуров В.А., Клевцова Р.Ф. Двойные молибдаты и вольфраматы щелочных металлов с висмутом  $\text{M}^+\text{V}(\text{TO}_4)_2$  // Кристаллография. - 1973. - Т. 18. - № 6. - С. 1192-1197.

10. *Корольков В.С., Маханек А.Г.* Анализ тонкой структуры спектра люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  при тетрагональной, ромбической и моноклинной симметрии // Журн. прикл. спектроскопии. - 1970. - Т. 13. - № 2. - С. 278-285.
11. *Морозов А.М., Морозов Л.Г., Феофилов П.П.* Спектроскопическое исследование структурной упорядоченности в двойных молибдатах, активированных неодимом // Спектроскопия кристаллов. - М.: Наука, 1970, С. 153-156.
12. *Синтез и структура некоторых молибдатов редкоземельных элементов / Ф.П. Алексеев, Е.И. Гетьман, Г.Г. Кошечев и др. // Журн. неорг. химии. - 1969. - Т. 14. - № 11. - С. 2954-2958.*
13. *Спектры оптического поглощения кристаллов ИАГ ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) и ИАГ ( $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) / С.Ф. Ахметов, Г.Л. Ахметова, Б.Н. Колодиев и др. // Журн. прикл. спектроскопии. - 1988. - Т. 48. - № 4. - С. 681-683.*
14. *Федоров Н.Ф., Ипатов В.В., Рожновская Г.И.* Фазовые равновесия в системах  $\text{BaMoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Ln-Nd, Gd) // Журн. неорг. химии. - 1982. - Т. 27. - № 7. - С. 1807-1811.
15. *Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. - М.: Металлургия. 1978.*

© Коллектив авторов, 1995

В.П. ГОЛЕНКО, В.А. ВАНЫШЕВ,  
Е.В. ПОЛЯНСКИЙ, Е.Г. ЯРОЦКАЯ,  
В.Г. ЯРОЦКИЙ

## СИНТЕЗ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ БОРАТА АЛЮМИНИЯ

Борат алюминия (бороалюминат) является новым искусственным кристаллическим материалом, минералогические аналоги которого в природе не найдены (кроме еремеевита  $\text{AlBO}_3$  [3]). По химическому составу этот материал представлен многочисленным семейством с общей формулой  $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{B}_2\text{O}_3$ .

Первыми были синтезированы ромбические кристаллы состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , имеющие плотность  $2,93 \text{ г/см}^3$ , совершенную спайность по (100). По данным справочника [1] это соединение плавится incongruently при  $1950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Борат алюминия обладает высокой устойчивостью к кислотам и щелочам. Может быть использован в качестве антикоррозионного, тепло- или электроизоляционного материалов. Перспективен в качестве наполнителя в термостойких резинах, цементах, керамиках и других композиционных составах. Борат алюминия может применяться в качестве высокоэффективного поглотителя нейтронного излучения ("медленные" нейтроны) при строительстве объектов атомной энергетики. Например, способность керамики поглощать нейтроны увеличивается в два раза при введении в ее состав  $0,8\% \text{ B}_2\text{O}_3$ .

Поликристаллический материал состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  в виде спека, состоящего из микрокристаллов изометрической формы, синтезировал А. Камарзин с сотрудниками (1974). Смесь нитрида алюминия и борной кислоты, взятых в мольном соотношении 9:2, прокаливали в ампуле из кварцевого стекла при  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Описан способ [4] синтеза нитевидных кристаллов составов  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  и  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  путем нагрева алюминия и борсодержащих соединений в присутствии флюса, представленного хлоридами, сульфатами или карбонатами щелочных металлов. Компоненты шихты смешиваются в мольном соотношении алюминия к бору от 1:4 до 9:1. Флюс добавляют в количестве 10-85% от общей массы. Нитевидные кристаллы состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  образуются при температуре  $900\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 0,5-8 ч. До  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  преимущественно образуются кристаллы состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ . Продукт синтеза обрабатывают горячим раствором кислоты с целью отделения бората алюминия в виде бесцветных, прозрачных, игольчатых кристаллов диаметром  $0,05\text{-}5 \text{ мкм}$  и длиной  $2\text{-}100 \text{ мкм}$  с удлинением  $10\text{-}100$  [4]. Нитевидные кристаллы

состава  $2,76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  синтезированы при обжиге шихты состава  $20\% \text{ Al}(\text{OH})_3$  и  $80\% \text{ B}_2\text{O}_3$  в платиновом тигле при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Выход кристаллов диаметром  $10 \text{ мкм}$  и длиной  $100\text{-}500 \text{ мкм}$  составил  $8\%$ . Вискерсы состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  могут быть синтезированы из тех же компонентов при изменении их количественного соотношения в исходной шихте. Борат состава  $4,87\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  был синтезирован из шихты состава  $40\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $50\% \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $10\% \text{ B}_2\text{O}_3$  при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Получены кристаллы толщиной около  $10 \text{ мкм}$  и длиной  $200\text{-}3000 \text{ мкм}$  при выходе  $5\%$  [4].

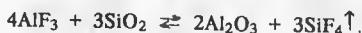
Вискерсы состава  $2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  синтезированы Р.К. Джонсоном (1965) при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  из шихты состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{LiCl}$ . В результате газотранспортной реакции  $\text{AlF}_3$  с  $\text{B}_2\text{O}_3$  при  $1000\text{-}1400 \text{ }^\circ\text{C}$  были получены нитевидные кристаллы состава  $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ .

Во ВНИИСИМСе разработана технология синтеза нитевидных кристаллов бората состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ . Используется шихта, содержащая  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Подготовка шихты заключается в измельчении исходных компонентов до крупности частиц не более  $40 \text{ мкм}$ , дозировании и смешивании их.

Синтез бората алюминия можно описать суммарной реакцией:



На первой стадии нагрева происходит образование промежуточных химически активных продуктов по реакции:

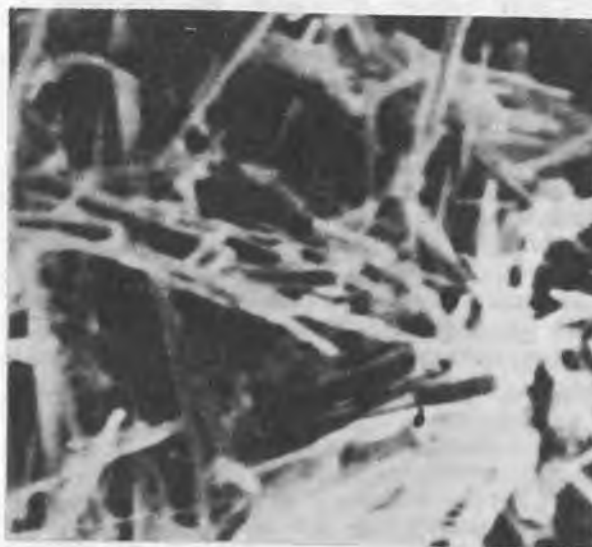


Выделяющаяся активная газовая фаза, состоящая из оксифторидов и фторидов кремния и алюминия, выполняет роль транспортирующего агента при росте вискерсов из газовой фазы, что ускоряет процессы кристаллизации, и позволяет проводить синтез при температуре  $1050\text{-}1150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Нитевидные кристаллы имеют толщину  $0,5\text{-}10 \text{ мкм}$  и длину  $5\text{-}100 \text{ мкм}$  (рисунок). Примеси представлены корундом в виде прозрачных микропластинок гексагональной формы в количестве до  $14\%$ . Насыпная масса порошка бората алюминия составляет  $0,41\text{-}0,650 \text{ кг/дм}^3$ . Интересным свойством нитевидных кристаллов является сильная электризация иголок при трении.

При синтезе из системы  $\text{AlF}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  выделяется токсичный тетрафторид кремния, полная утилизация которого производится по технологической схеме, подробно рассмотренной в работе [2].

Значительно более высоким выходом конечного продукта ( $88\text{-}92\%$  к массе исходной шихты) характеризуется процесс синтеза нитевидного бората алюминия  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  в тройной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$ . Продукт практически мономинеральный, примеси в незначительном количестве представлены корундом и стеклофазой. Насыпная масса порошка составляет  $0,3 \text{ кг/дм}^3$ .

Способы синтеза поликристаллического бората алюминия состава  $\text{Al}_x\text{B}_y\text{O}_z$ , где  $x = 16\text{-}22$ ,  $y = 2\text{-}5$ ,  $z = 30\text{-}36$ ,



Микрокристаллы бората алюминия  
Ув.  $\times 1000$

Характеристика	Показатель	
	Плотная керамика	Легковес ВНИИСИМС
Цвет	Белый	Белый
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,92	0,8-0,85
Открытая пористость, %	1	52-61
Предел прочности при сжатии, МПа	-	17,6-21,4
Теплопроводность, Вт/(м·К)	6,5	0,42-0,47
Твердость по Виккерсу	1300	-

запатентованы фирмой "Aluminium Company of America" (Pittsburg, USA) в 1989 г. [5]. Синтез проводили путем обжига при 800-1400 °С смеси различных соединений алюминия (оксид, гидроксид, хлорид, нитрат) и бора (оксид, гидроксид). Синтезированный борат алюминия измельчали и порошок прессовали в формах из графита при 800-1400 °С и давлении 17-24 МПа. В результате получали плотную керамику (таблица).

Для получения плотных огнеупорных композитов борат алюминия может быть предварительного смешан с оксидами, боридами, карбидами или нитридами [6]. Плотную керамику, состоящую из TiB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получили из сухой шихты, включающей AlB<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которую прессовали под давлением 35 МПа, а затем обжигали в атмосфере аргона при 1500 °С. Керамика имела плотность 3,3 г/см<sup>3</sup> и открытую пористость 12,8%.

Прочная легковесная керамика из бората алюминия (см. таблицу) получена во ВНИИСИМСе. Процессы синтеза и спекания происходят одновременно в одну стадию в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>. Обжиг шихты производят при температуре 1200-1400 °С и давлении 0,1-0,3 МПа в атмосфере воздуха.

Керамический материал из бората алюминия может быть изготовлен в виде конструкционных блоков различных размеров и формы. Механическая прочность обусловлена спутанноволокнистой текстурой, образованной сростками игольчатых кристаллов бората алюминия толщиной 1-5 мкм и длиной 5-50 мкм. Срастания микрокристаллов имеют ажурный характер, что определяет высокую открытую пористость материала. Материал хорошо поддается механической обработке. Низкая теплопроводность керамики при высокой пористости обеспечивает хорошие теплоизоляционные свойства, которые в сочетании с огнеупорностью делают материал перспективным для изготовления высокотемпературной теплоизоляции. Из-за высокого содержания бора (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13%) синтезированный керамический материал из бората алюминия может быть использован в качестве эффективного поглотителя нейтронного излучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник.* Т. 1. - Л.: Наука, 1969.
2. *Легковесный муллитовый огнеупор* / У.Г. Яроцкая, В.П. Голенко, В.А. Ваньшев и др. // *Разведка и охрана недр.* - 1992. - № 9. - С. 16-17.
3. *Минералы бора* / С.В. Малинко, И.И. Халтурина, А.А. Озол и др. - М.: Недра, 1991.
4. *Process for preparing aluminum borate whiskers* / T. Kitamura, K. Sakane, H. Wada e.a. // *US Patent.* - N 4, 925, 641. - May. 15. - 1980. - Int. Cl.<sup>5</sup> C01B35/12.
5. *Kay S.P. Aluminum borate based ceramic composite* // *US Patent.* - N 4, 804, 642. - Feb. 14. - 1989. - Int. Cl.<sup>4</sup> C04B35/10.
6. *Ray S.P. Light weight shaped opaque aluminum borate product and method of making same.* // *US Patent.* - N 4, 804, 646. - Feb. 14, 1989. - Int. Cl.<sup>4</sup> C04B35/48.

В.П. ГОЛЕНКО, В.А. ВАНЬШЕВ,  
Е.В. ПОЛЯНСКИЙ, Е.Г. ЯРОЦКАЯ,  
В.Г. ЯРОЦКИЙ

## СИНТЕЗ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Диоксид циркония ZnO<sub>2</sub> имеет несколько полиморфных модификаций кристаллов, устойчивых в разных интервалах температур [4]. Низкотемпературная моноклинная модификация (бадделит) при 1100-1200 °С обратимо переходит в тетрагональную модификацию (руффит); обратный переход происходит при 850-950 °С. Температура перехода в руффит повышается при наличии примеси SnO<sub>2</sub> [4]. Отмечался обратимый переход при 600-650 °С в метастабильную тетрагональную модификацию. В результате длительного нагревания при 1900 °С тетрагональная структура переходит в тригональную. В присутствии примеси ряда оксидов металлов (магний, кальций, лантаноиды) выше 1900 °С образуется устойчивая кубическая модификация (аркелит) со структурой типа флюорита. Температура плавления чистого диоксида циркония составляет 2690 ± 20 °С.

На основе диоксида циркония изготавливают самую прочную техническую керамику. Это вещество широко используют в производстве огнеупоров, абразивов, пигментов для керамики, стекла, датчиков кислорода, ювелирных кристаллов и т.д.

Изометрические микрокристаллы бадделита образуются путем твердофазного спекания аморфного порошка диоксида циркония при температуре 1000 °С. Температура синтеза снижается до 450 °С, если нагревать гель, образующийся при реакции ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O с аммиаком [4].

Во ВНИИСИМСе разработаны технологии синтеза бадделита с помощью одностадийного обжига аморфного порошка диоксида циркония с добавкой минерализаторов в атмосфере воздуха. В качестве минерализаторов используются фториды металлов II-III групп периодической системы.

Микрокристаллы бадделита образуются путем рекристаллизации - процесса диффузионного спекания, сопровождающегося возникновением центров кристаллизации и ростом одних кристаллических зерен относительно других [3]. Другая сторона этого процесса основана на уменьшении термодинамического потенциала системы кристаллов за счет уменьшения суммарной поверхности зерен либо за счет упорядочения кристаллической структуры. Процесс первичной рекристаллизации в массе, содержащей аморфный диоксид циркония, сопровождается жидкой и газовой фазами минерализатора, которые интенсифицируют образование центров кристаллизации бадделита и рост зерен новообразований. В зависимости от количества минерализатора образуются конечные продукты с разным количеством примесей (табл. 1). Примесь корунда появляется при использовании в качестве минерализатора фторида алюминия. При высокой температуре происходит пиролиз фторида с образованием гексагональных пластинчатых кристаллов корунда.

Отличительной особенностью синтетического бадделита является сильно развитая поверхность микрокристаллов (рисунок). Фракционный состав продуктов синтеза зависит от вида минерализатора, его количества в шихте, а также от температуры и времени синтеза. В изотермических условиях скорость зародышеобразования центров кристаллизации существенно возрастает в течение процесса, а скорость линейного роста кристаллов практически не зависит от времени.

Порошкообразный бадделит находит применение в качестве наполнителя в резинах и фторопластах при изготовлении диэлектрических пленочных материалов.

Искусственный кубический диоксид циркония - аркелит, стабилизированный различными примесями, характеризуется гранецентрированной ячейкой типа флюорита с a<sub>0</sub> = 0,5065 нм; плотность кристаллов 6,97 г/см<sup>3</sup> [4]. Методом гарниссажной плавки в Физическом институте им. П.Н. Лебедева АН СССР (ФИАН) в 1970 г. впервые син-



Микрокристаллы бадделейта  
Ув.×1000

Таблица 1  
Характеристика бадделейтовых материалов

Показатели	Материал бадделейто-корундовый (ТУ 41-07-030-87)	Бадделейт
Вид материала	Порошок	Порошок
Цвет	Белый, серый, желтый	Белый, серый
Состав, %	Бадделейт, не менее 80 Корунд, не более 20	Бадделейт, не менее 98
Примеси, %	Не более 10	Не более 2
Потери массы при прокаливании до 900 °С, %	Не более 0,3	Не более 0,1
Размер микрокристаллов, мкм	1-10	1-7
Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	1,0-1,8	1,3
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	-	23-25

тезировали крупноблочный кристаллический материал на основе ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>, названный фианитом. Устойчивость кубической структуры фианита обеспечивается присутствием стабилизирующего оксида металла из ряда: Mg, Ca, Y, Sc, Sm, Eu, Gd, Tm, Yb, La, Pr, Ho и др. Фианиты разного состава обладают огнеупорностью и химической стойкостью. Твердость кристаллов по шкале Мооса 8, микротвердость 14000-20000 МПа/м<sup>2</sup>, плотность 5,5-6 г/см<sup>3</sup>, n = 2-2,2, дисперсия 0,059-0,065 [1]. Окраска фианитов и их плотность определяются химическим составом (табл. 2). Температура плавления фианитов 2600-2750 °С. Этот материал не окисляется и не испаряется при температурах до 2500 °С, до 300 °С является диэлектриком, выше этой температуры становится проводником.

Из фианита изготавливают оптические линзы, обеспечивающие высокую степень увеличения. Перспективен этот материал при производстве высокотемпературных нагревателей для работы в окислительной атмосфере. Традиционно используется фианит в качестве ювелирного ограночного сырья вследствие высоких оптических показателей, твердости и разнообразной окраски камней.

Аналогичный фианиту кристаллический материал для имитации драгоценных камней выпускают: в США фирма "Серез Корпорейшн" под названием "диамонеск", в Швейцарии фирма "Гранд Лдевахирджан СА" - "джевалит", в Австрии фирма "Д. Сваровски энд К<sup>о</sup>" - "циркония". Большое количество фианитоподобного материала производят в странах Юго-Восточной Азии. Под торговым названием "сиокс" на мировом рынке известны кристаллические ювелирные материалы на основе ZrO<sub>2</sub> изумрудно-зеленого и сапфино-синего цветов.

Возможность синтеза фианита тесно связана с достиже-

Таблица 2

Цветовая гамма ювелирных кристаллов фианита

Хромофор	Содержание, %	Цвет	Имитация камня
Y <sup>3+</sup>	14-44	Бесцветный	Алмаз
Pr <sup>3+</sup>	2-20	Темно-вишневый	Рубин
Ce <sup>4+</sup>	2-20	Красно-бордовый	Рубин
Ce <sup>4+</sup>	0,1-2	Огненно-красный	Шпинель
Ce <sup>3+</sup>	0,1-2	Желто-оранжевый	Падпараджа
Er <sup>3+</sup>	1-5	Розовый	Воробьевит
Tb <sup>3+</sup>	0,01-5	Желтый	Гелиодор
Pr <sup>3+</sup>	0,1-2	Янтарный	Янтарь
Cu <sup>2+</sup>	0,5-2	Темно-желтый	Цитрин
Ti <sup>4+</sup>	0,1-2	Желто-коричневый	Гиацинт
Ni <sup>2+</sup>	0,1-2	Светло-коричневый	Топаз
Ho <sup>3+</sup>	0,1-5	Зелено-желтый	Демантоид
Fe <sup>3+</sup>	0,01-0,8	Желто-зеленый	Хризолит
Tu <sup>3+</sup>	1-5	Бледно-зеленый	Берилл
V <sup>3+</sup>	0,1-1	Серо-зеленый	Гроссуляр
Dy <sup>3+</sup>	3-5	Салатно-зеленый	Хризопраз
Cr <sup>3+</sup>	0,1-1	Оливковый	Оливин
Cu <sup>2+</sup>	0,1-0,5	Светло-голубой	Аквамарин
Nd <sup>3+</sup>	0,01-3	Сиреневый	Кунцит
Co <sup>3+</sup>	0,01-0,5	Красно-фиолетовый	Аметист
Mn <sup>4+</sup>	0,1-1	Коричнево-фиолетовый	Сапфир
Любые	-	Черный*	Морион

\* Получен при отжиге кристаллов в вакууме или при обработке γ-излучением.

