

ПИРОГЕННЫЙ  
СИНТЕЗ  
СИЛИКАТОВ

СИНТЕЗ  
СИЛИКАТОВ





# ПИРОГЕННЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ

СПРАВОЧНИК



МОСКВА "НЕДРА" 1992

---

ББК 26.303

П 33

УДК 549.6.057 (035)

Авторы: Ю.М. Путилин, В.П. Голенко, Е.Г. Яроцкая, М.Е. Андреев,  
Е.В. Полянский, В.Г. Яроцкий

Рецензент д-р хим. наук *П.И. Федоров*

Спонсор Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС)

**Пирогенный синтез силикатов: Справочник/Ю.М. Путилин, П 33 В.П. Голенко, Е.Г. Яроцкая и др. — М.: Недра, 1992. — 224 с.: ил. ISBN 5-247-02183-5**

Описаны физико-химические особенности пирогенного синтеза кристаллических силикатов из твердой, расплавленной и газовой фаз. Приведена структурная классификация силикатов, рассмотрены основные свойства силикатных расплавов, особенности реакции в смесях твердых веществ и в газообразном состоянии. С учетом новейших данных подробно освещены конкретные методы высокотемпературной кристаллизации силикатов.

Для специалистов, занимающихся технологией силикатов, экспериментальной минералогией, технической петрологией, материаловедением.

П  $\frac{1804020200-127}{043(01) - 92}$  60-92

ББК 26.303

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Путилин Юрий Михайлович  
Голенко Виктор Парамонович  
Яроцкая Евгения Григорьевна и др.

**ПИРОГЕННЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ**

Заведующий редакцией *О.И. Паркани*  
Редактор издательства *К.А. Кунц*  
Технический редактор *Н.А. Зотимова*  
Корректор *И.П. Розанова*

ИБ № 8756

Сдано в набор 04.11.02. Подписано в печать 20.02.92. Формат 60x88<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная № 2. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,72 Усл. кр.-отт. 14,09. Уч.-изд. л. 15,55. Тираж 1620 экз. Заказ 749 /2635-2.

Издательство "Недра", 125047 Москва, Тверская застава, 3

Набрано в ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО "Первая Образцовая типография" Министерства печати и информации Российской Федерации. 113054. Москва, Валовая, 28.

Отпечатано в московской типографии № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата" Министерства печати и информации Российской Федерации. 109033, Москва, Волочаевская ул., 40.

ISBN 5-247-02183-5

© Коллектив авторов, 1992

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Кремний является одним из наиболее распространенных элементов в земной коре и составляет около 28% ее массы. Известно более 800 природных кремнийсодержащих соединений. Особенно широко распространены простые и сложные оксиды-силикаты, которые составляют около 87% массы литосферы. Например, общее количество амфиболов в земной коре достигает 10%; полевыми шпатами представлена половина массы земной коры [5].

Несмотря на распространенность силикатов в природе, область их практического применения в настоящее время относительно мала — они используются в основном в качестве строительных материалов. Это объясняется недостаточной изученностью свойств большинства кристаллических силикатов, отсутствием природных монокристаллов хорошего качества и другими причинами. Увеличение масштабов использования силикатов в новых областях техники должно базироваться на глубоких теоретических знаниях физико-химических процессов получения материалов на основе силикатов.

Необходимость искусственного получения ряда силикатных материалов вызвана как отсутствием аналогичных по свойствам природных минералов, так и проблемой создания материалов с заранее заданными характеристиками.

Возможности синтеза силикатов очень широки как в плане выбора метода получения монокристаллов или поликристаллических материалов, так и с точки зрения открытия новых материалов с интересными для исследования и применения свойствами. Предпосылкой этому является уникальное свойство кремния образовывать различные кремнекислородные структуры, обуславливающие многообразие силикатов. Например, изученность тройных соединений составляет 1%, а из четверных соединений детально изучена лишь малая доля процента [23].

Среди различных методов получения тугоплавких силикатов выделяется большая группа высокотемпературных методов, включающих твердофазовый синтез, кристаллизацию из высокотемпературных растворов, расплава и газовой фазы. Эти методы наиболее часто используются на практике и позволяют при относительно несложном техническом оснащении получать кристаллы большого числа силикатов.

Поликристаллические силикаты достаточно легко получают методом кристаллизации в твердой фазе или при охлаждении расплава. Значительно сложнее вырастить монокристаллы. Методику и режим их выращивания подбирают, исходя из физических и химических характеристик кристаллизующего вещества. Определение физико-химических процессов позволяет обосновать оптимальные условия выращивания монокристаллов, которые включают: фазовый состав ис-

ходного вещества, его химическую чистоту и вид (порошок, таблетки, слиток), природу кристаллизационной атмосферы, материал и форму контейнера, скорость выращивания, градиенты температуры и форму фронта кристаллизации, степень стабилизации условий выращивания, характер начала кристаллизации (спонтанное зарождение или кристаллизация на затравку).

Следует отметить, что полностью изучить свойства вещества можно только при исследовании его монокристаллов, чьи свойства важны при определении характеристик поликристаллических и композиционных материалов. Отсутствие монокристаллов силикатов сдерживает как развитие многих направлений науки о силикатах, так и более широкое практическое использование этих материалов.

Целью настоящей книги является обобщение информации по методам пирогенного синтеза кристаллических силикатов. Под пирогенным синтезом понимается высокотемпературная кристаллизация в сухих системах, причем основное внимание уделяется описанию методов получения кристаллов силикатов. Кроме того, в книге приведен достаточный теоретический и методический материал, позволяющий планировать эксперименты по синтезу.

Приведенный материал, по мнению авторов, позволяет ориентировать исследователей в выборе оптимального метода синтеза.

В книге приведены сведения не только по синтетическим силикатам-аналогам минералов, но и по искусственным кристаллам, не имеющим полных аналогов в природе; часто эти искусственные соединения имеют лишь структурные аналоги среди силикатов, например: фторфлогопит, германозелитин, гранатиты и другие технические кристаллы.

Сложность изучения многокомпонентных силикатных систем и синтеза кристаллов сложных силикатов возрастает с ростом числа компонентов. По подсчетам А. С. Бережного [21], по сравнению с бинарными системами эта сложность возрастает для 6-компонентной системы в 2500, а для 12-компонентной—в  $10^6$  раз. При этом возрастает число возможных реакций и комбинаций фаз. Возможность появления новых соединений с ценными техническими свойствами тесно связана с реализацией широкого диапазона изоморфных замещений, возможных в силикатах.