ниями в области получения высоких температур с помощью высокочастотных генераторов. Во ВНИИ ТВЧ (г. С.-Петербург) разработана целая серия установок "Кристалл" [2], предназначенных для плавления и синтеза высокотемпературных кристаллов.

В рабочей зоне ВЧ-установок расположен "холодный" контейнер, представляющий собой водоохлаждаемый цилиндрический тигель, состоящий из нескольких медных пустотелых сегментов. В тигель загружается смесь из ZrO<sub>2</sub> и оксида стабилизирующего элемента. Для стартового плавления в центральную часть тигля помещают небольшое количество металла (20-50 г), не загрязняющего расплав, например Zr или Y. При включении установки металл разогревается и плавится с образованием электропроводящей жидкой фазы, инициирующей плавление шихты. Расплавляют всю шихту, кроме гарниссажа - слоя толщиной 3-5 мм около стенок и на дне водоохлаждаемого тигля. При необходимости в расплав добавляют шихту с помощью специального устройства. С целью стабилизации границы расплав - гарниссаж обычно выдерживают расплав перед началом кристаллизации в течение 0,1-1 ч. Затем включают механизм протяжки и вертикально опускают тигель с расплавом из инфлюэнтного участка электромагнитного поля со скоростью 2-30 мм/ч при таком одновременном снижении мощности генератора, чтобы температура остаточного расплава осталась в заданных пределах.

В результате синтеза образуется слиток кристаллов, покрытый снаружи слоем непроплавленной шихты и сверху стекловидной коркой застывшего остаточного расплава. При ударе слиток легко раскалывается с образованием столбчатых кристаллов фианита. Средний выход кристаллов, пригодных для ювелирной обработки, составляет около 20% от массы исходной шихты.

Качество и выход бесцветного фианита в большой степени зависят от чистоты компонентов шихты. Обычно используются порошкообразные оксиды ZrO<sub>2</sub> (марка ЦрО-1 и выше) с содержанием основного вещества не менее 99,93% и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (марка ИтО-Люм и выше) с содержанием не менее 99,98%. Из вредных примесей следует отметить SiO<sub>2</sub>. Иногда в бесцветном фианите встречается небольшой желтоватый оттенок, который может быть ликвидирован отжигом кристаллов на воздухе при температуре выше 800 °С.

Окрашенные кристаллы фианита могут быть синтезированы из шихты, содержащей в качестве компонента некондицион-



## ТЕХНИЧЕСКИЕ ВИДЫ КВАРЦА



Во ВНИИСИМСе впервые в мире разработана технология выращивания кристаллов оптического кварца, которая запатентована в ряде стран. Оптический кварц поставляется в виде монокристаллических блоков «Z» и «X»-ориентаций толщиной до 40 мм, правой и левой энантиоморфной модификации. По основным физическим и оптическим характеристикам эти кристаллы соответствуют лучшим природным оптическим аналогам, а по прозрачности в широком диапазоне длин волн (особенно в ультрафиолетовой части) значительно превосходят природные (свыше 90% при 220 нм). Искусственный оптический кварц успешно применяется в серийных и уникальных оптических приборах. ВНИИСИМС предлагает помимо кристаллов заготовки любой ориентации.

◆Кварц пьезоэлектрический блокочный отличается от остальных типов кристаллов наличием только одной пирамиды роста и отсутствием твердых и газовой-жидких включений.

Кристаллы выращиваются на затравках срезов ZY, XY (толщина 15–30 мм, длина 150–250 мм). Добротность, определяемая методом поглощения в ИК-области спектра, для первого сорта  $\geq 2,5 \times 10^6$ , для второго  $\geq 1,8 \times 10^6$ . Кристаллы свободны от электрических и оптических двойников, трещин и сколов. Ориентация Z-поверхности относительно оси X  $0^\circ 00' \pm 30'$ . Шероховатость опиленной поверхности не более 40 мкм. Плоскостность опиленной поверхности не менее 0,1 мм.

◆Кварц пьезоэлектрический малодислокационный поставляется в виде блоков срезов ZY и XY и кристаллов среза ZY, выращенных на прямоугольных затравках правой энантиоморфной модификации.

Размеры кристаллов: по оси Y до 200 мм; по оси X до 70 мм; по оси Z до 60 мм.

Размеры блоков: по оси Y до 170 мм; по оси X до 70 мм; по оси Z до 35 мм.

Могут поставляться кристаллы и блоки других размеров по согласованию.

Количество каналов травления составляет 2–5, 5–15, 15–30 шт/см<sup>2</sup> в зависимости от сортности кварца.

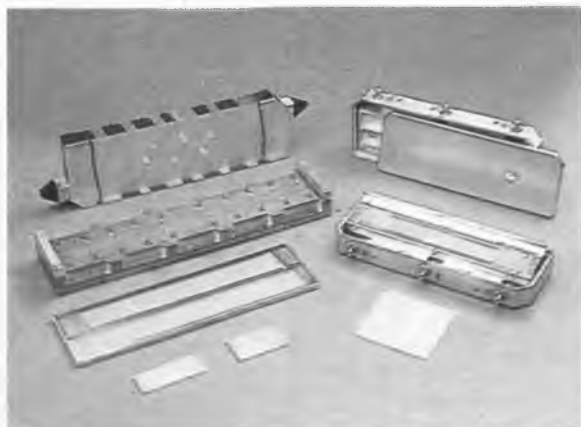
Кварц пьезоэлектрический малодислокационный применяется в основном для изготовления пьезоэлементов и акустоэлектронных устройств, работающих преимущественно в диапазоне высоких частот.

## Кварцевые резонаторы

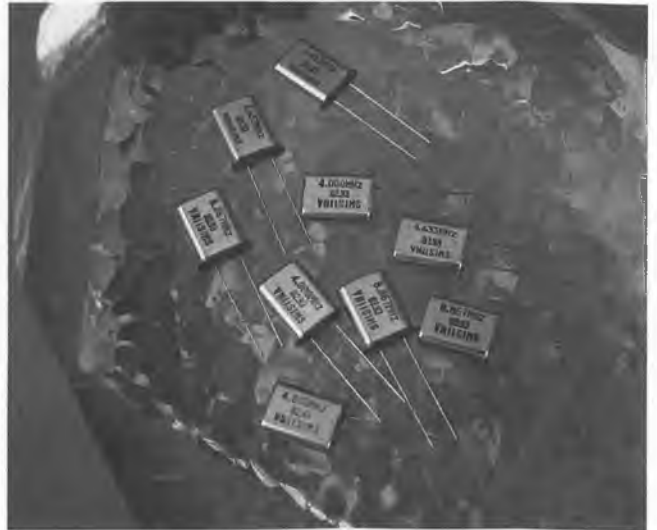
Кварцевые резонаторы изготовлены с учетом современной технологии на оборудовании ведущих японских фирм и применяются: в телевизионных приемниках системы ПАЛ, декодерах СЕКАМ – ПАЛ; устройствах дистанционного управления радиоаппаратурой и персонального вызова; переговорных устройствах; радиоудлинителях и радиотелефонах; тактовых генераторах ПЭВМ и микропроцессоров; устройствах охранной сигнализации; электронных играх и таймерах.

### Техническая характеристика

Тип корпуса	TR49 (НС 49/U) Отечественный аналог – МД		
Номинальная частота, МГц	4,000	4,4346	8,8672
Динамическое сопротивление, Ом, не более	100	90	40
Точность настройки при 25 °С	±30×10 <sup>-6</sup>		
Интервал рабочих температур, °С	от -10 до +60		
Макс. отн. изменение частоты в интервале рабочих температур	±30×10 <sup>-6</sup>		
Статистическая емкость, пФ	4,5±1		
Емкость нагрузки, пФ	16±0,5		



## Акустоэлектронные устройства



Во ВНИИСИМСе производятся изделия из пьезокварца, применяемые в радиолокации, радиосвязи, оптике и акустооптике, а также в измерительной технике (датчиках давления, силы, ускорения и т.п.).

♦Согласованные фильтры и линии задержки на ПАВ с ВПШ со следующими параметрами:

центральные частоты, МГц	12...90
полоса частот (девиация), МГц	1...20
длительность сигнала (дисперсия), мкс	4...108
коэффициент сжатия	20...500

Отклонение времени задержки сжатого сигнала от номинального значения в зависимости от параметров сигнала и звукопровода не превышает 0,3 от длительности сжатого сигнала. Виды сигналов: линейная и нелинейная модуляция, фазоманипулированные.

♦Линии задержки на ОАВ:

время задержки сигналов, мкс	150...1500
центральная частота, МГц	18...60
полоса частот, МГц	2...8
точность времени задержки, мкс	20·10 <sup>-3</sup> ...3

♦Кварцевые элементы для резонаторов, монокристаллических фильтров с посадкой на частоту травлением:

диапазон частот, МГц	4...25
----------------------	--------

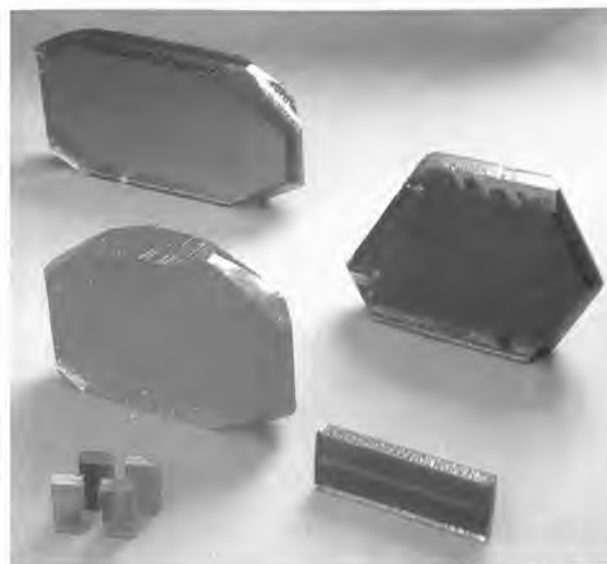
Элементы имеют форму дисков диаметром 7–10 мм или прямоугольные размером от 5х6 до 34,5х14,5 мм.

♦Пластины для изделий на ПАВ. Звукопроводы из пьезокварца различных срезов и размеров. Например, срез XY – размер звукопровода 5х400х60 мм, срез YX – 5х250х20 мм, срез ST – 5х250х20 мм, срез ST для групповых технологий – 0,8х60х60 мм и т.д.

## Аметист

Во ВНИИСИМСе впервые в мире выращен аметист являющийся полным аналогом природного. По ювелирным качествам он не уступает, а иногда даже превосходит лучшие сорта уральского аметиста. Камень обладает пурпурным оттенком, при повороте переходящим в красный, что делает аметист особенно эффектным. Большое впечатление производит его способность изменять густоту окраски в зависимости от положения камня по отношению к лучу света. Окраска аметиста термо- и светоустойчива. За свои высокие ювелирные качества аметисты ВНИИСИМСа были удостоены Золотой медали Лейпцигской ярмарки. Способ получения синтетических аметистов запатентован в ряде зарубежных стран.

## Цветной кварц



Во ВНИИСИМСе выращиваются ювелирные разновидности кварца. Дымчатый кварц, морион и цитрин являются полными аналогами природных, но превосходят их разнообразием цветов. Особенно ценится цитрин с красновато-винным оттенком («Мадера»). Кварц голубых, синих (перунит) и зеленых (празиолит) тонов в природе не встречается. Он тверд и прозрачен как горный хрусталь, аналогом которого и является по структуре и свойствам. В богатой палитре цветов нашего кварца Вы найдете голубовато-зеленые тона уральского изумруда, густую зелень хромдиоксида, теплые золотистые и коричневые оттенки хризолита и демантоида, нежную голубизну топаза, васильковую синеву сапфира.

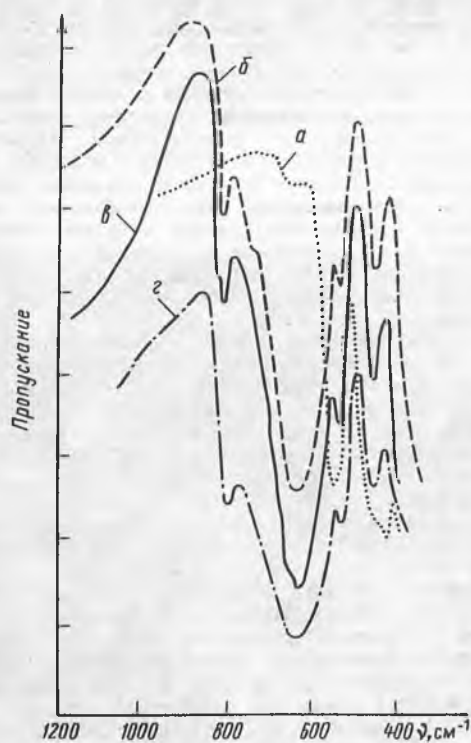


Рис. 1. ИК-спектры соединений  $Gd_2O_3$  (а),  $M'$ -формы  $GdTaO_4$  (б),  $M$ -формы  $GdTaO_4$  (в),  $Ta_2O_5$  (z)

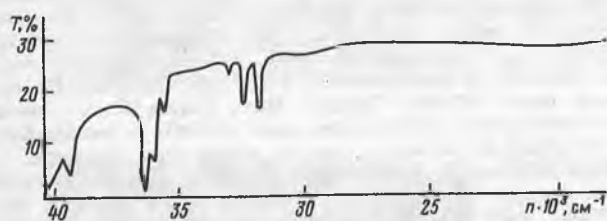


Рис. 2. Спектр поглощения  $GdTaO_4$



Рис. 3. Спектр фотолюминесценции монокристалла  $GdTaO_4$  ( $\lambda_{ex}=225$  нм)

ные частоты кристаллической решетки с участием ионов  $Gd^{3+}$  и  $O^{2-}$  располагаются в спектральном диапазоне  $\nu < 600$   $cm^{-1}$ , как следует из рис. 2. При этом в ИК-спектре  $GdTaO_4$  (рис. 2) отмечается совпадение высокочастотных колебаний  $Gd-O$  с низкочастотными колебаниями  $Ta-O$ . По

этой причине относительные интенсивности указанных полос (540 и 460  $cm^{-1}$ ) варьируют при изменении соотношения  $Ta^{5+}$  и  $Gd^{3+}$ . Из рис. 2 видно, что спектральная картина для этих образцов практически идентична. ИК-спектры расположены в одной и той же области (850 - 400  $cm^{-1}$ ). В обоих случаях сложный контур кривой поглощения в области 800 - 600  $cm^{-1}$  разлагается на одно и то же число компонентов с одинаковым положением и практически неизменными относительными интенсивностями. Приведенные на рис. 2 полосы поглощения, вероятно, связаны с внутренними колебаниями анионной группировки  $TaO_4$  (это предположение подтверждается сравнением спектров  $GdTaO_4$  со спектром оксида тантала, которые должны быть наиболее чувствительны к изменениям в пространственном строении при переходе от  $M$ -формы к  $M'$ -форме вследствие сокращения длин связей  $Ta-O$ . Однако ожидаемые изменения в ИК-спектрах (в условиях спектрального разрешения, достигаемого при комнатной температуре) нами не обнаружены.

Основные электронные переходы  $GdTaO_4$  исследовались по спектрам оптического поглощения (см. рис. 2). Узкие полосы поглощения, расположенные в спектральных интервалах 35 000 - 37 000 и 32 000 - 33 000  $cm^{-1}$ , обусловлены  $f-f$  переходами ионов гадолиния и могут быть интерпретированы на основе данных о системе электронных уровней свободных ионов  $Gd^{3+}$  (Свиридов Д.Т. и др., 1976).

Люминесценция редкоземельных танталатов подробно изучалась в работах [3, 4]. Исследуя ортотанталат иттрия, авторы нашли слабую люминесценцию в области 335 нм. Край поглощения данного соединения расположен в области ~ 225 нм, так что возбуждение возможно лишь длиной волны ультрафиолетового излучения. Если возбуждать излучением с длиной волны 254 нм, то люминесценция наблюдается в области ~ 420 нм, и она значительно слабее.

Согласно работе [4], соединение  $GdTaO_4$  не люминесцирует. Люминесценция танталатной группы  $TaO_4$  наблюдается в ультрафиолетовой области. Люминесценция матрицы перекрывает уровни энергии иона  $Gd^{3+}$  (особенно  ${}^6P_{7/2}$ ,  ${}^6P_{5/2}$  и  ${}^6P_{3/2}$ ). Авторы предполагают, что происходит перенос энергии от танталатной группы к окружающим ионам  $Gd^{3+}$ . Так как концентрация данных ионов велика, происходит концентрационное тушение люминесценции всего соединения.

Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $GdTaO_4$  при возбуждении с длиной волны 225 и 250 нм приведены на рис. 3, из которого видно, что спектр люминесценции представлен широкой полосой с максимумом в области 390 нм. Интенсивность люминесценции слабая. Вероятно, значительная часть энергии возбуждения танталатной группы передается ионами гадолиния и усиливает люминесценцию указанных ионов. Как и в других соединениях, содержащих большие концентрации гадолиния, происходит концентрационное тушение. Однако полного гашения люминесценции не наблюдается. Это, возможно, связано с тем, что танталатная группа не полностью передает поглощенную энергию ионам  $Gd^{3+}$ .

Таким образом, исследования выращенных монокристаллов ортотанталата гадолиния показали, что данные кристаллы получены в двух модификациях (формах  $M$  и  $M'$ ) и люминесцируют в области 390 нм. Указанная матрица является перспективным материалом для активации другими элементами с целью получения новых люминесцентных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А. Танталаты трехвалентных металлов. - М.: Наука, 1986.
2. Соединения редкоземельных элементов / Химия редких элементов / П.А. Арсеньев, В.В. Глушкова и др. - М.: Наука, 1985.
3. Ammers M.J.J., Phasse G. Energy transfer phenomena in  $Tb^{3+}$  - activator gadolinium tantalate - ( $GdTaO_4$ ) // Mater. res. bull. - 1984. - V. 19. - P. 759-768.
4. Blasse G., Brill A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure // Y. luminescence. - 1970. - V. 3. - P. 109-131.
5. Yamasaki J., Sugitany Y. Flux growth of double oxide crystal of tantalum and rare-earth elements // Bul. Chem. Soc. Jap. - 1979. - V. 52. - P. 621-622.

# СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ

© Б.Н. Колодиев, 1995

Б.Н. КОЛОДИЕВ

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ФТОРФЛОГОПИТА

В работах [3, 4, 6], посвященных исследованию электрических свойств синтетической слюды, отмечается монотонное возрастание тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) фторфлогопита с увеличением температуры ( $T$ ). Сведения о наличии релаксационных процессов в синтетическом фторфлогопите сообщаются лишь в работах [1, 2]. В настоящем сообщении приводятся некоторые новые данные по диэлектрическим свойствам монокристаллов указанного вида слюды.

Монокристаллические образцы синтетического фторфлогопита с воженными при температуре 1103 К платиновыми электродами характеризуются наличием релаксационных максимумов в частотно-температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне звуковых, радио- и более высоких частот при температурах 530-880 К. Релаксационные максимумы  $\text{tg } \delta$  ( $T$ ) наблюдаются у фторфлогопитов, выращенных и методом спонтанной кристаллизации, и синтезированных на затравках. При этом эффект релаксации, имеющий место в кристаллах нормальной стехиометрии, сохраняется у разновидностей фторфлогопита с изоморфными примесями Na, Ti, Cs, Ba и другими. Однако ранее не отмечалось, что при измерениях  $\text{tg } \delta$  на частотах 0,1 - 10 кГц мостовым методом (прибор МЛЕ-1) диэлектрическая релаксация проявляется не во всех образцах с воженными Pt-электродами: релаксационные максимумы  $\text{tg } \delta$  наблюдаются для образцов емкостью не менее 160 пФ. Для пластин меньшей электрической емкости наблюдается монотонное увеличение  $\text{tg } \delta$  с уменьшением частоты  $f$  и ростом температуры. Возможной причиной зависимости частотно-температурного поведения  $\text{tg } \delta$  от емкости образца может являться специфика электрической схемы моста МЛЕ-1, поскольку при измерении диэлектрических потерь на радио- и высоких частотах с использованием приборов с индией схемными решениями (типа ИП-ЗБ, Е10-5, ВМ-271 "Тесла") релаксационные максимумы  $\text{tg } \delta$  проявляются на образцах любой емкости. Понятно, что температура, при которой наблюдается диэлектрическая релаксация, тем выше, чем больше частота измерения.

У образцов фторфлогопита, не подвергавшихся высоко-температурной (> 1100 К) обработке при нанесении электродов, релаксационные максимумы в частотно-температурных зависимостях  $\text{tg } \delta$  отсутствуют, однако в этом случае в интервале температур 290-980 К наблюдаются области резкого уменьшения величин  $\text{tg } \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  после их роста при нагревании [2].

Начальная температура такого аномального уменьшения указанных параметров не зависит от частоты. Внешне это выглядит как наличие асимметричных максимумов в температурном ходе  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon$ . Такие максимумы нерелаксационной природы проявляются, в частности, при температурах около 630, 720, 830 К и др. Подобное диэлектрическое поведение фторфлогопита наблюдается при использовании накладных платиновых электродов, серебряных электродов, нанесенных при комнатной температуре из пасты типа "Дегусса", а также платиновых электродов, нанесенных методом катодного распыления, т.е. металлизированных при невысоких температурах.

В работе [1] высказано предположение, что у образцов фторфлогопита с электродами из серебряной пасты, вжигавшимися при  $T = 748$  К, температурные максимумы  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon(T)$  в области 685-730 К являются релаксационными. Однако дальнейшие исследования показали, что максимумы диэлектрических характеристик при этих температурах для образцов с указанными серебряными электродами не имеют релаксационной природы (как и у отмеченных выше образцов с электродами напыленными, накладными и нанесенными из пасты при комнатной температуре). Это показало отсутствие частотного сдвига максимумов  $\text{tg } \delta(T)$  и зависимостей  $\epsilon(T)$  в интервале 685-730 К. Таким образом, диэлектрические

экстремумы при этих температурах вызываются не релаксацией ионов  $\text{Ag}^+$ , как предполагалось в работе [1]. Они отражают, скорее всего, различные химические процессы в слюде при ее нагреве (дегидратация, дегидроксиляция, окисление железа, способствующие уменьшению потерь), а также процессы образования объемного заряда при рекомбинации ответственных за диэлектрические потери дефектов с термически активируемыми акцепторными центрами в метастабильные пары (или комплексы) с их последующей диссоциацией.

В то же время для образцов фторфлогопита со всеми указанными электродами диэлектрическая проницаемость имеет отрицательный температурный коэффициент  $\epsilon$  в определенной области низкотемпературного интервала ~ 320-630 К, протяженность которой зависит от частоты измерения и вида тепловой обработки при металлизации. Здесь главное уменьшение диэлектрической проницаемости наблюдается после ее роста при нагревании от комнатной температуры [1]. В работе [5] приводится утверждение о том, что имеется следующая связь между абсолютными величинами диэлектрической проницаемости кристаллических веществ и ее температурными коэффициентами: ТК всегда положительна при  $\epsilon < 10$  и отрицательна, если  $\epsilon > 30$ . Однако наши результаты, полученные экспериментально для синтетической слюды, показывают, что это не всегда так, поскольку у одного и того же образца фторфлогопита со значением  $\epsilon = 5,8-6,3$  при комнатной температуре наблюдается наряду с положительным и отрицательный температурный коэффициент плавно меняющейся диэлектрической проницаемости [1]. Рассматриваемое постепенное уменьшение  $\epsilon$  с ростом температуры обусловлено не тепловым расширением образца (оно учитывалось при измерениях и расчетах) и не доминированием электронной поляризации над ионной, а вызывается, по-видимому, тепловой ориентационной поляризацией молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и групп  $(\text{OH})^-$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колодиев Б.Н., Аникин И.Н. Релаксационные процессы в кристаллах фторфлогопита // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1969. - Т. 5. - № 8. - С. 1142 - 1147.
2. Колодиев Б.Н. О диэлектрической релаксации в синтетическом фторфлогопите // Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках: Межвузов. сб. - М.: МИЭМ, 1984. - С. 150-152.
3. Лейзерзон М.С. Синтетическая слюда. - М. - Л.: Госэнергоиздат, 1962.
4. Herspung A. Fortschritte in der Entwicklung verlustarmer Kondensator - keramiken // Elektrotechnische Zeitschrift. - 1956. - Н. 1 - С. 1-6.
5. Herspung A. Zur Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten in festen Stoffen // Z. angew. Phys. - 1966. - Bd. 20. - Н. 5. - С. 369-374.
6. Noda T. Synthetic mica research in Japan // Journ. Amer. Ceram. Soc. - 1955. - V. 38. - N 4. - P. 147-152.

© Л.А. Самойлович, В.Г. Балакирев, С.М. Самойлович, 1995

Л.А. САМОЙЛОВИЧ, В.Г. БАЛАКИРЕВ,  
С.М. САМОЙЛОВИЧ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО И ПРИРОДНОГО БЛАГОРОДНОГО А-ОПАЛА

Известно, что большинство природных благородных опалов являются аморфной разновидностью кремнезема, состоящей из одномерных первоначально сферических глобул кремнезема, упакованных

ванных по принципу плотнейшей кубической гра-  
нецентрированной или гексагональной упаковки  
[1, 4]. При такой упаковке глобул между ними  
образуются тетраэдрические и октаэдрические  
пустоты, заполненные кремнеземом второй гене-  
рации с показателем преломления, несколько  
отличающимся от показателя преломления самих  
глобул, в результате чего создается трехмерная  
решетка, способная дифрагировать свет. Опалы с  
упорядоченной микроструктурой имеют игру цве-  
тов (иризацию). Цвет иризации зависит от  
размера глобул.

Синтез благородного опала, аналогичного по  
своим свойствам природному А-опалу, позволяет  
выявить интересные особенности микроструктуры,  
связанные с динамикой процесса его формирова-  
ния.

В настоящей статье мы приводим данные по  
изучению синтетических благородных опалов  
(СБО) и опаловидных материалов, полученных  
нами, а также природных благородных опалов  
(ПБО) некоторых месторождений (Венгрия, Гон-  
дурас).

Процесс получения СБО включает три основные  
стадии: синтез монодисперсных сферических гло-  
бул кремнезема, формирование упорядоченной  
структуры в виде трехмерной кубической или  
гексагональной упаковки и упрочнение структу-  
ры. Основное внимание было уделено динамике  
процесса упрочнения упорядоченных структур при  
получении СБО, по своим свойствам близким к  
ПБО. Заметим, что синтезированный нами СБО со-  
держит 95-98%  $\text{SiO}_2$  и 5-2%  $\text{H}_2\text{O}$ , имеет показате-  
ль преломления 1,42-1,44, плотность 2,0-  
2,2 г/см<sup>3</sup>, термически устойчив до 900 С (белый  
СБО) и 520 С (черный СБО) и обладает игрой  
цветов во всей видимой части спектра.

Монодисперсные сферические глобулы кремнезе-  
ма получали из оргонозолей, используя реакцию  
гидролиза тетраэтоксисилана в спиртоаммиачной  
среде [5]. Упорядоченный неупрочненный осадок  
опаловидного материала формировался за 3-4 ме-  
сяца спонтанным осаждением сферических глобул  
из монодисперсных суспензий. Упрочнение опало-  
видного материала осуществляли высушиванием  
осадка при обычных условиях, а также высокотем-  
пературной обработкой в интервале 100-  
900 С. Межглобулярное пространство заполняли  
кремнеземом.

Рассмотрим некоторые аспекты строения отде-  
льных глобул аморфного кремнезема и упорядо-  
ченной структуры опалового материала в процес-  
се его упрочнения. Съемки производились на  
электронном микроскопе IEM-200 СХ. Использо-  
вались два электронно-микроскопических метода:  
непосредственное изучение фрагментов СБО и ПБО  
на просвет и метод реплик. При исследовании на  
просвет кусочки опала размером 1 мм раздавли-  
вались между двумя полированными поверхностями.  
Полученная пудра насыпалась на медную се-  
точку с угольной подложкой, а затем сеточка  
монтировалась в держателе электронного микро-  
скопа. В методе реплик использовали свежий  
скол, слегка протравленный в HF.

На стадии суспензии частицы аморфного крем-  
незема находятся во взвешенном состоянии в  
дисперсионной среде. Уже в этом состоянии на-  
блюдается начальное упорядочение (рис. 1). Ча-  
стицы сильно гидратированы, пористы, несут на  
поверхности электрический заряд, что препятст-  
вует их слипанию друг с другом.

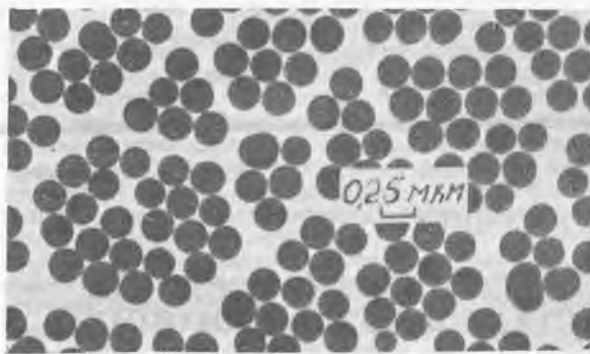


Рис. 1. Суспензия частиц аморфного кремнезема

Неупрочненный осадок опаловидного материала,  
образующийся при седиментации, имеет упорядо-  
ченную структуру, но связь между отдельными  
глобулами настолько слабая, что осадок легко  
дезинтегрируется. На рис. 2, а изображена мик-  
роструктура скола опаловидного материала, вы-  
сушенного при 100 С. Отдельные глобулы очень  
слабо связаны между собой, материал легко раз-  
рушается и может быть диспергирован до состоя-  
ния суспензии. Однако уже можно проследить не-  
которые структурные особенности. В частности,  
поверхность скола может представлять собой  
плоский и ровный слой шаров. При отклонении  
поверхности скола от рациональных плоскостей  
"суперкристалла" присутствуют ступени скола,  
высота которых обычно равна межплоскостному  
расстоянию  $d_{(111)}$ ,  $d_{(100)}$ ,  $d_{(110)}$ . Необходимо  
заметить, что сферическая форма глобул, вы-  
ходящих на поверхность скола, постепенно  
изменяется в течение нескольких дней: глобулы  
уплощаются, по-видимому, вследствие действия  
сил поверхностного натяжения. Данные по из-  
мерению расстояния распространения деформации  
в глубину агрегата отсутствуют.

Фрагменты структуры этого же опала, получен-  
ные на просвет, представляют изящный рисунок  
плотнейшей упаковки различных ориентировок, на  
котором можно проследить до четырех слоев  
(рис. 2, б).

На электронно-микроскопических изображениях  
свежих сколов благородного опала поверхность  
скола ровная или слегка искривленная, на ней  
хорошо различаются периодически расположен-

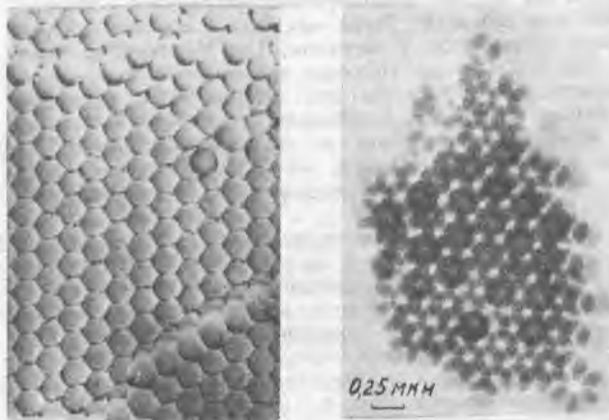


Рис. 2. Исходный опаловидный материал:  
а - реплика; б - режим просвечивания

ные пустоты [1, 3, 4]. Форма и размеры этих пустот не соответствуют форме и размерам пустот идеальной плотнейшей кристаллографической упаковки, так как диаметр глобул кремнезема в ПБО в 1,155 раза больше диаметра глобул в идеальной упаковке. Реальную плотнейшую упаковку благородных опалов мы назвали модифицированной. Модифицирование опала в природных условиях может происходить путем отложения кремнезема при просачивании флюидов через первоначальный осадок или уплотнение деформацией сжатия.

Проследим модифицирование структуры синтетического опаловидного материала, проводящее его к упрочнению. Упрочнения достигали тремя способами: термическим отжигом на воздухе, автоклавной обработкой в парах воды и пропиткой опаловидного материала кремнеземом. Термическое воздействие в основном приводит к образованию более прочных силексановых связей Si-O-Si взамен более слабых силанольных Si-OH-Si между близко расположенными группами геля как внутри глобул, так и между глобулами.

Микроструктура опаловидного материала, подвергнутого только высокотемпературному отжигу на воздухе в интервале 100-900 °С, изменяется незначительно - глобулы по-прежнему имеют лишь точечное касание, глобулярное строение самих частиц с ростом температуры не исчезает. Согласно литературным данным [2], уложенные периодически глобулы кремнезема размером 150-550 нм (вторичные глобулы) сами состоят из более мелких глобул размером 10 нм (первичные глобулы). Первичные глобулы в осадочных ПБО уложены в нескольких концентрических сферических слоях, в вулканических ПБО они уложены беспорядочно.

Необходимо заметить, что экспериментально очень трудно визуализировать строение частиц кремнезема в благородных опалах. Это производится двумя способами: либо с помощью тончайшего травления ПБО и СБО, либо путем легкого подсушивания материалов при повышенных температурах на воздухе (рис. 3). Используя эти методы мы установили, что первичные глобулы во вторичных глобулах СБО уложены беспорядочно, так же, как и в ПБО вулканического происхождения. Относительное упрочнение материала при повышении температуры, по-видимому, происходит преимущественно за счет образования силанольных связей. Межглобулярное пространство не заполнено. Пористость по объему составляет 25-20%. Межглобулярные пустоты сообщаются между собой, как и в опаловидном материале, высушенном при 100 °С.

Если опаловидный материал (см. рис. 2) подвергнуть автоклавной обработке, то модифицирование структуры происходит следующим образом. Соприкасающиеся между собой глобулы кремнезема в местах контакта обладают отрицательной кривизной и минимумом растворимости, в то время как в местах глобул с положительной кривизной растворимость кремнезема выше. Поэтому при повышенных  $T$  и  $P$  происходит перенос кремнезема в пределах глобулы из мест с положительной кривизной в места с отрицательной кривизной. В результате возникает контактная область между глобулами. Пары воды при этом играют роль катализатора, а отложение кремнезема приводит к срастанию частиц без существенного изменения их первоначального размера. Повыше-



Рис. 3. Строение частиц кремнезема СБО  
Реплика: а - травление в 10% HF 30 с; б - отжиг 350 °С



Рис. 4. Различные стадии модифицирования опалового материала  
Реплика: а - начало процесса; б - промежуточная стадия модифицирования

ние температуры обработки вызывает рост растворимости кремнезема и ускорение процесса спекания частиц.

На рис. 4 изображены реплики микроструктуры опалового материала на различных стадиях упрочнения при автоклавной обработке. Если глобулы кремнезема касаются друг друга по площадкам очень малого размера ("точкам"), то при сколах излом происходит между частицами, а места бывшего касания глобул прослеживаются в виде точечных бугорков или ямок (рис. 4, а). С увеличением температуры или времени обработки площадки касания расширяются. Как правило, при достаточном упрочнении раскол при приготовлении препарата происходит по объему глобул (рис. 4, б).

Материал после автоклавной обработки становится менее пористым, хотя объем пустот все еще велик и составляет 12-18% от общего объема. Уменьшение пористости связано с изменением пустот при автоклавной обработке. Если автоклавная обработка производится в парах чистой воды, строение вторичных глобул кремнезема резко изменяется: пустоты неправильной формы между первичными глобулами трансформируются в сферические поры, при этом вторичные глобулы кремнезема становятся похожими на пеноподобный материал (рис. 5, а). Интересно отметить, что контраст перешейка между частицами несколько темнее, чем в других местах глобул, и это обусловлено большей плотностью вещества перешейка.

Если же автоклавную обработку проводить в слабощелочных условиях, то можно ликвидировать пористость глобул. Происходит как бы спекание всей массы частиц. Следует заметить, что упорядоченная структура опаловидного материала



Рис. 5. Модифицированная микроструктура опала. Автоклавная обработка:  
а - пары воды, режим просвечивания; б - слабощелочные условия, реплика

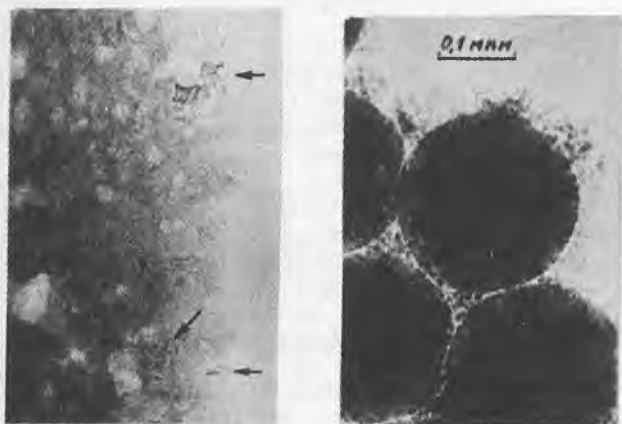


Рис. 6 Опаловидный материал. Режим просвечивания:  
а - зародыши α-кristобалита (указаны стрелками); б кремнезем вторичной генерации в пустотах

очень чувствительна к гидротермальному воздействию и может быть легко разрушена при несоблюдении параметров обработки. На рис. 5, б приведена микроструктура скола СБО, деформированного высокотемпературной гидротермальной обработкой. Глобулы и пустоты утратили форму, материал как бы начал плавиться, игры цветов не наблюдалось.