Выявление новых свойств у давно известных кристаллов стало возможным благодаря их синтезу. Таким образом были обнаружены свойства оптического квантового генератора у синтетической хром-содержащей разновидности берилла—изумруда. Монокристаллы силикатов, как правило, обладают ценными техническими свойствами. Кроме того, они представляют научную ценность в качестве кристаллохимических и минералогических эталонов, а условия их получения являются объектом изучения экспериментальной минералогии и технической петрологии.

## ГЛАВА I

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА И СТРУКТУРНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СИЛИКАТОВ

Силикаты образованы химическим сочетанием группы  $\text{SiO}_4^{4-}$  с оксидами различных металлов. Кремнекислородные тетраэдры в силикатах могут быть изолированными или сцепленными вершинами. Возможность сцепления через одну, две, три или четыре вершины дает большое разнообразие пространственных мотивов, возникновение которых во многом определяется наличием других катионов: к их координационным тетраэдрам пристраиваются кремнекислородные тетраэдры. Поэтому силикаты являются самыми сложными неорганическими структурами.

По характеру сцепления кремнекислородных радикалов силикаты можно разделить на четыре группы: с нульмерными кремнекислородными группировками — островные; одномерными — цепочечные; двумерными — слоистые; трехмерными — с пространственной упаковкой  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров.

Важным определяющим фактором для структур силикатов является размер катионов. Типичный координационный полиэдр для Al, Mg, Ti, Fe — октаэдр с размером ребра 0,27—0,28 нм — допускает непосредственную компоновку с ортогруппами  $\text{SiO}_4$ , длина ребер которых равна 0,255—0,270 нм. Напротив, для крупных катионов — Ca, Na, K, Ba, Nb, Zr и редкоземельных элементов размер, равный 0,38 нм, не соизмерим с размером ребер ортогрупп, но хорошо согласуется с таковым для диортогрупп  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , в которых расстояние между атомами кислорода спаренных тетраэдров равно 0,37—0,40 нм. Таким образом, основным строительным блоком силикатов с крупными катионами выступают диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Так возникают сложные цепочки с чередованием орто- и диортогрупп, восьмичленные кольца и т. д. Если появляются полиэдры с большим, чем у октаэдра, координационным числом, то некоторые ребра этих полиэдров могут быть несоизмеримыми с ребрами тетраэдра  $\text{SiO}_4$ .

Кристаллическая структура островных силикатов (ортосиликатов) состоит из анионов  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и катионов, заполняющих октаэдрические пустоты в плотной упаковке кислорода. Кремнекислородные тетраэдры не соединяются между собой вершинами. В состав этих силикатов входят двухзарядные катионы небольшого размера  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Такие катионы, как  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в них почти не встречаются, а  $\text{Al}^{3+}$  никогда не замещает  $\text{Si}^{4+}$ . Типичными представителями островных силикатов являются минералы групп оливина, силлиманита, циркона.

Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  могут соединяться по два, три, четыре, пять или шесть вместе в обособленные ионные группы:  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ,

$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ ,  $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$ ,  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ . Минералы с такой структурой обычно относят к островным силикатам [8].

Диортосиликаты с группой  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (например, минералы группы мелилита — геленит, окерманит), как показали исследования Н. В. Белова, содержат крупные катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . В диортосиликатах и в кольцевых силикатах атом кремния может быть изоморфно замещен на атом алюминия. В кольцевых силикатах тетраэдры, соединяющиеся вершинами, образуют замкнутые кольца: из трех тетраэдров с группой  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  имеются в бенитоите, из четырех тетраэдров с группой  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  — нептуните, из шести тетраэдров с группой  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  — в берилле. Известны также силикаты с двухэтажными шестичленными кольцами, связанными между собой общими ионами кислорода. В структуре зунита группировки  $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$  образованы соединением вершин каждого из пяти тетраэдров с вершинами остальных групп  $\text{SiO}_4$ .

В цепочечных силикатах (метасиликатах) тетраэдры, соединяющиеся вершинами, образуют вытянутые бесконечные цепи, параллельные друг другу. Для них характерно наличие прочной силоксановой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Между отрицательно заряженными цепями находятся катионы. Описано несколько типов кремнекислородных цепочек, отличающихся структурой и периодом идентичности в направлении удлинения. В одних одинаковое положение по отношению к оси занимает каждый второй тетраэдр — пироксеновая цепочка, в других — каждый третий — волластонитовая цепочка и т. д. В таких структурах стехиометрический состав аниона можно выразить формулой:  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ . Чаще всего цепочки соединяются между собой катионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , иногда  $\text{Al}^{3+}$ . Кроме группы  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , в цепочечных силикатах могут присутствовать анионы  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , а также  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Характерными представителями цепочечных силикатов являются пироксены (диопсид, авгит и др.).

При соединении двух цепочек общими ионами кислорода образуются ленты различного типа. Чаще всего встречается амфиболовая лента, состоящая из двух пироксеновых цепочек с радикалом  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ . В ленточных силикатах всегда присутствуют анионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  или  $\text{Cl}^-$ . В основе структуры слоистых гидросиликатов кальция лежит конотлитовая лента  $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ , полученная конденсацией двух волластонитовых цепочек. В ленточных силикатах вид ленты зависит от типа связанных между собой цепей.

Тип цепочки или ленты зависит от числа и размеров катионов, находящихся за пределами тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . В структурах, построенных из цепей или лент с маленькими периодами идентичности (0,27 или 0,52 нм), обычно присутствуют катионы малого ( $\text{Mg}^{2+}$  — 0,078;  $\text{Fe}^{2+}$  — 0,083 нм) или средних размеров ( $\text{Ca}^{2+}$  — 0,106 нм). При этом число таких катионов, как правило, составляет не более 50% по отношению к числу всех катионов. В структурах с большим периодом идентичности (0,72 нм) наблюдается большее содержание этих катионов.

Основной структуры слоистых силикатов служат кремнекислородные слои гексагональной или псевдогексагональной симметрии. Для тетраэдров, соединенных в слои тремя вершинами, характерен радикал  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ . Слои связываются между собой катионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . При замещении  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в слои дополнительно внедряются крупные катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Среди слоистых силикатов чаще всего встречаются соединения шестичленных, значительно реже — восьмичленных и пятичленных колец.

Основным мотивом слоистых силикатов являются трехслойные пакеты. Двухслойный пакет состоит из тетраэдрического и октаэдрического слоев. Трехслойный пакет — из двух тетраэдрических слоев, между которыми находится октаэдрический слой. Тетраэдрические слои образуются из кремнекислородных или алюмокислородных тетраэдров. В них можно выделить три уровня: на первом уровне ионы  $\text{O}^{2-}$ , на втором —  $\text{Si}^{4+}$  или  $\text{Al}^{3+}$ , на третьем —  $\text{O}^{2-}$  или  $\text{OH}^-$ , которые принадлежат одновременно тетраэдру или октаэдру. Октаэдрический слой можно рассматривать как плотнейшую упаковку ионов  $\text{O}^{2-}$  или  $\text{OH}^-$ , в октаэдрических пустотах которой находятся катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$ . К минералам с двухслойными пакетами относятся силикаты группы каолинита, с трехслойными пакетами — слюды, тальк и др.