При термообработке опалового материала на воздухе до 900 С, в также при гидротермальном модифицировании структуры до 400 С и 10 МПа опал оставался аморфным. Переход в структуру λ-кristобалита наблюдали при 350 С и 10 МПа в случае замены водяного пара щелочной средой (5% NaOH или щелочной зель кремнезема). Фаза λ-кristобалита проявлялась в виде микрокристалликов, зарождающихся в объеме А-опала (рис. 6, а). При этом упорядоченная структура разрушалась, ирризация исчезала.

Для получения благородного опала с яркой игрой цветов необходимо заполнить межглобулярные пустоты веществом, незначительно отличающимся по показателю преломления от показателя преломления глобул. Помимо этого эффекта заполнение межглобулярного пространства будет способствовать увеличению плотности, прозрачности и прочности, а также уменьшению пористости материала. В ПБО межглобулярное пространство заполнено кремнеземом, поступающим в структуру после ее формирования, т.е. кремнезем в пустотах вторичен по отношению к кремнезему, слагающему сферу. В СБО заполнение межглобулярного пространства проводили путем

многократных пропиток кремнеземом. При этом составе пропиток его структура и концентрация могли варьироваться. Обычно использовали кремнезоли с размером частиц порядка 10-150 А.

На рис. 6, б изображен электронно-микроскопический снимок опаловидного материала, однократно пропитанного кремнеземом. Отчетливо видно расположение пропитки в межглобулярном пространстве. Пропитанный опаловидный материал подвергали термообработке, во время которой пропитка спеклась в монолитную массу, а межглобулярное пространство освобождалось для следующей пропитки. Подбором параметров термообработки добивались создания градиента показателя преломления на границе глобула - кремнезем в модифицированной структуре опала. Пористость многократно пропитанных и термообработанных опалов либо отсутствовала либо не превышала 1,5-2%.

Для оценки геммологического качества синтетического благородного опала на уровне электронной микроскопии исследовали благородные опалы двух месторождений: осадочного из Венгрии и вулканогенного из Гондураса\*.

Согласно микродифракционным данным, оба опала относятся к аморфному А-опалу. Ирризация венгерского опала интенсивнее вследствие того, что участки с упорядоченной структурой в этом опале имеют большие размеры. Микрорельеф свежих сколов СБО и ПБО при увеличении 4000 практически неразличим.

Глобулярное строение частиц обнаруживается при легком травлении свежих сколов в 10% HF в течение 10-30 с. В венгерском опале первичные глобулы кремнезема уложены в 2-3 концентрических слоя (рис. 7, а). Следует заметить, что в первый момент травления (10 с) визуализируется глобулярное строение частиц, а при увеличении экспозиции до 30 с проявляется кольцевая структура с центральной ямкой. Опал из Гондураса при травлении обнаруживает сложное глобулярное радиально-лучистое строение (рис. 7, б) с 2-3-я концентрическими слоями и центральной ямкой, в которых волокна (подобно волокнам в халцедонах и агатах) простираются от центра, а далее ориентированы перпендикулярно слоям.

Интересно отметить, что все исследователи, изучавшие природный опал под электронным микроскопом, отмечали на протравленных сколах глобул кремнезема присутствие центральной ямки размером 10-30 нм без какого-либо объяснения.

Как нам представляется, образование ямки в процессе травления обусловлено тем, что скорость травления в HF вещества, локализованного в центре, выше скорости травления матрицы А-опала. Из ряда скоростей травления (кварц кристаллический, наименьшая, кварц плавленный, КТ-опал, А-опал), следует, что в центре глобулы (а также по кольцам и по первичным глобулам) присутствует кремнезем с еще меньшей плотностью и еще большей неупорядоченностью, чем аморфный кремнезем А-опала. Этот факт согласуется с экспериментальными данными по синтезу благородного опала, по которым исходные первичные глобулы кремнезема обладают меньшей плотностью по сравнению с веществом, отложившимся на конечной стадии.

\* Образец представлен Е.М.Сучковой.

А.А. КЛЕЩЕВ, Н.Р. ХИСИН,  
В.Г. БАЛАКИРЕВ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОЛИВИНА

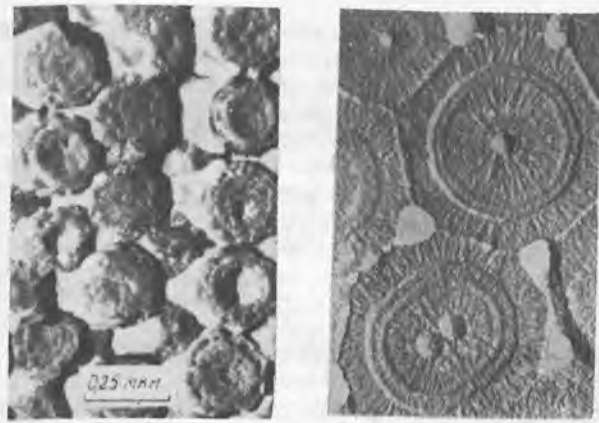


Рис. 7. Природный опал. Травление 30 с в 10% HF:  
а - месторождение Венгрии; б - месторождение Гондураса

Таким образом, можно заключить, что визуализация тонкого строения глобул кремнезема на уровне электронной микроскопии дает ключ к пониманию особенностей генезиса благородного опала. Венгерский опал по этим признакам относится к чисто осадочному опалу. Опал из Гондураса занимает промежуточное положение (хотя расположен ближе к осадочному, чем к вулканогенному: глобулярность, слоевое строение глобулы). В синтетическом благородном опале первичные глобулы расположены беспорядочно, вследствие чего его можно отнести к ряду вулканогенных.

Основными показателями структурного подобия ПБО и СБО, на наш взгляд, являются: 1 - наличие регулярной структуры из монодисперсных, изначально сферических глобул кремнезема в модифицированной плотнейшей упаковке; 2 - цементация глобул кремнезема кремнеземом вторичной генерации до такой степени, что раскальвание происходит не по точкам, а по плоскостям (дискам); 3 - заполнение и консервация межглобулярных пустот за счет отложения кремнезема с показателем преломления, отличающимся от такового для глобул. Наличие подобной микроструктуры и обеспечивает аналогичность физико-химических свойств ПБО и СБО.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балакирев В.Г., Бутузов В.П., Гусельников Ю.В., Цинобер Л.И. Исследование благородного опала методом электронной микроскопии. Проблемы кристаллологии. - М.: Изд-во МГУ, 1971, С. 220-228.
2. Darragh P.J., Gaskin A.J., Terrell B.C., Sanders J.V. Origin of precious opal // Nature. - 1966. - V. 209. - N 5018. - P. 13-16.
3. Gauthier J.P. Observation directe par microscopie électronique a transmission de diverses varietes d'opale: 1. Opale noble // J. de microscope et de Spectroscopie Electroniques. - 1985. - V. 10. - N 2. - P. 117-128.
4. Sanders J.V. Colour of precious opal // Nature. - 1964. - V. 204. - N 19. - P. 1151-1153.
5. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size // J. Colloid and Interface Sci. - 1968. - V. 26. - P. 62-68.

Предыдущими исследованиями\* было установлено, что низкотемпературное ( $T < 750^\circ\text{C}$ ) окисление высокомагнезиального ( $\text{Fa}^{11}$ ) оливина на воздухе сопровождается выделением из оливиновой матрицы ферриоливина  $\text{Mg}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Fe}_2^+\text{SiO}_4$  (V - вакансия); ферриоливин наблюдался в виде плоских ламелей толщиной  $6\text{Å}$ , ориентированных параллельно плоскостям (001) оливиновой матрицы и имевших когерентные границы с матрицей. При этом методами просвечивающей электронной микроскопии и термомагнитного анализа установлено, что наряду с ферриоливином образуются шпинельные фазы, представленные магнетитом  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$  и магнетиоферритом  $\text{MgFe}_2^+\text{O}_4$ , причем последний в процентном отношении значительно преобладает. Тонкоограненная шпинельная фаза имеет закономерные срастания с оливиновой матрицей  $([001]_{\text{ол}} \parallel \pm [110]_{\text{сп}}; [010]_{\text{ол}} \parallel [112]_{\text{сп}}; [100]_{\text{ол}} \parallel [111]_{\text{сп}})$ . Размер изометричных шпинельных выделений составлял  $50-60\text{Å}$ .

Поскольку ферриоливин имеет эпигенетическую природу по отношению к оливиновой матрице и маркирует определенный этап эволюции оливина, являющегося одним из главнейших породообразующих минералов земной коры и мантии, чрезвычайно важно установить интервал существования и устойчивости ферриоливина. С этой целью были проведены дальнейшие исследования окисления высокомагнезиального ( $\text{Fa}^{11}$ ) оливина на воздухе. Учитывая предыдущие кинетические исследования (Н.Р. Хисина и др., 1993), был подготовлен исходный образец оливина с максимальным для температуры  $700^\circ\text{C}$  и данного размера зерна содержанием ферриоливина, минимальным содержанием оксидных фаз. Образец неокисленного оливина, предварительно растертого в пудру, отжигали в платиновых ампулах на воздухе. Отсутствие оксидных фаз контролировали методом мессбауэровской спектроскопии. Далее приготовленный образец обжигался при более высоких температурах ( $750, 800$  и  $850^\circ\text{C}$ ) в течение 25 ч, после чего продукты отжига исследовались методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре электродинамического типа венгерского производства с источником  $\text{Co}^{57}$  в матрице Cr при комнатной температуре в режиме постоянного ускорения на ядрах Fe. Навески отожженного

\* Продукты низкотемпературного окисления оливина  $\text{Mg}_{1,78}\text{Fe}_{0,22}\text{SiO}_4$ /Н.Р. Хисина, Д.А. Храмов, М.В. Колосов, С.С. Мешалкин // ДАН. - 1992.-Т.324.-№ 4.-С.866-870.

Кинетика окисления оливина  $\text{Mg}_{1,78}\text{Fe}_{0,22}\text{SiO}_4$  при  $700^\circ\text{C}$ /Н.Р. Хисина, Д.А. Храмов, А.А. Клещев, В.Ю. Сафрошкин // ДАН.-1993.-Т.333.-№ 4.-С. 498-502.

оливина по 165 мг запрессовывались в парафиновые шайбы. Толщина порошкового поглотителя 0,8 мм, площадь 1,8 мм<sup>2</sup>. При обработке спектров в качестве модели использовалась суперпозиция девяти дублетов. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1, 2. Они свидетельствуют о том, что до температуры 750 °С происходит образование как ферриоливина, так и оксидных фаз. При этом при 750 °С количество ферриоливина и оксидов возрастает

Таблица 1

Результаты мессбауэровского анализа

Время отжига <i>t</i> , ч	Температура <i>T</i> , °С	Fe <sup>2+</sup> /ΣFe, %	Fe <sup>3+</sup> <sub>Fol</sub> /ΣFe, %	Fe <sup>3+</sup> <sub>Oxi</sub> /ΣFe, %
25	700	71,94	28,06	-
25	750	43,23	34,19	22,58
25	800	30,41	20,73	48,86
25	850	22,31	8,83	68,86

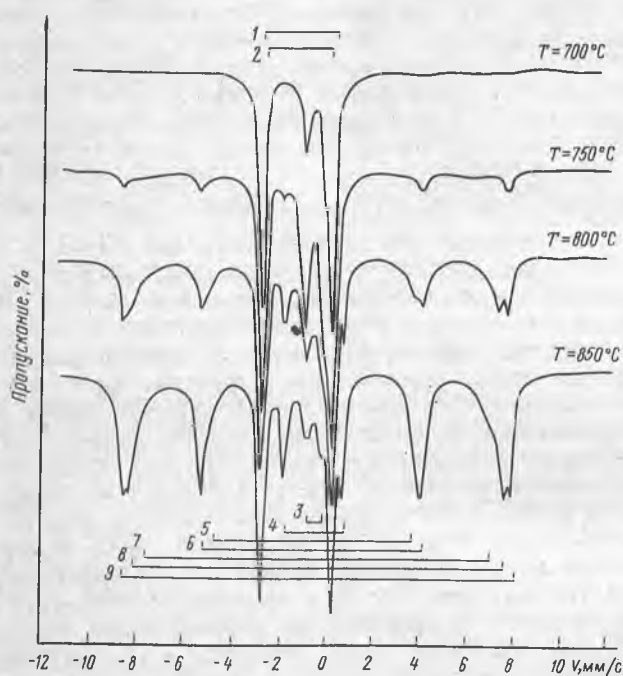


Рис. 1. Эволюция мессбауэровского спектра, снятого при комнатной температуре для образца оливина (Fe<sup>II</sup>), отожженного при различных температурах (сводный график): 1 - Fe<sup>2+</sup>(M1); 2 - Fe<sup>2+</sup>(M2); 3 - Fe<sup>3+</sup>; 4-9 - Fe<sub>Oxi</sub><sup>3+</sup>

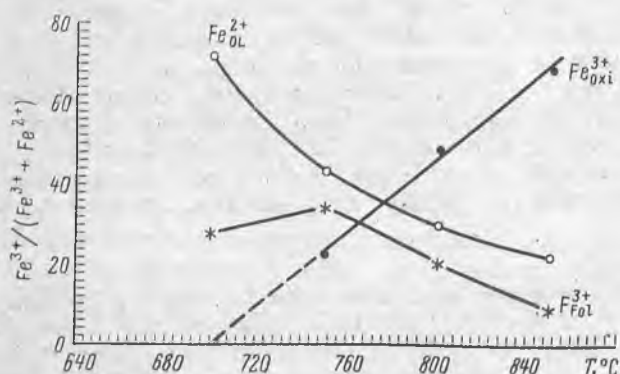


Рис. 2. Характер окисления оливина, содержащего ламели ферриоливина, в интервале 700-850 °С

наряду с возрастанием количества оксидов по сравнению с отжигом при 700 °С. Следовательно, оксидные фазы образуются не за счет ферриоливина, а за счет оливиновой матрицы. Однако в районе  $T = 800$  °С характер окислительного процесса изменяется, так как количество ферриоливина, имевшегося до отжига в оливиновой матрице, не увеличивается, как это было при 750 °С, а уменьшается. Содержание же оксидных фаз по-прежнему возрастает. Это свидетельствует о том, что оксиды образуются уже не только за счет оливиновой матрицы, но и за счет растворения имеющегося ферриоливина.

Таким образом, при  $T$  выше 800 °С образование ферриоливина не происходит, а образовавшийся при более низких температурах ферриоливин неустойчив и распадается с образованием оксидных фаз. Следует отметить, что при температурах выше 800 °С логично ожидать образование гематита. Однако методом мессбауэровской спектроскопии однозначно диагностировать оксидные фазы не удалось. Но рентгенофазовый анализ образца, отожженного при 850 °С, кроме деформации оливиновой матрицы, выявил размытые рефлексы гематита, (слабые пики в районе  $2\theta = 38,70$ ;  $47,29$ ;  $76,96$ ).

Полученные данные указывают на метастабильный характер ферриоливина, образующегося на ранних стадиях окисления оливина. Интервал его образования ограничен снизу 350 °С и сверху 800 °С. Шпинельные фазы, возникающие при окислительном распаде, образуются, как и предполагалось ранее, за счет оливиновой матрицы. Однако выше 800 °С возможно образование оксидов за счет растворения более низкотемпературного ферриоливина. Приведенные данные дают возможность судить о тех физико-химических условиях (температурных и окислительно-восстановительных), в которых находился оливин после его образования.

По данным работ Н.Р. Хисиной и др. (1992, 1993 гг.) процесс низкотемпературного окисления с образованием ферриоливина начинается уже при 350 °С. При этом отчетливо выделяются две стадии окислительного процесса. На ранней стадии происходит образование ферриоливина без заметного присутствия оксидных фаз. При достижении определенной, максимальной для данной температуры и фугитивности кислорода концентрации ферриоливина, зависящей от размера зерна окисляемого оливина и его железистости, начинается вторая стадия. Она характеризуется постоянной концентрацией ферриоливина и образованием оксидных фаз (магнетита и магнезиоферрита) за счет дальнейшего окисления оливиновой матрицы.

С помощью порошкового рентгенофазового анализа ранее обнаруженные при электронномикроскопическом исследовании продукты окислительного распада оливина дифракционно не проявлялись. Однако наблюдалось некоторое уширение пиков и увеличение фона для окисленных образцов, что обычно связывается с микроблочностью и микронапряженностью образца.

Таким образом, есть основание считать, что в процессе окисления оливиновая матрица должна испытывать значительную деформацию. Во-первых, это термическая деформация, так как процесс окисления происходит при повышенной температуре. Во-вторых, это химическая деформация, поскольку в процессе окисления изменяется химический состав оливиновой матрицы и, наконец,

это механическая деформация, так как в результате окислительного распада из оливиновой матрицы выделяются новые фазы, оказывающие механическое давление на матрицу. Общая деформация проявляется как результат взаимодействия названных конкурирующих процессов.

Химическая деформация является следствием процесса окисления оливиновой матрицы. С учетом того, что  $Fe^{2+}$  замещается на  $Fe^{3+}$ , а  $r_{Fe^{3+}} < r_{Fe^{2+}}$  и что происходит вынос железа из матрицы, результатом химической деформации должно быть уменьшение, причем однородное, параметров элементарной ячейки оливина, независимо от того, на каком этапе находится процесс окисления: гомогенном или гетерогенном. Наряду с этим окисление оказывает влияние на термическую деформацию. Так как в процессе окисления оливина происходит постоянный вынос Fe из матрицы, то оливин постепенно становится все более магнизальным. Коэффициент термического расширения магнизального оливина больше, чем у железистого, поэтому в процессе окисления происходит увеличение коэффициента термического расширения.

Кроме того, в результате окислительного распада из оливиновой матрицы выделяются новые фазы (в частности, ферриоливин и шпинель). Нуклеация новых фаз приводит к воздействию со стороны последних на оливиновую матрицу, вызывая ее механическую деформацию. Механическая деформация проявляется в следующем: возникающие на стадии нуклеации фазы стремятся сохранить когерентные границы срастания с матрицей - хозяином, поскольку это энергетически выгодно. Для этого они стремятся нивелировать разницу в размерах плоскостей, по которым происходит срастание и, в конечном счете, разницу в параметрах элементарной ячейки, что должно приводить к деформации как выделяющихся из матрицы фаз, так и самой матрицы. При этом может возникать деформация противоположного знака (в одном направлении это может быть сжатие, в другом - растяжение). Кроме того, поскольку выделение новых фаз идет с увеличением их объема, оливиновая матрица должна испытывать сжатие со стороны образующихся внутри нее объемных выделений.