Общая формула радикала каркасных силикатов  $[\text{Al}_x\text{Si}_{n-x}\text{O}_{2n}]^{x-}$ . Тетраэдры соединяются между собой вершинами, образуя бесконечный трехмерный каркас с отношением  $\text{Si}:\text{O}=1:2$ . При замещении кремния на алюминий в структурные пустоты входят крупные катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и др. Некоторые алюмосиликаты, например, содалит и цеолиты, способны размещать в пустотах дополнительные анионы  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  или молекулы воды. Каркасы образуются петлями шестиугольной формы (кварц), четырех-, шести- и восьмиугольной формы (цеолиты), четырех- и восьмиугольной формы (полевые шпаты).

В структурах силикатов и алюмосиликатов от островных до каркасных наблюдается уменьшение содержания кислорода по отношению к кремнию вследствие увеличения числа ковалентных связей с соседними тетраэдрами и уменьшения числа ионных связей. Силикаты, принадлежащие к первым структурным группам, имеют наибольшие значения энергий кристаллических решеток. Они содержат сравнительно малоразмерные и многозарядные катионы, которые компенсируют значительную долю зарядов ионов, входящих в состав комплексного аниона. Напротив, в состав каркасных алюмосиликатов входят обычно малозарядные катионы ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) с большим ионным радиусом, что увеличивает число связанных с ними ионов кислорода. Эти данные лежат в основе представлений о последовательности кристаллизации из магмы и искусственных силикатных растворов различных силикатов и алюмосиликатов: в первую очередь кристаллизуются соединения с большой энергией кристаллической решетки (островные и цепочечные силикаты), и в самом конце выделяются полевые шпаты и кварц.

Кристаллические силикаты имеют резко выраженную способность к изоморфизму. Например, основной структурообразующий катион  $\text{Si}^{4+}$  способен изоморфно замещаться ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  и др. Изоморфное замещение нередко бывает значительным: в структурах каркасного типа до половины  $\text{Si}^{4+}$  может замещаться ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  и др.

Еще чаще происходит изоморфное замещение катионов, не входящих в анионные тетраэдры, причем при близком кристаллохимическом соответствии катионов друг другу идет их полное замещение. Возможно также одновременное замещение катионов, находящихся в разных структурных позициях.

Существуют непрерывные ряды твердых растворов в системах германосиликатов, например, ряды  $\text{Me}(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{O}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ; здесь происходит полное замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , на  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$  в одной кристаллической фазе. Изоморфная смесимость обнаружена между силикатами и фосфатами, а также арсенатами. Например, существуют твердые растворы в системе:  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [8].

Наличие в структуре кристаллических силикатов кремнекислородного скелета обуславливает их высокую вязкость в расплавленном состоянии и способность легко переходить в стеклообразную фазу. Так, у силикатов с одним и тем же катионом повышается способность к стеклообразованию по мере увеличения соотношения  $\text{Si}:\text{O}$  (от 0,25 до 0,5), т. е. при переходе от ортосиликатов к каркасным силикатам. В этом же направлении идет и усложнение структуры. Большое значение имеет природа катиона. Так, в ряду метасиликатов кристаллизационная способность резко падает при переходе от  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  к  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  [1].

Физические свойства силикатов тесно связаны с их структурой; если она цепочечная, ленточная или слоистая, то проявляется высокая анизотропия свойств вдоль и поперек цепочек, лент и слоев. Габитус кристаллов соответствует внутренней структуре: для цепочечных силикатов характерны столбчатые, волокнистые, игольчатые формы; для слоистых — таблитчатые, листоватые, чешуйчатые кристаллы. Островные силикаты характеризуются самыми высокими плотностью, твердостью и показателем преломления; у каркасных силикатов самые низкие плотность и показатель преломления.

## РЕАКЦИИ В СМЕСЯХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Реакциями в смесях, образующих силикатные системы, занимается одна из самых больших областей химии твердых тел. Их научное и практическое значение в производстве керамики, стекла, вяжущих веществ и других материалов общеизвестно. Техническая простота осуществления пирогенного синтеза в смесях твердых веществ позволила получить большое количество новых искусственных силикатных соединений.

Особенностями химического взаимодействия в смеси твердых реагентов являются: а) гетерогенный характер на поверхности раздела сосуществующих фаз; б) зависимость от пространственного расположения компонентов смеси; в) связь с возникающими фазами нового состава. В целом процесс заключается в образовании начальных центров реакции, развития из них устойчивых ядер новой фазы и их роста с возникновением границы между старой и новой фазами [11].

В общем случае процесс физико-химических превращений в смеси твердых веществ может включать следующие основные стадии: возникновение дефектов; разуплотнение кристаллических решеток; полиморфное преобразование решеток; образование и распад твердых растворов; диффузию; спекание; рекристаллизацию; плавление; растворение компонентов в расплаве; кристаллизацию из газовой фазы; собственно химическое взаимодействие.

Особенностью многих реакций, протекающих в системах кристаллических тел, является ступенчатость. Если при взаимодействии между реагентами могут получаться различные соединения, то конечный продукт образуется через несколько стадий, причем последовательность его образования не зависит от соотношения исходных реагентов. Как правило, первичным продуктом взаимодействия является соединение, имеющее наиболее высокую температуру кристаллизации. Затем это соединение реагирует с одним из компонентов исходной смеси, иногда с образованием нового промежуточного продукта и последующим взаимодействием образовавшихся компонентов между собой или с исходными реагентами и так далее до образования конечного продукта.

Учитывая большое значение газовой и жидкой фаз для характеристики механизма химического превращения твердых смесей, эти процессы можно разделить на следующие:

- 1) непосредственного взаимодействия частиц твердых веществ;
- 2) протекающие при участии газовой фазы;
- 3) протекающие при участии жидкой фазы;
- 4) протекающие при одновременном участии газовой и жидкой фаз.

## Твердофазовые реакции

При непосредственном взаимодействии твердых частиц величина площади реакционной поверхности при обычных размерах зерен реальных зернистых масс ( $1-10^{-3}$  см) в  $10^{-4}-10^{-7}$  раз меньше, чем при взаимодействии, осуществляемом через газовую или жидкую фазы. Величина площади непосредственного контакта между зернами порядка  $10^{-4}-10^{-6}$  см<sup>2</sup> на 1 см<sup>3</sup> реакционной массы.