Для изучения процессов деформации в результате окисления было проведено два типа экспериментов. В первом эксперименте образцы растертого в пудру неокисленного оливина отжигались при  $T = 700^\circ C$  на воздухе в платиновых ампулах с различным временем выдержки - от 5 до 50 ч. Затем образцы закаливались. Параметры решетки определялись на дифрактометре ДРОН-УМ1 с Ge в качестве внутреннего стандарта. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 3. Во втором эксперименте образец растертого неокис-

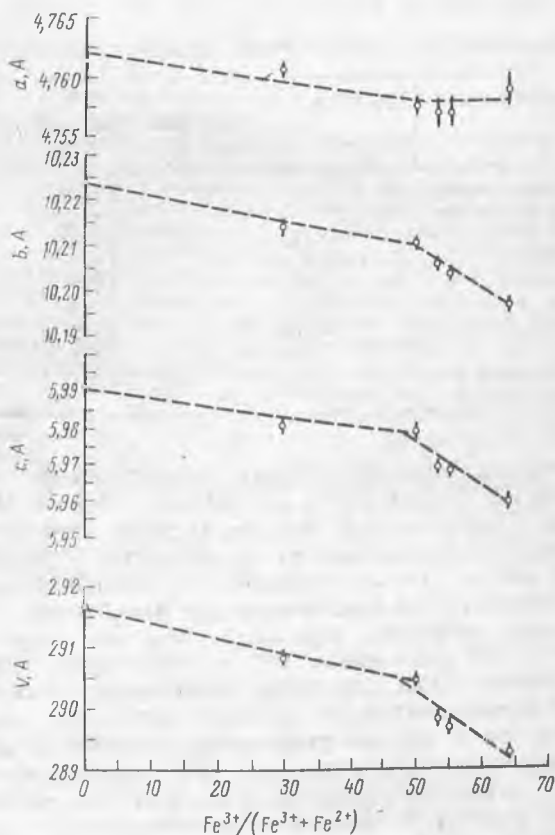


Рис. 3. Изменение параметров элементарной ячейки оливина в процессе низкотемпературного окисления (закалочная серия после изотермической выдержки при  $700^\circ C$ )

ленного оливина был нагрет до  $700^\circ C$  на воздухе в высокотемпературной приставке КРВ-1100 и выдержан в течение 10 ч. После этого измерялись параметры элементарной ячейки образца через каждые 1,5 ч (табл. 3).

Полученные данные свидетельствуют о том, что параметры элементарной ячейки уже нагретого до  $700^\circ C$  оливина практически не изменяются во время изотермической выдержки (см. табл. 3). Однако после охлаждения образца была установлена разница между параметрами элементарной ячейки "холодного" и нагретого образца для исходного и выдержанного оливина. Подобный факт можно объяснить как результат описанной выше химической деформации оливиновой матрицы в процессе окисления, когда постепенно увеличивается магнизальность оливина, что приводит к увеличению коэффициента термического расширения.

Описанное явление механической деформации проявлялось при исследовании закалочной серии (см. табл. 2). При этом на графике выделяются

Таблица 2

Результаты рентгенографического исследования оливина ( $Fe^{11}$ ), изотермическая выдержка при  $700^\circ C$

$t$ , ч	$Fe_{общ}^{3+}/\Sigma Fe$ , %	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$v$ , Å
0	0	4,7614(6)	10,224(1)	5,9908(7)	291,66(4)
5	29,82	4,7606(7)	10,214(1)	5,9805(8)	290,80(5)
9	50,16	4,7577(5)	10,2104(9)	5,9789(7)	290,45(4)
15,3	53,44	4,757(1)	10,206(1)	5,969(1)	289,83(7)
20,1	55,4	4,757(1)	10,204(1)	5,968(1)	289,70(7)
50	64,3	4,759(1)	10,197(1)	5,959(1)	289,2(8)

Таблица 3

Результаты терморентгенографического исследования оливина, изотермическая выдержка при 700 °С

Время выдержки $t$ , ч	$\Sigma Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , %	Параметры ячейки			
		$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$v$ , Å
Исх.	0	4,759(1)	10,220(2)	5,993(1)	291,5(2)
0	0	4,783(1)	10,300(2)	6,024(1)	296,8(2)
1,5	10,85	4,784(1)	10,295(2)	6,017(1)	296,4(2)
3	19,23	4,781(2)	10,291(2)	6,018(1)	296,1(2)
4,5	27,22	4,782(1)	10,288(2)	6,018(1)	296,1(2)
6	34,98	4,782(1)	10,291(2)	6,016(1)	296,1(2)
7,5	42,62	4,782(1)	10,287(2)	6,019(1)	296,1(2)
9	50,16	4,785(1)	10,289(2)	6,013(1)	296,0(2)
Охлажд.	50,16	4,756(1)	10,195(2)	5,961(1)	289,0(2)

два участка, соответствующие содержанию  $Fe^{3+}$  в оливиновой матрице от 1 до 50% ( $t < 9,5$  ч). На первом участке с возрастанием времени отжига и соответственно выносом Fe из решетки оливина имеет место сжатие, особенно в  $c$ -направлении, в то время как  $a_0$  практически не изменяется.

Следует обратить внимание, что на втором участке (где содержание  $Fe^{3+}$  в оливиновой матрице больше 50%) происходит аномальное искажение решетки оливина в процессе окисления, что выражается в резком уменьшении параметра  $c_0$ , который становится меньшим, чем у форстерита, хотя в структуре оливина еще осталось достаточное количество железа и вышеуказанные параметры должны превышать по величине аналогичные форстеритовые константы. Подобный факт не может быть объяснен только с позиций изменения химического состава оливиновой матрицы. В данном случае, по-видимому, такое поведение оливина при окислении является результатом реакции оливиновой матрицы на нуклеацию новых фаз. Причем, аномальное поведение параметров нельзя объяснить топотактическим срастанием оливиновой матрицы и плоских выделений ферриоливина, хотя последние должны вносить вклад в деформацию для сохранения когерентной границы.

С учетом кинетических данных, а также данных просвечивающей электронной микроскопии по ориентационным взаимоотношениям между шпинельной фазой и матрицей подобный факт можно объяснить только воздействием на оливиновую матрицу шпинельной фазы. Поскольку сочленение происходит по плоскостям плотнейшей упаковки, этим достигается наилучшее геометрическое соответствие структур в плоскости срастания, близость соответствующих межплоскостных расстояний. Кроме того, реакция образования шпинели идет с увеличением объема и оливиновая матрица должна испытывать значительную деформацию со стороны образующейся шпинели. Так как  $d(100)_{OL} < d(111)_{SP}$ ,  $d(010)_{OL} > d(112)_{SP}$ ,  $d(001)_{OL} > d(110)_{SP}$ , то с целью приспособления решеток оливина и шпинели друг к другу параметры  $b_0$  и  $c_0$  оливиновой матрицы должны уменьшиться, точно так же должны измениться соответствующие межплоскостные расстояния шпинельной фазы. Подобное явление в литературе принято называть псевдоморфизмом. Однако под этим, как правило, подразумевают необходимость подгонки параметров пленки оксидного слоя под параметры матрицы, хотя очевидно, что сама матрица также должна испытывать деформацию.

© К.В. Шестопапов, В.А. Нефедов,  
Б.И. Заднепровский, 1995

К.В. ШЕСТОПАЛОВ, В.А. НЕФЕДОВ,  
Б.И. ЗАДНЕПРОВСКИЙ

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗОНАТОРОВ И ФИЛЬТРОВ ИЗ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ

В настоящее время уже не вызывает сомнения перспективность применения нового пьезоэлектрика - монокристаллов тетрабората лития  $Li_2B_4O_7$  (ТБЛ) как основы для создания устройств на поверхностно- и объемноакустических волнах различного назначения. Одним из таких направлений является разработка недорогих пьезоэлектрических фильтров с шириной полосы пропускания 1-2% и резонаторов с большим резонансным промежутком. Традиционный пьезоэлектрик кварц АТ-среза вследствие низкого значения коэффициента электромеханической связи (К-8,9%) для решения этой задачи мало пригоден. Применение других известных пьезокристаллов - танталата лития, ниобата лития, берлинита, лангасита в силу различных причин также ограничено. Поэтому понятен пристальный интерес разработчиков к тетраборату лития - материалу, обладающему незаурядными пьезоэлектрическими свойствами, производство которого уже хорошо освоено, технологичному в обработке, нетоксичному и сравнительно дешевому.

Основные кристаллографические и физические константы ТБЛ достаточно хорошо известны. Однако для его практического применения, в том числе в резонаторах и фильтрах на ОАВ, важно знать и теоретически предсказывать зависимость резонансной частоты пьезоэлемента от температуры. Рядом авторов ТБЛ исследовался с целью поиска углов среза с нулевым температурным коэффициентом частоты. В результате проведенных исследований [2] было установлено, что медленная мода колебаний сдвига по толщине повернутого на  $+51^\circ$  Y-среза имеет нулевой температурный коэффициент первого порядка, высокий (26%) коэффициент электромеханической связи и скорость распространения акустической волны 3240 м/с. Коэффициент электромеханической связи быстрой моды сдвига по толщине для этой ориентации равен нулю, а моды расширения по толщине - 20,5% при скорости акустической волны 6880 м/с.

В то же время в работе [4] были рассчитаны срезы тетрабората лития с равным нулю температурно-частотным коэффициентом для обеих мод с электрическим возбуждением: поворот составил  $+38^\circ 49'$  (для расширения по толщине) и  $+48^\circ 48'$  (для сдвига по толщине) на основном обороте и  $+71^\circ 52'$  и  $+68^\circ 17'$  соответственно для третьего оборота.

В данной работе проведен расчет температурно-частотных характеристик повернутых Y-срезов тетрабората лития и пьезоэлектрических резонаторов на их основе при различных геометрических размерах электродов. Представлены экспериментальные результаты для созданных резонаторов и фильтров, имеющие хорошее совпадение с теоретически рассчитанными.

В работах Тирстена [5, 6] неоднократно приводились

уравнения Максвелла и линейной пьезоупругости, описывающие состояние пьезоэлектрического монокристалла под действием внешнего электрического поля в прямоугольной системе координат. В работе [1] нами были использованы эти уравнения для описания распространения акустических волн в тетраборате лития. С учетом симметрии кристалла было получено уравнение движения для тонких ограниченных пластин повернутого Y-среза.

Метод решения уравнения движения с учетом граничных условий на границах раздела металлизированных и неметаллизированных областей резонансных структур на основе тонких ограниченных пьезопластин был подробно описан ранее в работах [5, 6] и использован нами при создании программных средств для расчета температурно-частотных характеристик.

Температурно-частотные характеристики для резонаторов из тетрабората лития были рассчитаны с учетом температурных коэффициентов первого и второго порядка для: коэффициентов упругости, пьезомодулей, диэлектрической проницаемости, удельной плотности и коэффициентов линейного расширения, взятых из работы [3].

На рис. 1, А представлены теоретически рассчитанные температурно-частотные характеристики резонаторов из тетрабората лития при различных углах ориентации пьезоэлемента (50, 54 и 58°). Все резонаторы имели толщину пьезоэлемента 0,089 мм и геометрические размеры электродов 1,2×0,7 мм. Как показали расчеты, точка перегиба параболической температурно-частотной характеристики сдвигается от -10 до +30°С при изменении угла поворота пьезоэлемента вокруг оси X<sub>1</sub> от +50 до +58°С.

На рис. 1, Б представлены температурно-частотные характеристики резонаторов с пьезоэлементами повернутого на 54 Y-среза и различными геометрическими размерами электродов. Точка перегиба температурно-частотной характеристики сдвигается при изменении площади электродов от -10°С (линия f<sub>S</sub> для бесконечной неметаллизированной пьезопластины) до +18°С (линия f<sub>min</sub> - для бесконечной металлизированной пьезопластины).

Следовательно, при постановке задачи получения минимальных уходов частоты резонаторов и фильтров из тетрабората лития в рабочем диапазоне температур необходимо

корректировать угол среза пьезоэлемента в зависимости от площади напыляемых электродов.

С целью проверки полученных теоретических результатов были изготовлены резонаторы из тетрабората лития повернутого Y-среза на 51, 53 и 54 с различными геометрическими размерами электродов.

Шлифованные пьезопластины подвергались полирующему химическому травлению с целью получения заданного номинала по частоте с точностью ±2·10<sup>-5</sup>. На главные поверхности пьезопластины с помощью вакуумного напыления наносились металлические электроды прямоугольной формы.

Температурно-частотные характеристики и параметры созданных резонаторов представлены на рис. 2 и в табл. 1.

В результате сравнения теоретических (рис. 1) и экспериментальных (рис. 2) результатов для резонаторов можно сделать вывод о том, что точка перегиба температурно-частотных характеристик может быть рассчитана достаточно точно. Однако крутизна параболической температурно-частотной характеристики для экспериментальных образцов оказалась лучше, чем теоретически предсказанная. По-видимому, это вызвано тем, что в расчете были использованы значения температурно-частотных коэффициентов второго порядка, недостаточно точно описывающие поведение пьезокристалла. В дальнейшем необходимо провести детальное изучение и измерение параметров пьезокристаллов, выращиваемых в ВНИИСИМСе.

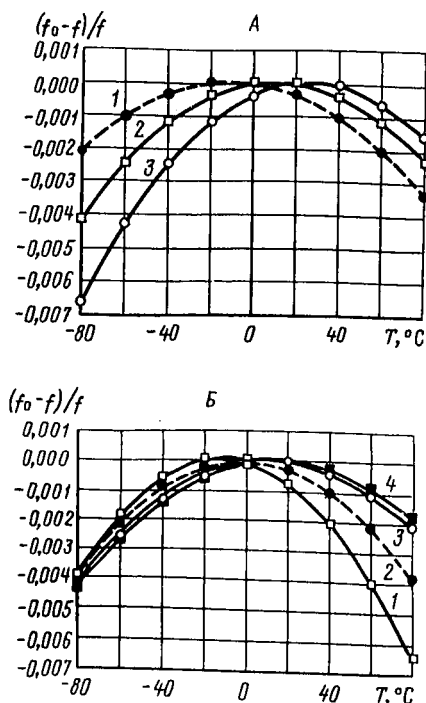


Рис. 1. Теоретическая зависимость температурно-частотной характеристики резонатора:

А - от ориентации пьезоэлемента, углы ориентации: 1 - 50°; 2 - 54°; 3 - 58°; Б - от геометрических размеров электродов: 1 - линия f<sub>S</sub> для бесконечно неметаллизированной пластины, 2 - 0,4×0,4 мм, 3 - 1×1 мм, 4 - линия f<sub>min</sub> для бесконечно металлизированной пластины

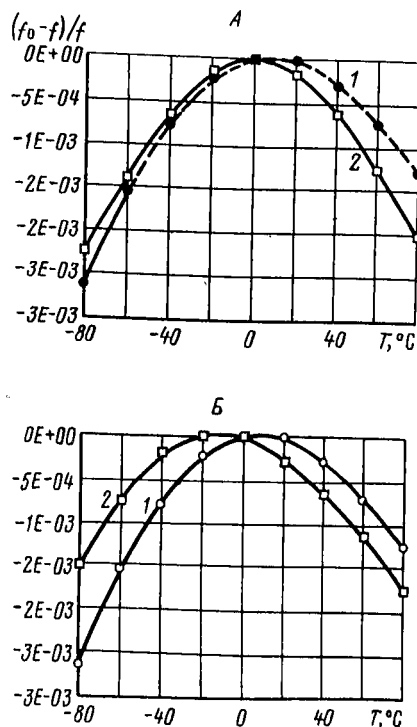


Рис. 2. Экспериментальная зависимость температурно-частотной характеристики резонатора:

А - от ориентации пьезоэлемента; углы ориентации: 1 - 54°, 2 - 51°; Б - от геометрических размеров электродов: 1 - 1,2×0,7 мм, 2 - 0,4×0,4 мм

Таблица 1

Частота, МГц	Размер электрода, мм	R, Ом	Q	Максимум ТЧХ, С	Срез, градус
10,706	1,9×0,8	25	6973	+18	54
18,141	1,2×0,7	20	9100	+18	54
18,215	1,14×0,46	40	6200	0	51
11,315	1,3×0,7	35	2300	-17	51
18,752	1,14×0,46	40	5700	+10	53

Таблица 2

Число полюсов	Пропускание		Задерживание				Неравномерность, дБ	Потери, дБ	Гарантированное затухание, дБ	Нагрузки, Ом/пФ
	дБ	кГц	дБ	кГц	дБ	кГц				
2	3	310	20	900	-	-	1,0	0,5	40	1600/1,5
4	3	70	40	210	60	360	0	1,0	70	590/4
4	3	35	40	120	60	250	0,2	2,0	70	750/4
6	3	33	40	90	80	216	0,2	1,5	80	750/4

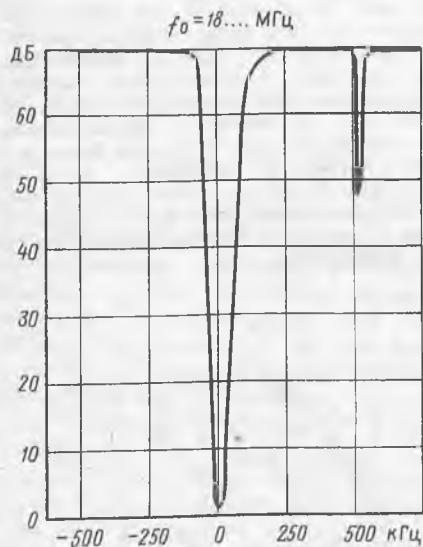


Рис. 3. Амплитудно-частотная характеристика четырехполюсного фильтра

На рис. 3, 4 и в табл. 2 представлены амплитудно-частотная и температурно-частотная характеристики созданных тетраборатовых фильтров с акустически связанными резонаторами. Полученные параметры фильтров обеспечивают возможность применения их в трактах промежуточной частоты различных радиоприемных устройств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестопалов К.В., Нефедов В.А., Заднепровский Б.И. Тетраборат лития - перспективный материал для созда-

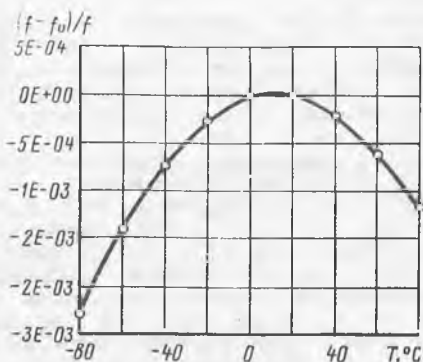


Рис. 4. Экспериментальная температурно-частотная характеристика четырехполюсного фильтра с пьезоэлементами повернутого на 54° Y-среза

2. Фуджимара И. Резонатор ползкового типа из тетрабората лития / Перевод ВЦП. - 1986. - № СР - 85769/4725 // Proc. 39th Annual. Frequency Contr. Symp. - 1985., P. 351-355.
3. Adachi M., Shiosaki T. Temperature compensated lithium tetraborate crystal of high frequency surface acoustic wave and bulk wave device application // Ultrasonics symposium proc. - 1985. - P. 228-232.
4. Emin C.D.Y., Werner Y.F. The bulk acoustic wave properties of lithium tetraborate // Proceedings of the 37-th Annual frequency control symposium. - 1983. - P. 136 - 143.
5. Tiersten H.F. Linear piezoelectric plate vibrations. - New York: Plenum Press 1969.
6. Tiersten H.F. Analysis of overtone modes in monolithic crystal filters // J. Acoust. Soc. Amer. - 1977. - V. 62. - N 6. - P. 1424-1430.

© Б.С. Розов, 1995

## ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ РЫНКА

(Начало см. 11, 12, 1992; 1-8, 10-12, 1993; 1-12, 1994; 1, 2, 1995)

Гуманитарная помощь - безвозмездная благотворительная техническая и экономическая помощь, оказываемая развитыми государствами странам с низким уровнем жизни населения. Источником Г.п. могут быть правительственные структуры, а также отдель-

ные общественные или благотворительные организации, например Красный Крест.

Давальческое сырье - сырье контрагента-партнера, ввозимое в другую страну с целью его переработки в готовую продукцию с последующим

вывозом готовой продукции в страну-владельца сырья. Внешнеторговые операции такого рода широко распространены в современной мировой торговой практике (в швейной промышленности, при переработке и облагораживании черных, цветных и редких металлов, в пищевой промышленности). Подобные операции включаются в стоимость оборота внешней торговли следующим образом: по стоимости переработки Д.с. - в экспорт страны, осуществляющей его переработку, и в импорт страны - владельца Д.с.

© Коллектив авторов, 1995

В.А. КРЯЧКОВ, ЮА. ДЕТЧУЕВ,  
С.Е. ХРЯПЕНКОВ, Н.Г. САНЖАРЛИНСКИЙ,  
Э.Г. ПЕЛЬ, В.И. МИРОНОВ

## ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЛЕГИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА

Полупроводниковый алмаз позволяет существенно расширить возможности твердотельной электроники в тех областях, где традиционные материалы (германий, кремний, арсенид галлия и др.) либо исчерпали свои возможности, либо их применение встречает большие технологические трудности. Одна из таких областей - электронное датчико-строение, для которого на основе специфики электропроводности полупроводников созданы разнообразные сенсоры - первичные преобразователи информации для различных электронных датчиков. Полупроводниковый алмаз в силу присущих ему особенностей позволяет создать новое поколение сенсоров, предназначенных для экстремальных условий эксплуатации (высокая температура, агрессивная среда, ионизирующие излучения и др.) [3, 12] и перспективных для датчико-строения XXI в. Однако технология синтеза кристаллов синтетического полупроводникового алмаза (СПА) в настоящее время не позволяет обеспечить высокую надежность алмазных сенсоров из-за плохой воспроизводимости и стабильности электропроводности в диапазоне температур 20-600 °С, что является основной причиной, сдерживающей коммерческое использование алмазных сенсоров [6].

Электропроводность монокристаллов СПА, синтезируемых при высоких давлениях и температуре методом спонтанной кристаллизации, исследовалась в интервале температур от гелиевых до 600 °С во многих работах как отечественных, так и зарубежных авторов [2, 11, 13]. Этот метод синтеза разработан для производства диэлектрических абразивных алмазов и технологически хорошо отработан в промышленных условиях [8]. Путем введения в исходную шихту примеси бора получают полупроводниковые кристаллы *p*-типа проводимости от относительно высокоомных (полупроводников) до вырожденных с характерными чертами металлической проводимости. Являясь групповым, метод спонтанной кристаллизации при наличии технологии управляемого легирования бором и подавления вхождения в решетку фоновой примеси азота, обеспечении выхода кристаллов подходящей формы размером от 0,4 до 1 мм, может стать основой твердотельной алмазной электроники, прежде всего для полупроводниковых сенсоров датчико-строения.

Возможности синтеза СПА *p*-типа приборного качества определяются прежде всего требованиями, предъявляемыми к номинальному сопротивлению при 25 °С -  $R_n$  и допуску на него, а также

допустимым изменениям сопротивления в процессе эксплуатации, причем величина последнего не должна выходить за пределы допуска. В подавляющем большинстве случаев используются значения  $R_n$  в интервале 0,05 - 5 кОм. Требования к допуску предъявляются по крайней мере не хуже 10% во всем диапазоне рабочих температур 25 - 500 (600 °С). Настоящая работа относится к получению СПА приборного качества в указанном диапазоне сопротивлений. Для информативной оценки стабильности использовались температурная зависимость сопротивления (ТЗС) и характер ее изменения в интервале температур от комнатной до 500 (600) °С после воздействия различных дестабилизирующих факторов. На основе ТЗС оценивались параметры легирования и компенсации кристаллов СПА [6-8, 12].

Качество кристаллов определяется нами как приборное в том смысле, что оно должно удовлетворять требованиям к материалу для производства термосенсоров. Основная задача синтеза - подбор условий легирования, обеспечивающих приемлемый выход кристаллов согласно этим требованиям.

Различными авторами [1, 2, 11] легирование бором проводилось в процессе синтеза из шихты как без геттерирующих примесей, так и с ними. Они вводились для подавления вхождения в решетку алмаза фоновой примеси азота (имеющего сопоставимую с бором растворимость в алмазе и являющегося глубоким донором), ответственной за компенсацию проводимости и имеющей плохую воспроизводимую сопротивленности кристаллов в интервале температур 20-500 °С. При варьировании содержания в шихте бора в интервале от сотых до десятых и геттера (Ti, NiC и др.) в пределах единиц массовых долей (в %) диапазон полученных значений  $R_n$  составлял от десятков до 10<sup>6</sup> Ом. Однако практически во всех работах по синтезу полупроводникового алмаза отсутствуют данные о стабильности сопротивления и оценки его пригодности для изделий электронной техники. Поэтому одна из целей работы - воспроизведение полученных ранее результатов на кристаллах, выращенных в идентичных условиях синтеза, для оценки возможностей приборного применения.

На рис. 1 приведены типичные температурные зависимости сопротивления (ТЗС) кристаллов СПА с различным уровнем легирования бором, полученных без применения геттера азота, а на рис. 2 - с применением геттера. Эти зависимости практически повторяют основные приведенные в литературе ТЗС для СПА *p*-типа проводимости (рис. 3).

Анализ этих характеристик позволил оценить уровень легирования СПА основной и компенсирующей примесью, т.е. определить основные характеристики: концентрацию электрически активного бора  $N_a$  и степень компенсации - отношение концентраций активных примесей азота и бора ( $k$ ). Было установлено, что, как правило, кристаллы СПА являлись сильно компенсированными с  $k=0,7-0,99$ , причем нижние значения от 0,7 до 0,9 характерны для синтеза в условиях геттерирования азота и высокого содержания бора ( $N > 10^{18}$  см<sup>-3</sup>). Длительные (20-50 ч) испыта-

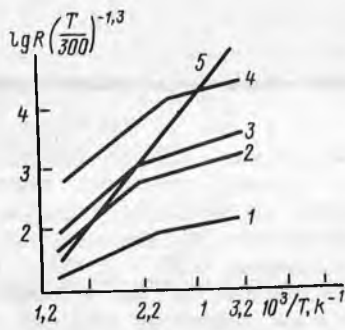


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления кристаллов СПА, синтезируемых при отсутствии геттера азота в шихте: содержание бора в шихте, масс. доли в %: 1 - 0,2; 2 - 0,1; 3 - 0,07; 4 - 0,05; 5 - 0,03; температурная поправка на оси ординат учитывает зависимость подвижности дырок в алмазе от температуры для компенсированного алмаза

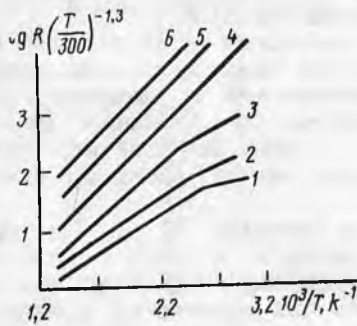


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления кристаллов СПА, синтезируемых в присутствии геттера: содержание бора в шихте, масс. доли в %: 1 - 0,2 (1%-TiC); 2 - 0,1 (1%-Ti); 3 - 0,07 (1%-Ti); 4 - 0,05 (1%-Ti); 5 - 0,03 (6%-TiC); 6 - 0,01 (6%-TiC); первая величина - содержание бора, в скобках - содержание геттера в шихте; температурная поправка на оси ординат учитывает зависимость подвижности дырок в алмазе от температуры для компенсированного алмаза

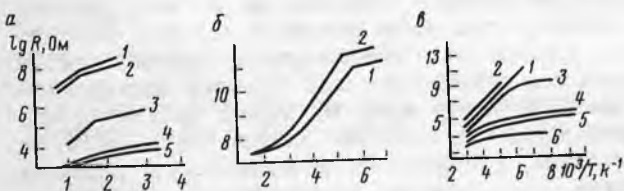


Рис. 3. Зависимости сопротивления от температуры кристаллов СПА р-типа проводимости с различными уровнями легирования  $N_a$  и степенью компенсации  $k$  по данным различных авторов: а: 1 -  $N_a=10^{18}$  см $^{-3}$ ,  $k=0,96$ ; 2 -  $N_a=3 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ ,  $k=0,9$ ; 3 -  $N_a=10^{19}$  см $^{-3}$ ,  $k=0,2$ ; 4 -  $N_a=3 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ ,  $k=0,06$ ; 5 -  $N_a=6 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ ,  $k=0,04$  [11]; б - слаболегированный СПА при сильной компенсации,  $N_a+N_d=10^{17}$  см $^{-3}$ ; 1 -  $\epsilon_1=0,42$  эВ; 2 -  $\epsilon_2=0,46$  эВ [2]; в: 1 - природный алмаз, 3-6 - СПА с различным содержанием бора. Масштабы кривых различны: 1 -  $\times 10$ , 2 -  $\times 3$ , 3, 4 -  $\times 1$ , 5 -  $\times 0,1$ , 6 -  $\times 0,01$  [1]

ния термосенсоров (ТС) отдельных выборок из каждой партии кристаллов при температуре 400 С и под электрической нагрузкой (150 мВт) показали, что только кристаллы с пониженной степенью компенсации и высоким содержанием бора удовлетворяют требованиям по стабильности сопротивления. Наиболее высокая нестабиль-

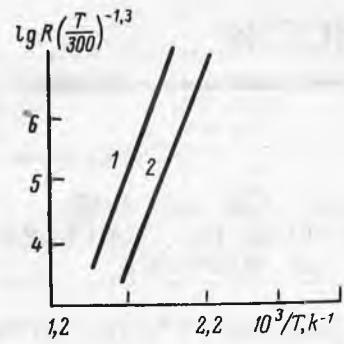


Рис. 4. Температурные характеристики термосенсоров на высокоомных кристаллах с сопротивлением более 50 кОм ( $k > 0,9$ ,  $N_a < 10^{18}$  см $^{-3}$ ). Особенно высокая нестабильность, сопровождаемая сильным гистерезисом: 1 - нагрев; 2 - охлаждение

ность, сопровождаемая сильным гистерезисом, отмечалась на высокоомных кристаллах (рис. 4) с сопротивлением более 50 кОм ( $k > 0,9$ ,  $N < 10^{18}$  см $^{-3}$ ).

Таким образом была выявлена закономерность, заключающаяся в том, что для получения кристаллов СПА приборного качества необходимо обеспечить слабую степень компенсации при высоком содержании бора в кристаллах (метод обогащенного источника). Этому соответствует сопротивление от десятков до нескольких сотен Ом при размере кристалла около 0,5 мм. Влияние кристаллографических индексов (100) и (111) граней, на которые наносились омические контакты, на стабильность сопротивления не отмечалось на подавляющем большинстве кристаллов. Для указанных кристаллов характерна одна энергия активации Е-проводимости в интервале 0,15-0,20 эВ в диапазоне температур 20-500 С. Высокое качество этих кристаллов СПА подтверждено метрологической аттестацией датчиков контроля расхода воздуха, в которых первичным преобразователем информации являлся алмазный термосенсор, изготовленный на подобных кристаллах [4-7, 10]. Требованиям к стабильности сопротивления, как оказалось, могут удовлетворять и более высокоомные кристаллы СПА с сопротивлением до десятков кОм, если для них характерна одна энергия активации Е-проводимости в диапазоне температур 20-500 С и низкая или промежуточная степень компенсации  $k < 0,3-0,5$ . В этом случае на ТЗС могут проявляться два участка энергии активации, отличающиеся половинным наклоном в аррениусовских координатах, с температурой 250-300 С точки изгиба и величиной  $E=0,3-0,37$  эВ. Этому способствовало легирование бором в присутствии геттера при минимально возможном содержании его в шихте (метод "обедненного" источника). Минимальное содержание бора в шихте ограничивалось фоновой концентрацией бора в графите на уровне  $5 \cdot 10^{-4}$  массовых долей в % и возможностями его равномерного распределения по объему шихты.

Легирование с пониженным содержанием бора в шихте в присутствии геттера позволило получать кристаллы СПА с концентрацией бора менее  $10^{17}$  см $^{-3}$  при малой степени (иногда и при полном отсутствии) компенсации, причем величина номинального сопротивления составляла от нескольких до 50 кОм. Изготовленные на подобных кристаллах термосенсоры удовлетворяли предъявляе-

мым требованиям по стабильности, причем в отдельных партиях (составах шихты) не хуже +5%. Однако выход годных кристаллов, синтезированных из "обедненного" источника, оказался весьма низким (менее 10%), что, вероятно, связано с трудностями получения равномерного распределения малых количеств бора в шихте [9].

Таким образом, обобщенные исследования синтеза СПА *p*-типа при различных содержаниях бора и геттера в исходной шихте позволили рекомендовать для изготовления кристаллов приборного качества два метода: "обогащенного" источника для низкоомных кристаллов с сопротивлением около 100 Ом и "обедненного" источника для более высокоомных кристаллов с сопротивлением 1-50 кОм.

Ранее нами было отмечено [4], что введение в среду кристаллизации мышьяка может приводить к структурным изменениям в решетке кристалла и тем самым влиять на растворимость бора. В настоящей работе исследовались возможности синтеза СПА из шихт, содержащих бор и геттер в интервалах составов "обедненного" источника, с добавками мышьяка, вводимого в виде полупроводникового GaAs. Исследовавшиеся ранее режимы синтеза представляли частные случаи при нулевом содержании мышьяка в шихте. Такой метод двойного легирования ("двойного" источника) используется при исследовании глубоких примесей в ряде полупроводников (например, примеси хрома в арсениде галлия). Сущность метода заключается в введении в полупроводник, содержащий мелкие донорную и акцепторную примеси, дополнительно глубокой донорной (или акцепторной) примеси, компенсирующей одну из мелких примесей и практически не участвующей в электропроводности в рабочем интервале температур.

Содержание бора, мышьяка и карбида титана в исходной шихте указаны в следующей матрице планирования эксперимента, массовые доли в %:

B	As	TiC
0,0034	0	0
0,0068	1	3
0,0136	2	6

Указанные в матрице значения содержания бора в шихте не меньше, чем на порядок ниже традиционно применяемых и находятся вблизи фоновой концентрации бора в графите, входящем в состав шихты в качестве основного компонента [13]. Это потребовало разработки специальной технологии для обеспечения равномерного распределения столь малого количества бора в порошке остальных материалов шихты.

Однако получить слабокомпенсированный СПА с уровнем легирования бором менее  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> практически невозможно. Реально были получены кристаллы *p*-типа проводимости с низкой компенсацией при концентрации бора в интервале  $10^{16}$  -  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> и характерными особенностями для промежуточной или слабой степени компенсации, а именно, наличием на ТЗС участков "половинного" и "целого" наклона, иногда участка насыщения, что свидетельствовало об одном  $E_1$ -механизме электропроводности за счет уровня бора. Эти кристаллы отличала высокая стабильность и относительно высокий выход с сопротивлением 1-50 кОм (30-40%). Энергия активации бора для указанных кристаллов составляла 0,30 - 0,37 эВ.

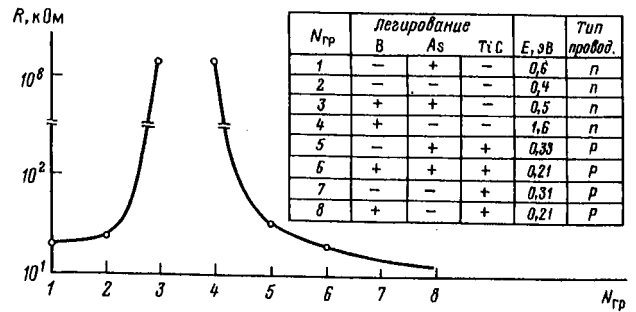


Рис. 5. Изменения типа проводимости и сопротивления кристаллов СПА в зависимости от содержания примеси в шихте

По результатам анализа ТЗС и испытаний ТС на стабильность для СПА *p*-типа с уровнем легирования ниже  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> и компенсацией в интервале 0,05 - 0,9 сделаны следующие выводы: подвижность дырок находилась в интервале 100-500 см<sup>2</sup>/Вс; стабильными оказывались лишь кристаллы при  $k < 0,8$ ; введение в среду кристаллизации мышьяка способствовало получению стабильных кристаллов с сопротивлением от 1 до 50 кОм без инверсии типа проводимости; для кристаллов приборного качества характерны показатели: концентрация бора менее  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, степень компенсации 0,2-0,8; содержание донорного азота менее  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, содержание мышьяка нами было оценено ранее [8] и составляло около  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

В результате исследования кристаллов СПА, синтезируемых из различных вариантов указанной выше шихты, получен график зависимости сопротивления от состава шихты (рис. 5), свидетельствующий о возможной конверсии типа проводимости при определенных соотношениях легирующих примесей в исходной шихте и получении низкоомных кристаллов *n*-типа. Так как тип проводимости определялся только методом термозонда с азотной температурой, то для подтверждения возможности синтеза низкоомных кристаллов *n*-типа проводимости необходимы дополнительные исследования, в частности получение *p-n* перехода методом двойного синтеза (наращивания слоя *n*-типа на кристалл *p*-типа) при варьировании состава шихты и изучение его инжекционных характеристик. До настоящего времени был получен лишь полуизолирующий СПА *n*-типа с сопротивлением более 1 МОм, который не обеспечивает высокую эффективность *p-n* перехода и непригоден для приборного применения. К тому же его отличает высокая температурная нестабильность электропроводности [4].