Для непосредственного взаимодействия между зернами реагентов необходима передача массы как минимум одного из них через твердый слой продукта к частицам другого. При образовании плотного слоя продукта массопередача происходит путем внутренней

диффузии. Известно, что значения коэффициентов диффузии в твердых веществах лежат в пределах  $10^{-4}$ — $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с, а плотность кристаллических тел (в г/см<sup>3</sup>) и движущая сила процесса (в безразмерном ее выражении) измеряются единицами. П. П. Будников, с учетом этих данных, рассчитал, что степень превращения твердых веществ, лимитируемого внутренней диффузией, может составить величину от  $10^{-8}$  до 1% за 1 ч.

Однако на практике скорость многих реакций, протекающих при нагревании смесей твердых веществ, в  $10^{-2}$ — $10^4$  раз выше расчетной. Например, в промышленности полное химическое превращение достигается за 15—20 мин и менее. Это объясняется тем, что значительную роль играет поверхностная диффузия, либо массопередача осуществляется не через обычные контактные участки свободно насыпанного порошка, а, как правило, другими путями.

К основным факторам, влияющим на скорость процесса твердофазового взаимодействия, относятся: дисперсность компонентов, химический состав, температура и давление [11].

Гранулометрический состав смеси (равномерность и степень измельчения) оказывает влияние на следующие параметры процессов, протекающих в твердой фазе:

- 1) площадь поверхности и величину поверхностной энергии зерен;
- 2) температуру, теплоту плавления и растворения;
- 3) интенсивность теплообмена с окружающей средой;
- 4) скорость растворения, возгонки, диссоциации и химического взаимодействия с другими реагентами;
- 5) толщину слоя продукта и обусловленную ею скорость диффузии через этот слой;
- 6) свойства кристаллических продуктов реакции — физико-механические, электрические и др.;
- 7) эффективность действия ускорителей реакций между твердыми веществами;
- 8) экономику процесса.

При прочих равных условиях скорость гетерогенного взаимодействия между веществами пропорциональна площади поверхности контакта реагирующих фаз. Повышение скорости процесса происходит также за счет изменения толщины диффузионного слоя продуктов реакции при уменьшении размера зерен.

В большинстве случаев на практике скорость реакций в твердых смесях ограничивается скоростью внутренней диффузии одного из реагентов в зоне реакции через слой продукта, который образуется на зернах других реагентов, т. е. кинетика процесса является диффузионной [11]. Рациональный гранулометрический состав кристаллических примесей играет важную роль при осуществлении процессов, лимитируемых внутренней диффузией, поэтому целесообразно придерживаться относительно узкого диапазона размеров зерен, отбирая достаточно мелкие фракции.

Увеличение площади реакционной поверхности и сокращение среднего пути внутренней диффузии при уменьшении размера зерен

не только благоприятно сказывается на производительности обжиговой печи и качестве конечного продукта, но также позволяет снизить температуру процесса и удельный расход энергии. С другой стороны, уменьшение размера зерен связано с увеличением расходов на измельчение и улетучивание. Поэтому для решения вопроса о рациональном пределе измельчения необходимо проведение технико-экономического исследования.

Скорость реакции зависит от содержания в твердой смеси реагирующих веществ и инертных примесей. Присутствие примесей и минерализаторов, химически инертных к реакционной смеси, изменяет скорость реакции и свойства получаемого продукта. Все минерализаторы (по классификации Р. Барта) делятся на три большие группы, влияющие на:

- 1) образование кристаллических зародышей;
- 2) скорость кристаллизации (в частности, путем изменения вязкости системы и отвода от нее тепла);
- 3) кристаллические решетки и, соответственно, свойства тел.

Результирующее действие примеси (минерализатора) на реакцию зависит от соотношения между энергиями активации и между скоростями отдельных стадий при отсутствии примеси (минерализатора), а при наличии примеси — от сравнительной эффективности ее влияния на различных стадиях.

Участие в реакции минерализатора, образующего достаточно легкоплавкую смесь с компонентами шихты, существенно увеличивает площадь поверхности соприкосновения между реагентами, скорость диффузии и всего процесса. В зависимости от количества введенного в смесь инертного плавня его роль, будучи положительной в начале процесса, может стать равной нулю вследствие его кристаллизации в диффузионном слое продукта, а затем приобрести отрицательный характер по мере увеличения толщины этого слоя и замедления процесса диффузии. Область эффективного действия добавки (минерализатора), как правило, ограничена определенными температурами.

Введение минерализатора в реакционную смесь может не вызвать плавления, но привести к возникновению или изменению состава твердых растворов в ней, что связано с существенным разрыхлением кристаллических решеток.

В общем случае, примесь и минерализатор в твердой смеси могут играть роль как ускорителя или замедлителя процессов, протекающих при нагревании такой смеси, так и стабилизатора ее состава или состава возникающих в ней продуктов.

Числовая характеристика зависимости скорости реакции от температуры связана с характером лимитирующей стадии реакции. В случае диффузионного процесса, характеризующегося обычно малой энергией активации, его скорость, по расчетам П. П. Будникова, сравнительно медленно меняется на 10—40% при изменении температуры на 10° С. В случае (реже встречающемся на практике), когда процесс лимитируется собственно химической стадией, тем-

пературная зависимость скорости реакции (соответственно уравнению Аррениуса) весьма существенна: повышение температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  увеличивает скорость реакции в 2—4 раза и более.

Обычно реакции протекают при постепенном повышении температуры. При таком прохождении процесса вероятен его переход из одной области кинетики в другую (например, химической в диффузионную), соответственно в разных интервалах температур изменяется зависимость скорости процесса от температуры:

Характер связи между скоростью реакции и температурой зависит от химического и гранулометрического составов реакционной смеси, однородности распределения реагентов и величины контакта между их зернами. В последнем случае скорость взаимодействия может резко возрасти после спекания, увеличивающего площадь контакта между частицами.

При рассмотрении влияния давления на различные процессы превращения порошкообразных смесей следует разделять [11]: а) предварительное сжатие (прессование) смеси перед осуществлением в ней реакции; б) взаимодействие под давлением. В первом случае из-за изменения формы зерен и их взаимного пространственного расположения может изменяться кинетика реакции. Во втором случае может быть сдвинуто равновесие реакции.

Изменение кинетики реакции в порошкообразной смеси под давлением может происходить в результате его воздействия на рекристаллизацию, диффузию и особенно — на процесс спекания.

На практике используется предварительное брикетирование порошков под давлением, а также прессование при одновременном воздействии высокой температуры. Ускорение спекания кристаллических смесей под давлением влияет на условия диффузии в них и, соответственно, на скорость реакции.

Давление может влиять на реакцию в разных направлениях и в различной степени в зависимости от: состава реакционной смеси, физических свойств компонентов, формы и размеров их зерен, характера и относительного значения отдельных стадий процесса.

## **Процессы с участием жидкой и газовой фаз**

Участие жидкой и газовой фаз в реакциях между твердыми веществами существенно сказывается на условиях процесса, главным образом на величине площади поверхности взаимодействия между реагентами. В присутствии газа или жидкости происходит омывание зерна, поэтому реакционная зона близка по величине площади поверхности зерен одного из компонентов.

Участие в реакции между кристаллическими телами газовой или жидкой фаз объясняет интенсивную массопередачу от одного компонента к другому. Возможны различные варианты механизма реакций в твердой смеси с присутствием газов и жидкостей. Однако для любого из вариантов разница между теоретической и действительной

величинами скорости реакции при значительном среднем расстоянии между частицами исходных компонентов и незначительной поверхности контакта между ними практически несущественна. Указанием на важность роли жидких и газовых фаз в реакциях является одинаковое участие в них всей поверхности зерен исходных смесей.

Реакции между твердыми веществами, протекающие при посредстве газовой фазы, могут представлять собой различные сочетания следующих простых превращений:

- возгонка твердого вещества;
- диссоциация твердого вещества;
- взаимодействие твердого вещества с газом с образованием твердого вещества;
- взаимодействие между двумя газами с образованием газа в твердом веществе.

Превращения твердой смеси, протекающие при участии жидкой фазы, могут представлять собой различные сочетания следующих явлений:

- плавление твердого вещества;
- взаимодействие между жидкими веществами с образованием твердого продукта;
- взаимодействие твердого вещества с жидким с образованием твердого.

Для характеристики механизма этих процессов необходимо уяснить возможные пути перехода исходных реагентов в газовую или жидкую фазы до или во время их химического взаимодействия. Для взаимодействия при посредстве газовой фазы достаточно перейти в нее в какой-либо форме одному из исходных реагентов или отщепляемому от него веществу. Остальные реагенты могут оставаться твердыми и химически неизменными до начала воздействия на них газа, образующегося из твердого компонента. Переход в жидкую фазу может происходить за счет плавления как чистого реагента, так и легкоплавкой смеси, образуемой двумя и более компонентами или одним из них с продуктом реакции, или с инертным веществом, содержащимся в исходной смеси и т. п. Наиболее существенные варианты возможного механизма реакций в твердой смеси, протекающих при участии газовой и жидкой фаз, изучены П. П. Будниковым и А. М. Гинстлингом.

В реальных условиях механизм этих реакций может быть осложнен образованием многокомпонентных относительно легкоплавких смесей в системе, а также многоступенчатым протеканием суммарного процесса с возникновением промежуточных продуктов, побочными реакциями, плавлением твердых растворов, изменением температуры в процессе превращения и другими явлениями.

Для ускорения процесса взаимодействия между зернами кристаллических реагентов при посредстве жидкой или газовой фаз целесообразно увеличить полную поверхность зерен соответствующего реагента путем уменьшения их размеров. Это приводит во многих

случаях к повышению скорости процесса за счет изменения толщины диффузионного слоя продукта реакции.

Прессование смеси для увеличения поверхности непосредственного контакта между зернами в случаях, когда реакция протекает при участии жидкой или газовой фаз, может оказаться малоэффективным вследствие относительно малого значения массопередачи через контактную поверхность. Таким же образом, с повышением давления сжатия исходной смеси, скорость реакции при участии этих фаз может как увеличиваться, так и уменьшаться.

При игнорировании роли газов и жидкостей в механизме рассматриваемых реакций часто оказываются ошибочными и представления о физико-химических закономерностях, управляющих этими процессами. Обоснованность выбора условий практического осуществления таких реакций зависит от объективности понимания механизма подобных процессов и оценки роли газовой и жидкой фаз в них.

## Образование силикатов

Реакции в кристаллических смесях, образующих силикатные системы, можно разделить по взаимодействию в системах  $\text{SiO}_2$  с  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}_2$  и другими оксидами. Важное значение при изучении реакций силикатообразования имеют диаграммы состояния силикатных систем и физико-химические свойства оксидов и других соединений. В практических опытах часто используются не оксиды, а более сложные соединения, образующие оксиды при нагревании. Например, карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  плавится уже при температуре  $700^\circ$ , начинает диссоциировать при  $723^\circ$  и разлагается на  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при  $1310^\circ \text{C}$ . В смесях с карбонатом лития реакция протекает с участием жидкой и газовой фаз. Основные свойства оксида лития, образующегося при разложении карбоната лития, находятся в зависимости от малого размера иона лития (0,078 нм), обладающего высоким электростатическим полем.

Вероятность образования того или иного соединения в системах с несколькими компонентами зависит от ряда факторов. Например, в смесях  $\text{MgO}$  с  $\text{SiO}_2$  при молярных соотношениях 2:1 и 3:1 первичным продуктом реакции является форстерит, а не метасиликат  $\text{MgSiO}_3$  [1]. Это объясняется более простым строением форстерита, состоящего из ортогрупп  $\text{SiO}_4^{4-}$ , тогда как для образования метасиликата магния необходимо сочленение этих групп в цепи. Скорость роста зерен ортосиликата магния поэтому значительно меньше, чем метасиликата. Состав продуктов обжига существенно зависит от степени равномерности смешивания компонентов смеси. Например, избыток кремнезема в отдельных участках форстеритовой смеси приводит к образованию клиноэнстатита по вторичной реакции  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgSiO}_3$ . Важнейшим фактором является действие добавок или примесей (минерализаторов). Спекание форстерита протекает наиболее интенсивно в присутствии добавок:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , как это следует из теории жидкостного

спекания. Введение незначительных добавок многих оксидов, образующих с высокотемпературной гексагональной формой  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  устойчивые твердые растворы, позволяет затормозить ее превращение в низкотемпературную ромбическую модификацию. Характер влияния добавки различных оксидов на процесс образования муллита в смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  зависит главным образом от заряда катиона, и наиболее ярко это влияние проявляется при средних температурах ( $1350^\circ\text{C}$ ).

Большой теоретический и практический интерес представляет изучение твердофазового образования силикатов при реакции  $\text{SiO}_2$  и редкоземельных оксидов:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и т. д. [1]. Начиная с  $1200^\circ\text{C}$  первичным продуктом этих реакций, независимо от соотношения компонентов, являются ортосиликаты (например,  $\text{La}_4[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$ ), которые при более высоких температурах могут переходить в пиросиликаты (например,  $\text{La}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ).

Не все оксиды реагируют с кремнеземом. К таким оксидам относятся:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и другие, проявляющие слабые кислотные свойства. С другой стороны, известны соединения кремнезема с сильными кислотными оксидами, например, соединение  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  образуется при нагревании смесей в открытом тигле при  $800^\circ\text{C}$  и добавлении в качестве минерализатора 1% вольфрамата натрия [1].