На основе приведенной матрицы составов шихты получить математическую модель легирования, связывающую сопротивление кристаллов СПА с содержанием вводимых в шихту примесей, не представлялось возможным из-за больших разбросов сопротивления кристаллов по различным слоям роста в камере высокого давления и плохой воспроизводимости сопротивления по различным граням и процессам. Для построения подобной модели целесообразно перейти к росту кристаллов только в двух центральных слоях камер с более однородным распределением температур при использовании освобожденного пространства для размещения дополнительных датчиков контроля давления и температуры и, возможно, использо-

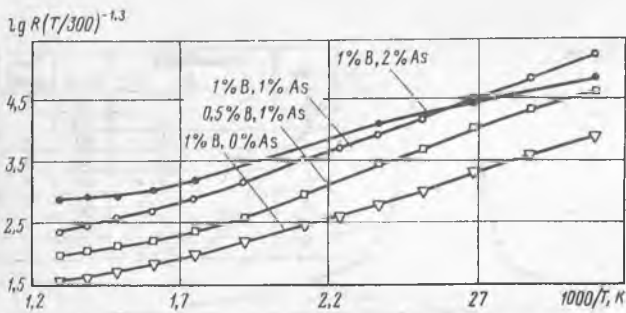


Рис. 6. Влияние содержания бора и мышьяка в среде кристаллизации на сопротивление СПА

вания вертикального нагревателя с принятием мер к защите его поверхности дополнительным покрытием от проникновения в среду кристаллизации нежелательных примесей [2]. Это вызовет резкое уменьшение выхода кристаллов, что неприемлемо для синтеза инструментального алмаза, но может оказаться весьма полезным для приборного. Кроме того, необходимы методики входного контроля исходных материалов среды кристаллизации в соответствии с требованиями электронной промышленности, которые до настоящего времени не нашли широкого применения. Лишь в этом случае возможно удастся резко снизить разбросы сопротивления СПА  $p$ -типа, более глубоко разобравшись с условиями синтеза низкоомного СПА  $p$ -типа и вплотную подойти к созданию системы АСУ для управляемого синтеза полупроводникового алмаза.

Тем не менее нами получены необходимые зависимости (рис. 6), использование которых позволяет обеспечить синтез СПА  $p$ -типа из шихты, содержащей бор, мышьяк и геттер, по качеству удовлетворяющих требованиям производства алмазных термосенсоров. Были реализованы ТС, позволяющие обеспечить высокую стабильность кристаллов СПА и аттестовать созданные на их основе датчики расхода воздуха, удовлетворяющие требованиям рынка. Что касается роли мышьяка как возможной примеси, способствующей стабильности электропроводности кристаллов в указанном диапазоне сопротивлений и получению низкоомных кристаллов  $n$ -типа проводимости, то необходимы дополнительные теоретические и экспериментальные исследования и реализация указанных выше соображений по модернизации камер высокого давления и технологии синтеза.

В результате оптимизации технологии синтеза полупроводникового алмаза разработаны: технология синтеза из "обогащенного" источника низкоомного СПА  $p$ -типа сопротивлением 30-100 Ом приборного качества для алмазных термосенсоров, на основе которых начато производство датчиков контроля расхода воздуха, превосходящих уровень лучших зарубежных аналогов, технология синтеза из "обедненного" источника и

"двойного" источника СПА  $p$ -типа с сопротивлением в интервале 1-50 кОм, предназначенных для применения в широкой номенклатуре нового поколения датчиков контроля параметров внешней среды в экстремальных условиях.

В заключение следует отметить, что разработанные различные варианты технологий синтеза и легирования СПА приборного качества позволяют впервые организовать промышленный выпуск монокристаллов СПА  $p$ -типа проводимости приборного качества, ТС и датчиков нового поколения на их основе по качеству и стоимости, соответствующих современным требованиям мирового рынка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов В.К., Викулин В.М., Гонтарь А.С. Синтетические алмазы в электронике // Обзор ФТП. - 1985. - Т. 19. - Вып. 8. С. 1345-1365.
2. Вишневецкий А.С., Гонтарь А.Г. Об электропроводности кристаллов синтетического алмаза // ФТП. - 1977. - Т. 11. - Вып. 10. - с. 2024-2026.
3. Датчики и приборы на основе синтетического алмаза / В.А. Крячков, Ю.А. Детчужев, С.Е. Хряпенков и др. // Тр. семинара "Алмаз: физика и электроника". - 1992. - Вып. 1. - с. 25-30.
4. Исследования энергетического спектра в запрещенной зоне СПА  $n$ -типа / В.А. Крячков, Э.Г. Пель, Ю.А. Детчужев и др. // Электронная техника. - 1990. - Вып. 5. - с. 3-7 (Сер. Полупроводниковые приборы).
5. Применение термочувствительных элементов на основе синтетического алмаза для датчиков контроля параметров внешних сред / В.А. Крячков, Ю.А. Детчужев, С.Е. Хряпенков и др. // Тез. Всесоюз. конф. "Перспективы применения алмаза в электронике". - М.: Энергоатомиздат, 1991, с. 29.
6. Проблемы синтеза полупроводникового алмаза приборного качества и разработки термосенсоров для тяжелых условий эксплуатации / В.А. Крячков, Ю.А. Детчужев, Н.Г. Санжарлинский и др. // Тр. Моск. семин. "Алмаз: физика и электроника". - 1993. - Вып. 2. - с. 62-64.
7. Резистивные термочувствительные элементы на СПА / В.А. Крячков, Ю.А. Детчужев, В.А. Лаптев и др. // Электронная техника. - 1989. - Вып. 3. - С. 18-20 (Сер. Радиодетали и радиокомпоненты)
8. Синтез алмазов / Н.Г. Санжарлинский, Ю.А. Детчужев и др. // Синтез минералов. - М.: Недра, 1987. с. 301-317, 336-367, 412-461.
9. Синтез полупроводникового алмаза для термосенсоров / В.А. Крячков, Ю.А. Детчужев, Н.Г. Санжарлинский и др. // Тез. докл. на 4-й Европейской конференции по алмазам. Португалия. Альбуферия. сентябрь 20-24-1993
10. Синтез полупроводникового алмаза и термосенсоры на его основе / В.А. Крячков, Ю.А. Детчужев и др. // Тр. междунар. конф. MST Russia, Sensor Tecsupo, Proceedig Abstracts. - СПб, 1993. с. 30-34.
11. Спектры примесного поглощения и энергия активации проводимости синтетических алмазов  $p$ -типа / А.А. Давыдов, М.И. Еремец, О.Г. Ревин и др. // Сверхтвердые материалы. - 1990. - N 2. - с. 8-13.
12. Чувствительные элементы сенсоелектроники на основе синтетического алмаза / В.А. Крячков, В.А. Лаптев, Ю.А. Детчужев и др. // Алмаз в электронной технике. - М.: Энергоатомиздат, 1990. с. 74-90.
13. Field J.T. The properties of natural and synthetic diamond. - Academic Press, 1991. P. 395-422.

© А.В. Булавина, Н.Г. Быдтаева,  
В.А. Гаврилей, 1995

А.В. БУЛАВИНА, Н.Г. БЫДТАЕВА,  
В.А. ГАВРИЛЕЙ

## ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Современные требования охраны природы и рационального использования природных ресурсов выдвигают задачи максимальной переработки и утилизации образующихся и уже накопленных отходов горно-добывающей промышленности. Наиболее остро стоит вопрос утилизации отходов угольной промышленности, о масштабах их накопления говорят хотя бы такие данные: на отдельных шахтах Донбасса добыча 1 тыс. т угля сопровождается выдачей на-гора более 800 т породы.

Отходы угледобычи относят ко вторичным минеральным ресурсам, использование которых должно способствовать улучшению состояния окружающей среды и быть экономически выгодным. Однако в настоящее время их утилизация составляет не более 40% от годового поступления. Углеотходы используют в качестве грунтового покрытия при строительстве дорог, дамб, плотин, при планировке местности.

Считается перспективным использование пород отвалов флотации в производстве удобрений и мелиорантов [1], так как они содержат многие ценные агрохимические компоненты - калий, фосфор, бор, кобальт, марганец, цинк, молибден, медь, углерод. Однако, при использовании отходов уделяется мало внимания содержанию в них вредных примесей и, в частности, тяжелых металлов, не прогнозируются возможные негативные последствия применения отходов.

Микроэлементы в углях и вмещающих породах связаны в основном с органическим веществом и с сульфидной минерализацией [3]. На дневной поверхности при участии кислорода воздуха и тионовых бактерий происходит окисление сульфидов, что является одной из причин самовозгорания углей и углефицированных пород терриконов. Горящие отвалы выделяют в атмосферу оксид и двуоксид углерода, сернистый ангидрид, сероводород и оксиды азота, загазовывают атмосферу, нередко в несколько раз превышая допустимые нормы концентрации [3].

Двуоксид серы и оксиды азота при взаимодействии с атмосферными осадками образуют кислоты, а затем соли кислот, часто еще более токсичные. Выпадающие кислотные дожди существенно закисляют природную среду и вымывают тяжелые металлы из почв, повышая уровень их токсичности, меняют соотношение между содержаниями в почве кальция и алюминия (в сторону уменьшения кальция), что существенно задерживает рост корневой системы растений. Под влиянием кислых растворов из пород могут выщелачиваться свинец, мышьяк, цинк, медь, никель, кобальт, молибден, фтор, а при разрушении сульфидов высвобождаются цинк, кадмий,

Таблица 1

Сравнительная характеристика химического состава пород шахтных отвалов

Элемент	Класс опасности	Средние содержания элементов в породах шахтных отвалов, мг/кг	Фоновые содержания элементов во вмещающих песчаных породах Донбасса, мг/кг (В.Р. Клер, 1988)	Содержание элементов в каштановых почвах сухих степей, мг/кг (А.А. Беус, 1976)	Отношение содержания элементов в породах отвалов к содержаниям в каштановых почвах	Биологическое поглощение (А.И. Перельман, 1966)	Интенсивность миграции в окислительной обстановке (В.Р.Клер, 1988)
Hg	1	0,06-2 (шлак - 4)	0,21	0,01*	6-400	Среднее	Средняя (А.А.Беус)
Se	1	0,34-6,8	-	0,01*	0,5-11,3	Среднее	Сильная
Be	1	1-3	7,9-8,3	4	0,3-0,8	Слабое	Слабая
As	1	51	100	5,2	9,8	Среднее	Средняя
S	1-2	3,3% (до - 9,8%)	-	720	19,4-136,4	Энергичное	Очень сильная
F	1	300-700	-	158	1,9-4,4	Среднее	Сильная
Pb	1	10-80	12-20	10	1-8	Слабое	Средняя (А.А.Беус)
Zn	1	60-140	0,2-41,3	52,3	1,2-2,7	Сильное	Сильная
Ni	2	15-69	30-41	46	0,3-1,5	Среднее	Средняя
Cu	2	47-120 (шлак 18)	29	15,8	1,1-7,6	Среднее	Средняя
Co	2	11-38	5,8-6,5	11,7	0,9-3,2	Среднее	Средняя
B	2	40-210	7	30	1,3-7	Сильное	Очень сильная
Sn	2	5-8	0,3-2,5	3,3	1,5-2,4	Среднее	Слабая
Mo	2	2-3	1,3-2,4	3,2	0,6-1,6	Среднее	Сильная
Bi	2	0,37-1,4	2,1	-	-	-	Слабая (А.А.Беус)
Li	2	29-130	50	34,2	0,8-3,8	Слабое	Средняя
V	3	100-220 (шлак - 410)	41-96	79	1,3-5,2	Слабое	Сильная (А.А.Беус)
Cr	2	60-140	43-61	328	0,2-0,4	Слабое	Слабая
Sr	3	120-240	210	287	0,4-0,8	Слабое	Сильная
Fe	-	50 000-200 000 (шлак - до 42%)	-	4,91% **	-	Слабое	Слабая

Примечание. Степень биологического поглощения: энергичное -  $КБ \geq 100 \cdot n$ , сильное -  $КБ = n \cdot 10 \cdot n$ , среднее -  $КБ = 0, n \cdot n$ , слабое -  $КБ < 0, n$ . Интенсивность миграции: очень сильная -  $k \geq 100n$ , сильная -  $k = n \cdot 10 \cdot n$ , средняя -  $k = 0, n \cdot n$ , слабая -  $k < 0, n$ . \* - по А.П.Виноградову (1962) и Д.П.Малюга (1963). \*\* - стандартный образец почв (выпуск 1975 г.), прикаспийская светло-каштановая почва.

ртуть, молибден, селен, сурьма, медь, мышьяк, свинец, серебро [3].

Для установления содержаний микроэлементов в отвалах угольных шахт и оценки их возможной миграции нами были проведены эколого-геохимические исследования пород терриконов ряда шахт Донецкого угольного бассейна. Угли изученных шахт, как и в Донецкого бассейна, относятся к высокосернистым. Среднее содержание серы, присутствующей в породах преимущественно в сульфидной (пиритной) форме, достигает 3,3% (таблица). Преобладающими породами отвалов являются аргиллиты, алевролиты, песчаники, содержащие маломощные прослои угля. В результате горения терриконов в их центральной части и в основании сформировались шлаки - массивные, нередко ноздреватые породы, образующие пластобразные обособления мощностью 5-7 м и занимающие до 20-30% объема террикона.

Изучение микроэлементного состава пород терриконов показало, что по геохимической специализации они относятся к литохалькофильному типу [3], который включает в качестве ведущих литий, бор, молибден, ванадий, цинк, висмут, олово, свинец, селен. Шлаки относительно пород терриконов обогащены ванадием и ртутью и обеднены медью. Содержание оксидного железа в породах составляет 5-20%, в шлаках - до 42%, что превышает его содержание в почвах в 4-8 раз (см. таблицу). Содержание в породах терриконов ряда элементов, в том числе относимых к I классу опасности, превышает фоновые количества, установленные для почв сухих степей и вмещающих пород Донбасса [2]. Относительно почв превышение составляет: ртуть - в 400 раз, мышьяк - в 9,8 раз (шлаки), селен - в 11,3 раза, сера - в 136 раз, свинец, бор, медь, ванадий, литий, кобальт, фтор в 3-7 раз. Для никеля, олова, молибдена превышения незначительны. Элементы, обнаруженные в породах отвалов, за исключением бериллия, олова, железа, хрома и висмута, обладают сильной и средней интенсивностью миграции в окислительной обстановке, что может обусловить значительное накопление их в почве за счет выноса из пород отвалов.

Для оценки подвижности элементов в гипергернических условиях были произведены эксперименты по исследованию взаимодействия пород терриконов с водными растворами. Для этого навески истертых пород массой 0,5-8 г помещались в колбы с 200 мл модельного раствора. Минерализация раствора составляла 8,7 мг/л, pH - 5, что соответствует дождевым водам [4]. Порода и раствор находились в контакте 19 суток. Анализ растворов производился атомно-абсорбционным, а пород - количественным спектральным методом. К концу опыта из аргиллитов в раствор перешли: хром - 4,1%, цинк - 3,2%, медь - 20%, ванадий - 9,5%, из шлака: селен - 35%, кобальт - 33% от количества, содержавшегося в породе до опыта. Вынос наиболее токсичного из них - селена таков, что 1 г шлака достаточно, чтобы его концентрация в 1 л воды превысила предельно допустимую (0,001 мг/л), олово и молибден оказались малоподвижными. Подвижность остальных элементов не изучалась. Таким образом, проведенные исследования показали, что из пород отвалов дождевыми водами могут быть вынесены из наиболее токсичных элементов селен, а из опасных - медь, кобальт, ванадий, цинк и хром.

Учитывая общий кислотный характер поверхностных и грунтовых вод данного региона, можно предположить, что и такие высокотоксичные элементы, как ртуть, мышьяк, фтор, свинец могут извлекаться из пород и переноситься водами.

Для бора и цинка, обнаруженных в отвальных породах, характерно высокое значение коэффициента биологического поглощения, а для ртути, селена, мышьяка, фтора, свинца, хрома, меди и кобальта этот показатель имеет более низкое значение [3].

Изучение отвалов угольных шахт Донецкого бассейна показало, что породы терриконов представляют собой реальный источник загрязнения основных составляющих природной среды: почвы, воды и биоты высокотоксичными элементами и соединениями. Экспериментально установленный факт извлечения водными растворами из пород отвалов таких элементов, как селен, медь, ванадий, хром, цинк, обладающих высоким коэффициентом биологического поглощения, исключает возможность использования этих образований в качестве удобрений, так как металлы обычно накапливаются в гумусовом слое и затем в форме солей гуминовых кислот легко усваиваются корневой системой растений. Повышенная миграционная способность ряда выявленных токсичных эле-

ментов, особенно таких, как сера, селен, фтор, может приводить к загрязнению источников питьевой воды.

Для определения масштабов воздействия отвалов-загрязнителей на окружающую среду необходимо провести комплексное изучение таких депонирующих сред, как почва, вода, биогенная составляющая с выявлением путей миграции вредных элементов и участков их накопления. Анализ этих данных позволит разработать эффективную и экономичную систему природоохранных мероприятий и сделать шаг к экологическому оздоровлению региона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архипов Н.А.* Охрана природы в угольной промышленности // Добыча угля и рациональное природопользование. - М.: Недра, 1987.
2. *Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В.* Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1976.
3. *Клер В.Р.* Металлогения и геохимия угленосных и сланцевосодержащих толщ СССР. - М.: Наука, 1988.
4. *Фортескью Дж.* Геохимия окружающей среды. - М.: Прогресс, 1988.

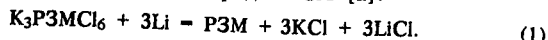
© С.Ю. Степанов, В.К. Кулифеев, 1995

С.Ю. СТЕПАНОВ (ВНИИСИМС),  
В.К. КУЛИФЕЕВ (МИСиС)

## ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ В МЕТАЛЛУРГИИ ЛИТИЯ

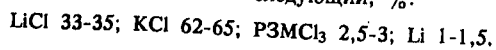
Литий и его соединения широко используются в металлургии алюминия, керамической промышленности, производстве легких сплавов и синтетического каучука и т.д. [1, 3, 6]. Расширение масштабов использования литиевой продукции ставит вопросы, связанные с вовлечением в переработку новых источников сырья и утилизацией литийсодержащих отходов. Поскольку запасы разрабатываемых месторождений лития не слишком велики, а затраты на поиски и разведку каких-либо новых месторождений в настоящее время вряд ли оправданы [4], то первостепенное значение приобретают вопросы, связанные с извлечением лития из вторичного сырья. Кроме того, на литий не эксплуатируется ни одно из месторождений, учтенных Государственным балансом.

Одними из таких отходов являются шлаки производства РЗМ (Y, Du, Gd), в котором литий используется как металловосстановитель двойных хлоридов РЗМ [2]:



В результате восстановления двойных хлоридов РЗМ образуются шлаки, содержащие хлориды лития, калия, следы металлического лития и недовосстановившегося  $K_3R_3MCl_6$ . Они отгоняются при 950 °С и накапливаются в конденсаторе, а затем сплавляются в шлакооборник.

Химический состав шлаков следующий, %:



Выполненные авторами экспериментальные исследования, позволили разработать способ комплексной переработки таких шлаков с выделением соединения РЗМ, а также металлического лития и возвращением их вновь в основное производство - получение РЗМ.

На рис. 1 представлена принципиальная технологическая схема переработки шлаков. Способ включает первичную переработку шлаков с получением индивидуальных соединений РЗМ, KCl и литийсодержащих растворов; выделение из литийсодержащих растворов соединений лития и синтез из них моноалюмината лития; вакуумтермическое восстановление моноалюмината лития.