Из тройных и полимерных силикатных систем представляют интерес прежде всего системы, содержащие оксиды щелочных, щелочноземельных элементов и оксид алюминия. Это системы, в которых главными кристаллическими фазами являются: сподумен, эвкрипит, диопсид, кордиерит, геленит, цельзиан и др. В настоящее время развивается твердофазовый синтез в многокомпонентных системах с редкоземельными оксидами.

Детальное описание реакций образования силикатов в кристаллических смесях приведено в многочисленной специальной литературе [1, 8, 11].

## СИЛИКАТЫ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

Расплавление силикатов вызывает увеличение объема расплава по сравнению с объемом исходной кристаллической фазы до 6—10%; при этом характерно, что изменение мольного объема  $\text{SiO}_2$  очень незначительно. Это увеличение происходит, главным образом, за счет ослабления связей основных компонентов с кремнекислородным остовом и появления в «дальней» структуре избыточного свободного объема, представляющего собой расширенные промежутки непостоянных формы и размера.

Процесс плавления кристалла можно рассматривать как накопление в нем вакансий. В стадии предплавления кристалл испытывает сильное термическое расширение, вызванное большими амплитудами колебания ионов и разрывом части химических связей. Если с повыше-

нием температуры химические связи в решетке разрываются постепенно и равномерно, то кристалл также постепенно размягчается, переходя в высоковязкую жидкость.

Если разрыв связей при нагревании происходит быстро и неравномерно, то при температуре, близкой к температуре плавления кристалла, в материале возникают хаотически расположенные микроучастки метастабильной жидкой фазы, после чего материал превращается в легкоподвижную жидкость. Структурные элементы расплавов могут перемещаться в пространстве, образовывать другие структурные комбинации, срок существования которых зависит от интенсивности теплового движения, формы структурных элементов расплава и прочности связи между ними.

Многокомпонентные силикатные расплавы представляют ионно-молекулярные микрогетерогенные жидкости, образованные совокупностью элементарных ионов металлов и кислорода и агрегатов (различного размера и сложности) сиботаксических групп и анионных комплексов. Внутреннее строение агрегатов имеет регулярность, определяемую ближним порядком (2-3 ближайшие сферы атомов). Атомные группировки могут быть либо электронейтральными (атомы, молекулы), либо заряженными (ионы). Центральные части сиботаксических групп (ассоциаций анионов) структурно близки к кристаллу, а внешние слои лишены строгой симметрии.

По принципу преобладающего типа связи с кислородом все катионы в расплавах можно отнести к двум большим группам:

1) с гетерополярной связью — щелочные и щелочноземельные металлы;

2) с ковалентной связью —  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и др.

Заряд центрального иона комплекса зависит от силы поля окружающих комплекс ионов. В соединениях  $\text{Me}_2\text{SiO}_4$  заряд кремния убывает в ряду  $\text{Fe} \geq \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Ba}$ , причем в  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  заряд равен примерно 1,2, а в  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  примерно 0,6.

Заряд кислорода во всех силикатах практически не меняется и равен единице. Своими свободными связями кислород комплексов связан с присутствующими в расплаве ионами-модификаторами, причем ионный характер этих связей определяет высокую подвижность модификаторов. Подвижность ионов, занимающих промежуточное положение ( $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ), зависит от их координации. Скорость процессов, происходящих в расплаве, должна в первую очередь определяться подвижностью ионов-модификаторов.

Степень комплексообразования в расплаве зависит от величины атомарного отношения  $\text{O}:\text{Si}$ . В расплаве кремнезема это отношение равно двум, которое при введении в расплав оксидов металлов увеличивается, а «мостиковые» связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  частично заменяются «немостиковыми» связями  $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ ; при этом крупные пространственные комплексы начинают дробиться. Образующиеся кремнекислородные комплексы напоминают подобные группировки в решетках кристаллических силикатов, имеющих то же значение отношения

O:Si; это могут быть слои, ленты, цепочки, кольца или отдельные тетраэдры.

При данном значении отношения O:Si способность расплава к комплексообразованию зависит от энергии связи Me—O и силы поля катиона. При малом значении энергии взаимодействия катиона металла с ионами кислорода последние переходят к комплексам, которые начинают дробиться.

Щелочные катионы дробят комплексы в большей степени, чем щелочноземельные. При наличии в расплаве ионов  $Al^{3+}$  в количестве, обеспечивающем соотношение  $Me_2O:Al_2O_3 \leq 1$ , образуются тетраэдры  $[AlO_4]^{5-}$ , встраивающиеся в анионные комплексы; поэтому присутствие  $Me_2O$  не приводит к дроблению комплексов.

Размер анионных комплексов зависит также от температуры, с повышением которой происходит их дробление, а с понижением — укрупнение. Каждой температуре соответствует равновесная структура расплава. Для ее образования необходимо определенное время.

В бинарных системах кремнезема с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов чаще всего конгруэнтно плавятся лишь  $Me_2SiO_4$ ,  $MeSiO_3$ ,  $MeSi_2O_5$ ,  $MeSi_4O_9$  и соответствующие соединения однозарядных металлов. При полиионном характере силикатных расплавов удобно, по мнению О. А. Есина, принять за меру устойчивости соединения его концентрацию. Дело в том, что орто- и диортосиликаты представлены только одним видом анионов —  $SiO_4^{4-}$  и  $Si_2O_7^{6-}$ , а остальные соединения многочисленными структурами, ионные доли которых необходимо суммировать. О. А. Есиным установлено, что концентрации устойчивых силикатов снижаются по мере увеличения содержания  $SiO_2$ .

Анионы  $SiO_4^{4-}$  при наименьшем размере имеют наибольший удельный заряд (на атом кремния). Это обеспечивает высокий потенциал этих комплексов и прочность связей в различных соединениях. Так, ортосиликаты щелочноземельных металлов имеют более высокие температуры плавления и характеризуются более четко выраженными максимумами на диаграмме плавления, чем соответствующие метасиликаты.

Поскольку химический состав силикатных расплавов во многом определяет их структурные особенности и свойства, представляется целесообразным выделение следующих типов расплавов:

- 1) кислые, содержащие  $SiO_2$  в количестве, большем, чем для трисиликата;
- 2) средние, содержание  $SiO_2$  в которых изменяется от мета- до трисиликата;
- 3) основные содержат  $SiO_2$  не более, чем в метасиликате (металлургические шлаки).

В геохимической литературе выделяются также ультраосновные расплавы, имеющие степень полимеризации  $R \approx 4$  (отношение числа атомов кислорода к числу атомов, образующих сетки).

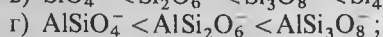
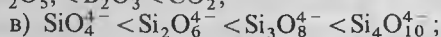
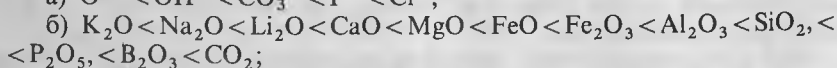
Кислотность расплава в первую очередь зависит от формы, в которой присутствует кремнекислота (фторсиликатные расплавы

кислее, чем кремнекислородные). Следует различать кислотность и кремнекислотность. Кислотность зависит от содержания не только  $\text{SiO}_2$ , но и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и других кислотных оксидов.

Кисотно-основное взаимодействие компонентов в расплаве определяет режим кислотности—щелочности и в отличие от кремнекислотности—основности зависит от режима вполне подвижных компонентов (K, Na, F и др.) [19]. Изменение кислотности—щелочности отражается в закономерном изменении минеральных парагенезисов, эвтектических составов, последовательности кристаллизации минералов и их составе. В зависимости от режима кислотности—щелочности и активности анионов в расплавах намечается определенная эволюция состава комплексных соединений. В расплавах, бедных фтором, сначала образуются оксидные формы; по мере обогащения фтором—оксифторкомплексы, затем фторкомплексы и гидроксифторкомплексы. С возрастанием в системе отношения F:O коэффициент активности  $\text{SiO}_2$  увеличивается почти пропорционально, отражаясь на заметном расширении полей кристаллизации  $\text{SiO}_2$  в этих системах. Введение фтора в силикатный расплав вызывает увеличение коэффициента активности более полимеризованных «кислотных» фаз [19].

Под влиянием условий среды отдельные компоненты могут усилить присущие им кислотные свойства как за счет полимеризации (изополикислоты), так и путем образования комплексных ионов (гетерополикислоты). Это происходит, например, за счет реакций типа  $\text{SiO}_3^{2-} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{SiO}_4^{4-}$ , не меняющих валового химического состава расплава. Согласно А. М. Виленскому, понижение температуры обычно повышает кислотность расплава, что, в свою очередь, вызывает повышение степени ионизации оснований и снижает концентрацию и активность ионизированной части оснований.

В первом приближении намечаются следующие ряды возрастающей кислотности для некоторых компонентов (по А. М. Виленскому):



д) форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) < нефелин ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) < волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ) < фаялит ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) < диопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) < энстатит ( $\text{MgSiO}_3$ ) < геденбергит ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ) < лейцит ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) < анортит ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) < эгирин ( $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ) < ортоклаз ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) < альбит ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) < кварц ( $\text{SiO}_2$ ).

Щелочность и кремнекислотность являются относительно независимыми переменными, хотя под влиянием одного или другого фактора отмечается качественное различие в продуктах кристаллизации расплава. Например, изменение щелочности в условиях постоянной кремнекислотности влияет на железистость минералов переменного состава. Повышение концентрации щелочей в среде

обычно благоприятствует образованию парагенезиса с их поглощением. При повышении кремнекислотности при постоянной щелочности происходит как качественное, так и количественное изменение парагенезисов.

Основность (щелочность) силикатных расплавов определяется концентрацией кислорода, который реально присутствует в обогащенных основаниями силикатных расплавах.

В. В. Щербина выделяет три уровня основности важнейших катионов:

1) щелочные металлы и кальций; щелочи не образуют простых силикатов;

2) магний, железо, марганец образуют мета- и ортосиликаты;

3) амфотерные элементы: алюминий, железо ( $Fe^{3+}$ ), титан, цирконий, проявляющие катионные свойства в силикатных расплавах (бедных основаниями) и свойства анионов в щелочной среде; чувствительны к относительному содержанию щелочей в расплаве, образуя с ними алюмосиликаты, титаносиликаты, цирконосиликаты.

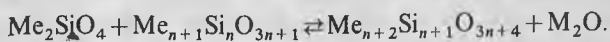
В процессах эволюции силикатных расплавов можно выделить два типа полимеризации:

1) химическая радикальная полимеризация, представляющая собой последовательное изменение типа и размеров  $Si-O$  радикалов;

2) термическая полимеризация, определяющаяся увеличением размеров однотипных радикалов путем присоединения к ним мономерных групп (вязкость, подвижность анионных групп).

Разделить эти два процесса не представляется возможным при понижении температуры.

Для определения последовательности кристаллизации минералов из многокомпонентного силикатного расплава при понижении температуры и изменении его состава необходимо знать концентрацию каждого типа  $Si-O$  радикала и зависимость ее от состава расплава. Для ультраосновных расплавов термодинамический метод расчета распределения полиморфных форм предложен К. Р. Мэссоном. В основе расчета лежит принцип независимости константы равновесия реакции от величины  $n$ :



Принцип независимости является решающим для термодинамического анализа последовательности кристаллизации минералов из многокомпонентного расплава. Этот принцип позволяет считать такой расплав раствором полимеризованных сложных анионов и неполимеризованных катионов, использовать следующее понятие произведения растворимости минералов в силикатном расплаве:

$$P_{M_iSi_nO_m} = [M_i^{n+}] \cdot [(Si_nO_m)^{x-}],$$

которое аналогично произведению растворимости в водных растворах и является функцией температуры и давления. С помощью

этой величины хорошо объясняется возможное влияние катионов и полимерных форм на температуру начала кристаллизации фаз с определенным радикалом. В системах с переменной концентрацией  $\text{SiO}_2$  (например,  $\text{MgO}—\text{SiO}_2$ ) даже в случае идеальности расплава расчет осложняется из-за необходимости учитывать изменение концентраций анионных полимерных форм в зависимости от мольной доли  $\text{SiO}_2$ .

При кристаллизации ультраосновных расплавов остаточный расплав постоянно сохраняет степень полимеризации, отвечающую условиям кристаллизации ортосиликатов. Этим объясняется весьма незначительная дифференциация ультраосновных расплавов. По мере снижения температуры основных расплавов, соответствующих составу базальта, в первую очередь выделяются ортосиликаты, затем ромбические и моноклинные пироксены.