В основу первичной переработки шлаков положен способ, основанный на высаливающем действии хлорида лития. Хло-

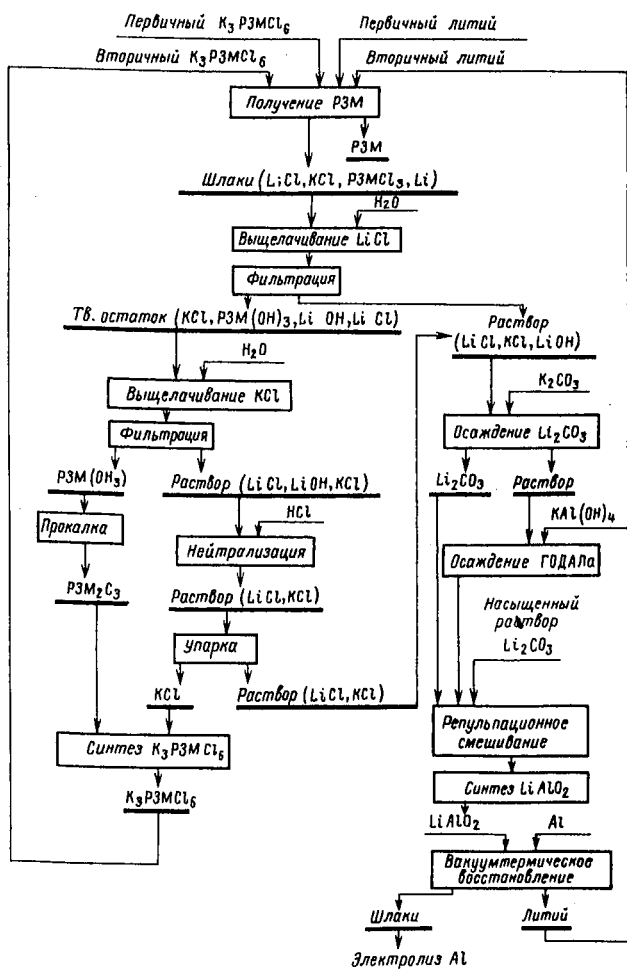
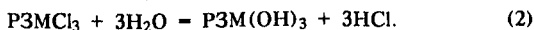


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки шлаков

ридный плав обрабатывают водой с получением раствора, насыщенного хлоридом лития. При этом происходит гидротермическое осаждение гидроксида РЗМ по реакции:



Твердый остаток, содержащий LiOH, РЗМ(OH)<sub>3</sub> после фильтрации и отделения насыщенного раствора LiCl, вновь выщелачивается водой с целью перевода в раствор KCl, LiOH и остаточного количества LiCl. Гидроксид РЗМ отделяется от раствора фильтрацией и после промывки направляется на прокалку для получения РЗМ<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который используется для синтеза K<sub>3</sub>РЗМCl<sub>6</sub>. Раствор после выщелачивания KCl и LiOH нейтрализуется соляной кислотой с целью конверсии LiOH в LiCl. Полученный раствор, содержащий 43÷45 г/л LiCl, 238÷245 г/л KCl, упаривается с целью выделения KCl, который также направляется на синтез K<sub>3</sub>РЗМCl<sub>6</sub>. Упаренный раствор, содержащий 192÷195 г/л LiCl, 75÷80 г/л KCl вместе с раствором после выщелачивания LiCl, с содержанием 390÷395 г/л LiCl, 30÷35 г/л LiOH и 34÷38 г/л KCl используется для выделения литийсодержащих соединений. После их смешивания раствор разбавляется водой до 150 г/л по LiCl, 8,0÷8,05 г/л по LiOH и 29÷30 г/л по KCl.

Предложенная технологическая схема уже в результате первичной переработки шлака позволяет получать отдельно твердые оксиды РЗМ и KCl, а также растворы содержащие LiCl, KCl и LiOH.

Выделенные на первой стадии продукты - РЗМ<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и KCl вновь направляются в основное производство - получение РЗМ после синтеза из них двойных хлоридов.

Литийсодержащие растворы состава (LiCl, KCl, LiOH) являются исходными продуктами для выделения литиевых соединений. При их переработке могут быть реализованы следующие способы.

Из растворов (LiCl, KCl, LiOH) выделяется карбонат лития (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):

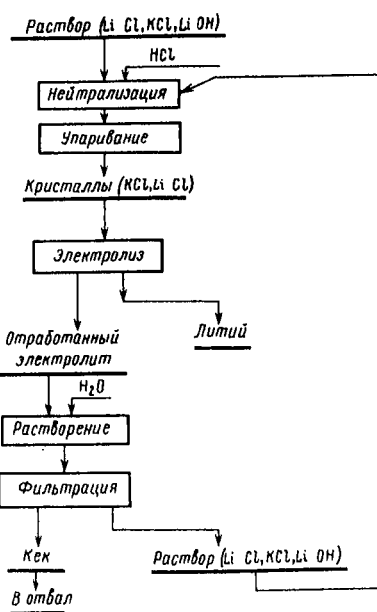
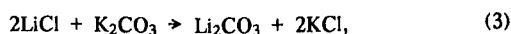
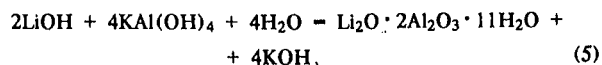


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки литийсодержащих растворов

и гидросоциалюминат лития (ГОДАЛ - Li<sub>2</sub>O · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 11H<sub>2</sub>O):  
 $2\text{LiCl} + 4\text{KAl(OH)}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH} + 2\text{KCl}, \quad (4)$



из которых синтезируется моноалюминат лития (LiAlO<sub>2</sub>):  
 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} = 4\text{LiAlO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 11\text{H}_2\text{O}. \quad (6)$

Вакуумтермическим восстановлением моноалюмината лития получают металлический литий:



Может быть принят также способ, аналогичный регенерации отработанного электролита после электролиза лития, схема которого представлена на рис. 2. Этот способ ориентирован на электролитическое получение лития, достаточно хорошо освоенный в промышленности [5].

Из сопоставления этих двух способов, последний имеет ряд серьезных недостатков:

необходимость получения безводного и чистого хлорида лития, что вызывает определенные трудности. Основная из них - высокая коррозионная способность LiCl при нагревании и гигроскопичность безводной соли. Хлорид лития при нагревании вызывает коррозию почти всех металлических материалов, исключая тантал и платину (Гришин В.К. и др., 1963);

улавливание и утилизация выделяющегося на аноде в процессе электролиза хлора;

потребление дорогостоящего тока низкого напряжения;

необходимость схемы - кеки после растворения отработанного электролита содержат литий и сбрасываются в отвал.

В то же время способ, ориентированный на вакуумтермическое получение лития и включающий последовательное осаждение карбоната и гидросоциалюмината лития, синтеза моноалюмината лития и его алюминотермическое восстановление, имеет ряд преимуществ.

Осаждение карбоната лития можно вести из менее агрессивных хлоридных растворов с концентрацией по LiCl 150 г/л, а осаждение ГОДАЛа - из растворов LiCl 50÷70 г/л. Разработан эффективный способ синтеза моноалюмината лития путем спекания репульсионной смеси карбоната и гидросоциалюмината лития. Моноалюминат лития (LiAlO<sub>2</sub>) как исходный продукт для вакуумтермического получения лития является не агрессивным соедине-

нием по сравнению с хлоридом LiCl. Используется сравнительно недорогой и недефицитный восстановитель - алюминий. Возможно получение лития высокой чистоты. Шлаки после восстановления моноалюмината лития могут эффективно быть использованы в алюминиевой или керамической промышленности, т.е. реализуется безотходная технология.

Таким образом, разработка способа, включающего выделение карбоната лития и ГОДАЛа, синтез моноалюмината лития и его алюминотермическое восстановление позволяют сделать вакуумтермическое получение лития не только конкурентоспособным, но и более эффективным по сравнению с электролизом.

Кроме того, реализация разработанной схемы предполагает практически безотходную технологию получения РЗМ, решает задачи рационального использования природных ресурсов и охраны недр.



**ХРОНИКА**

© А.И. Киричкова, 1995

**А.И. КИРИЧКОВА (ВНИГРИ)**

## **ПЕРВЫЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ "БИОСТРАТИГРАФИЯ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ"**

В Санкт-Петербурге во ВНИГРИ с 3 по 10 декабря 1994 г. прошли Первый международный симпозиум "Биостратиграфия нефтегазоносных бассейнов" и школа-семинар по характерным группам ископаемой фауны фанерозоя, организованные ВНИГРИ, Роскомнедром, Межведомственным стратиграфическим комитетом (МСК) России, РАЕН, РАН.

На симпозиуме присутствовало более 300 человек, из них 160 - официальные участники из России и СНГ, производственных организаций Роскомнедр и Академии наук, 17 - иностранные специалисты из Америки, Англии, Германии, Италии, Китая, Нидерландов, Польши, Франции, Швеции, Японии.

Узловой вопрос нефтегазопоисковых работ - получение объективной геологической информации. Исходными данными такой информации в большой степени являются результаты детальных стратиграфических исследований, среди которых неоспорима ведущая роль биостратиграфических методов. Центральное место в общем комплексе стратиграфических работ остается за ними, их уровень, как показывает опыт мировых нефтегеологических изысканий, определяет общий уровень стратиграфии и геологической культуры в целом.

Симпозиум стал первым международным представительным форумом ведущих специалистов-стратиграфов по нефтегазоносным регионам. Цель его - подвести итоги региональных исследований по стратиграфии нефтегазоносных и перспективных бассейнов, обменяться опытом и тем самым создать базу для дальнейшего повышения профессионального уровня стратиграфических и палеонтологических исследований, сформулировать новые задачи и обсудить возможные методические подходы к их решению, установить личные творческие контакты.

Работа симпозиума проводилась по двум секциям: биостратиграфии нефтегазоносных бассейнов палеозоя; биостратиграфии нефтегазоносных бассейнов мезозоя и кайнозоя. Было представлено 106 докладов, из них 73 устных и 33 стендовых.

На пленарных и секционных заседаниях обсуждения проводились по следующим направлениям:

бассейновая стратиграфия, лито- и циклостратиграфия нефтегазоносных комплексов, принципы зональной стратиграфии;

новые методические подходы к изучению вещественного состава для целей детальной литостратиграфии, комплексированность методов исследования на примере всех территорий России;

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г.* *Металлургия редких металлов.* - М.: *Металлургия*, 1991.
2. *Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б.* *Редкоземельные металлы.* - М.: *Металлургия*, 1987.
3. *Остроушко Ю.И., Кузнецов М.А., Самойлов В.А.* *Литий: производство, потребление, перспектива использования // Атомная техника за рубежом.* - 1984. - № 6. - С. 16-18.
4. *Рожанец А.В., Усова Т.Ю.* *Потери редких металлов в процессе добычи и производства // Разведка и охрана недр.* - 1994. - № 2. - С. 21-23.
5. *Стефанюк С.Л.* *Металлургия магния и других легких металлов.* - М.: *Металлургия*, 1985.
6. *Spezielle Problem von AL-Li - Legierungen//Aluminium.* - 1991. - 67. - N 12. - С. 1176.

значимость всех групп фоссилий для детального биостратиграфического расчленения и обоснования хроностратиграфических сопоставлений. Показана высокая разрешающая способность новых групп фоссилий - остракод, больбоформ, динофлагеллат, радиолярий для мезозоя, скелетной проблематики - для кембрия.

В дальнейшем необходима постановка исследований по систематике всех групп фауны и флоры, особенно микрофоссилий, наземной флоры мезозоя Западной Сибири, корреляция данных по разным группам ископаемых, обоснование межрегиональных корреляций, сравнительный анализ бассейнов седиментации.

Участниками симпозиума был высказан ряд предложений в адрес Роскомнедр:

1. Организовать службу по сохранению кернового материала, рабочих и музейных геологических и палеонтологических коллекций по закрытым (нефтегазоносным) территориям России. В качестве центров хранения фактического каменного материала по нефтегазоносным регионам следует предложить ВНИГРИ и региональные комитеты по охране недр.

2. Особое внимание обратить на привлечение и профессиональный рост молодых специалистов, сохранение традиций и школы стратиграфов во ВНИГРИ, ВСЕГЕИ как центральных научных институтах геологической отрасли России.

3. При проведении подобных форумов большее внимание уделять методическим вопросам стратиграфии.

4. Возобновить работу комиссий МСК, региональных МСК, семинары по разным группам фауны.

Семинары по характерным группам фауны проходили под руководством зав. палеонтологической лабораторией ВНИГРИ Н.А. Тимошиной и зав. лабораторией микрофауны С.П. Яковлевой. Были просмотрены препараты и коллекции по микрофауне и палеонтологии палеозоя и кайнозоя нефтегазоносных регионов России. Особый интерес был проявлен к палеонтологии карбона Прикаспия, динофлагеллатам юры Русской платформы и Сибири, фораминиферам палеозоя ТПП, Прикаспия и кайнозоя Дальнего Востока.

Технический редактор *Н.В. Жидкова*  
Корректоры *К.И. Савенкова, Е.М. Федорова*

Подписано в печать с репродуцированного оригинал-макета 05.04.95. Формат издания 60x88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. с вкл. 5,39. Усл. кр.-отт. с вкл. 7,84. Уч.-изд. л. с вкл. 6,7.

Адрес редакции: 109180 Москва, Б.Полянка, 54  
Телефон: 230-71-44

Набор выполнен на компьютерной технике.

Отпечатано в МП "АС ПЛЮС" Тираж 13 00 Зак. 77

# **ВНИИСИМС**



# **VNIISIMS**

## Алмазный порошок

♦ Марки АС-20, АС-32. Зерна неправильной формы с острыми режущими кромками образуются, как правило, в результате дробления. Хорошо удерживаются в металлической связке. По свойствам подобны дробленым природным кристаллам. Широкий диапазон зернистости 500/400 – 40 мкм. Предназначены для резки и шлифовки камня инструментом на металлических связках (в том числе гальванической). Соответствуют маркам EDC (Де Бирс) и РУС (Дженерал Электрик).

♦ Марки АС-32, АС-50 (показатель термостойкости не более 20%). Зерна преимущественно кубооктаэдрической формы с острыми режущими кромками, прочные с большим сопротивлением выкрашиванию при высоких температурах. Хорошо закрепляются в металлической связке. Зернистость 400/315 – 60/40 мкм. Предназначены для шлифования керамики, стекла, камня, твердых сплавов с охлаждением инструментом на жестких металлических связках. Соответствуют маркам MDAC (Де Бирс) и MSD (Дженерал Электрик).

♦ Марки АС-80, АС-100 (показатель термостойкости не более 25%). Прочные кубооктаэдрические кристаллы с ребрами и гладкими гранями, чистые, с небольшим количеством включений. Зернистость 800/630 – 200/160 мкм. Предназначены для резки самого твердого камня, литых огнеупоров и бетона, бурения горных пород X – XI категорий инструментом на металлических связках. Соответствуют маркам SDA-85, SDA-100 (Де Бирс), MBS-70, MBS-750 (Дженерал Электрик).

## Монокристаллы алмаза

Совместно с НТФ «Барс» ВНИИСИМС приступает к производству монокристаллов синтетического алмаза с линейным размером до 5 мм. Они пригодны для изготовления прецизионных однокристалльных инструментов: резцов, правящих карандашей, скальпелей и т.п. Такие кристаллы отличаются повышенной теплопроводностью и отсутствием макро- и микровключений, что обеспечивает их использование в электронной технике.



Тел. (09244) 92-291 Факс (095) 584-58-28 Телекс 218119 AGAT SU

# АЛМАЗНЫЙ ИНСТРУМЕНТ

♦Круги алмазные плоские формы 6A2T Ø 140–250. Предназначены для обработки плоских поверхностей изделий из твердого сплава, полудрагоценных и поделочных (природных и синтетических) камней,



п р и р о д н ы х строительных мате–риалов (мрамора, ракушечника, гранита, туфа и т.п.).

♦Круги алмазные плоские с выточкой формы 6A2 Ø 63–250. Предназначены для шлифования и полирования неметаллических материалов (кварца, стекла, керамики, мрамора, гранита и т.п.), обработки плоских поверхностей из твердого сплава и фасетирования стекла.

♦Круги алмазные шлифовальные с двухсторонним коническим профилем формы IEEIX Ø 100–150.

Предназначены для шлифования и доводки фасонных поверхностей твердосплавных деталей штампов, нанесения «алмазной» грани на художественные изделия из хрусталя и сортового стекла.

♦Круги алмазные шлифовальные профильные формы 2FFB Ø 100, 150, R 3–15.

Предназначены для скругления кромок стекла, снятия фасок и осыпи по кромкам стекла, поделочных и полудрагоценных камней из природного и синтетического материала.

♦Круги алмазные плоские прямого профиля формы 1A1 Ø 110–200.

Предназначены для обработки цилиндрических плоских поверхностей из неметаллических материалов на круглошлифовальных и плоскошлифовальных станках.

♦Круги алмазные профильные специальные.

Предназначены для обработки кромок автомобильного стекла, зеркал, стеклоизделий, поделочных и синтетических полудрагоценных камней и других неметаллических изделий.

♦Круги алмазные специальные формы 6AY Ø 150, R 2–9.

Предназначены для обработки кабошонов из природных и

синтетических полудрагоценных и поделочных камней.

♦Круги алмазные с полукруглым выпуклым профилем формы IFFIX Ø 125–200, R 5–30.

Предназначены для художественного

оформления изделий из хрусталя, сортового стекла, полудрагоценных и поделочных камней из природного и синтетического материала. Изготавливаются на металлической связке.

♦Круги алмазные отрезные АОК 200x1,3x32x5; 320x1,7x5. Предназначены для ручной и машинной резки природных строительных материалов (мрамора, ракушечника, гранита, туфа и т.п.).

♦Шарошки алмазные типа ШАКУ 140x75x45. Предназначены для обработки изделий из хрусталя, сортового стекла, природных и синтетических полу–

драгоценных и поделочных камней.

♦Элемент алмазный формы АПШ–40. Основное назначение – изготовление сборных кругов для одностороннего шлифования неметаллических материалов (природных и синтетических полудрагоценных и поделочных камней, природных строительных материалов).

♦Сектор алмазный для сборных кругов, предназначенных для шлифования и полирования поверхностей из природных и синтетических полудрагоценных и поделочных камней.

♦Сегменты алмазные для сегментных плит, предназначенных для резки стеклопластиков, стекла различных марок, кварца, природных строительных материалов (мрамора, ракушечника, гранита, туфа и др.). Размеры: 24x10x10, 24x12x10, 24x7x7.

♦Инструмент алмазный бочкообразной формы АШБ. Предназначен для обработки изделий из природных и синтетических полудрагоценных и поделочных камней.

♦Сверла алмазные кольцевые АКС Ø 5,5–6,0. Состоят из стального трубчатого корпуса и слоя, содержащего алмазы и связку на твердой основе. Предназначены для сверления отверстий в бетонных конструкциях, природных строительных материалах.



## ВНИИСИМС

Тел. (09244) 92–534

Факс (095) 584–58–28

Телекс 218119 AGAT SU