В области кристаллизации ортосиликатов в системах  $\text{MeO}—\text{SiO}_2$  растворителем является кислотный компонент, концентрация которого растет по мере кристаллизации ортосиликатов. Поэтому растворимость ортосиликатов в нем будет величиной, обратной основности катиона, которая определяется энергией его связи с кислородом и уменьшается в направлении от кальция к железу. Для любого значения концентрации  $\text{SiO}_2$  ( $N$ , моляр. доли) в пределах  $0 < N < 0,5$

$$PR_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} > PR_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} > PR_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}.$$

Произведения растворимости форстерита и фаялита близки, но при равных молярных долях  $\text{MeO}$  и  $\text{SiO}_2$ , концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  будет заметно ниже, чем ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , благодаря существованию в расплаве в относительно больших количествах свободной  $\text{FeO}$ . Поэтому первоначально в оливинах должна преобладать форстеритовая составляющая. По мере смещения равновесия в сторону высших полимерных форм при увеличении молярной доли  $\text{SiO}_2$  количество  $\text{FeO}$  в расплаве будет уменьшаться, а оливины будут обогащаться фаялитом.

Система расплав—твердые фазы в процессе дифференциации реагирует на смещение равновесия между полимерными группировками. Если, например, оливин попадает в расплав, равновесный с пироксеном, между ними возникают реакционные взаимоотношения, восстанавливающие равновесие между анионными полимерными группировками расплава и твердой фазой.

Процесс дифференциации базальтового расплава направлен в сторону увеличения степени полимеризации остаточной жидкой фазы.

Кристаллизация кварца и полевых шпатов из кислых (гранитных) расплавов не смещает равновесия полимерных форм. Поэтому гранитные расплавы с позиций химической полимеризации не способны к самопроизвольной дифференциации и являются конечными продуктами эволюции природных магм.

Отсутствие данных по распределению полимерных форм в кислых расплавах, а также данных по величинам активностей катионов

в них не дает пока возможности провести количественный анализ последовательности кристаллизации минералов.

Такие катионы, как:  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$  с Si-O- и Al-Si-O<sub>3</sub> каркасами силикатного расплава связаны слабо. Они образуют микрогетерогенные участки с пониженным содержанием катионов — стеклообразователей. Высокая энергия разрыва химических связей всех редких элементов со фтором с учетом структуры силикатных расплавов, по мнению Я. А. Косалса, свидетельствует о преимущественном нахождении в расплавах этих элементов в виде галогенидных соединений.

Поведение редких элементов при кристаллизации и дифференциации, и их соотношения с главными элементами в значительной степени определяются энергетическими свойствами, подчиняясь правилу кислотно-основного взаимодействия. Так, элементы: Cs, Rb, Li, Ba и Sr обладают хорошей растворимостью и незначительной активностью в кислых расплавах, изоморфно рассеиваются в породообразующих минералах и накапливаются в поздних дифференциатах [8].

Более электроотрицательные элементы (TR, Ti и Zr), обладающие меньшей растворимостью в кислых расплавах, уже в начальные этапы кристаллизации образуют свои собственные минералы (циркон, сфен и др.).

В конечных стадиях кристаллизации щелочных расплавов накапливаются TR, Ti, Zr, Nb и Ta, что обусловлено увеличением растворимости соединений этих элементов в щелочных расплавах. Это препятствует образованию их собственных минералов, способствует рассеянию в решетках породообразующих минералов, образованию минералов в поздних дифференциатах.

Ликвацию в силикатных системах с Mo и W Я. А. Косалс объясняет различиями в электронной структуре и зарядах между  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ . Поскольку W и Mo прочно связаны с кислородом и поэтому ослабляют связь с ним кремния, они являются деполимеризаторами кремнекислородного каркаса расплава, образующими субтактические группировки  $\text{Me}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Me}_2\text{WO}_4$ , растворенные в сосуществующей с расплавом флюидной фазе.

Свойства силикатных расплавов зависят от их химического состава и особенностей строения. Относительно простые свойства (плотность, показатель преломления, коэффициент термического расширения и др.) при перемене химического состава изменяются в узких пределах. Более сложные свойства (вязкость, диффузия, электрическая проводимость и другие) при изменении химического состава могут меняться на несколько порядков. Они экспоненциально зависят от температуры; расчет этих свойств возможен лишь в узкоограниченных областях составов.

Вязкость расплавов силикатов тесно связана с их строением: чем сложнее анионные комплексы, тем выше вязкость расплава при одной и той же температуре (табл. 1).

## Вязкость расплавов силикатов

Материал	Отношение O:Si	Вязкость при 1400° С, Па·с
Кварц	2	10 <sup>9,6</sup>
Полевой шпат	2,7	10 <sup>5</sup>
Диопсид	3	50
Базальт	~3	8
Доменный шлак	3,7	0,5

Для расплавов со сложными ионными комплексами (каркасами) зависимость логарифма вязкости от температуры представляет плавную кривую, свидетельствующую об отсутствии кристаллизации.

В области высоких температур, когда степень ассоциации в расплаве наименьшая и остается постоянной при изменении температуры, зависимость коэффициента вязкости от температуры описывается уравнением Френкеля

$$\eta = Ae \frac{U_{\eta}}{RT},$$

где  $A$  — константа, зависящая от природы расплава;  $U_{\eta}$  — энергия активации вязкого течения;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Для интервала температур, при которых в расплаве происходит увеличение степени ассоциации, уравнение Френкеля неприменимо, так как  $U_{\eta}$  становится иным при изменении температуры.

Добавление в расплав сильных оснований способствует деполимеризации. Катионы легко отдают свой кислород, способствуя увеличению числа группировок атомов.

Катионы-модификаторы не всегда способны вызывать деполимеризацию расплава. Например, натрий в соединении  $\text{NaCl}$ , как деполимеризатор, себя не проявляет, а в соединениях  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  вызывает интенсивную деполимеризацию каркасных силикатов. Последнее Я. А. Косалс объясняет соотношением между энергией связи катиона с анионом, с которым он вводится в систему, и анионными радикалами силикатных расплавов. Хлор же, как это установлено экспериментально, наоборот, способен извлекать натрий из силикатных расплавов.

Особенно эффективны первые небольшие добавки фторидов в расплав, что существенно снижает его вязкость. Поскольку фтор ассоциирует с катионами-модификаторами, фториды в расплаве образуют ионные прослойки между крупными кремнекислородными анионами, которые могут перемещаться по этим прослойкам не разрушаясь. Таким образом изменяется механизм вязкого течения при сохранении степени полимеризации анионов [19].

Преимущественная связь фтора с катионами повышенной основности наиболее ярко проявляется в ликвационных процессах, которые широко развиты во фторидно-силикатных расплавах.

Наличие в расплаве кристаллической фазы увеличивает его вязкость в соответствии с уравнением А. Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi),$$

где  $\eta_0$  — вязкость расплава без взвешенных частиц,  $\phi$  — объемная доля взвешенных частиц.

Поверхностное натяжение играет важную роль при кристаллизации силикатных расплавов. От его величины зависит процесс образования кристаллических зародышей, возникновение и удаление газовых пузырьков из расплава, образование включений в кристаллах.

По влиянию на поверхностное натяжение расплавов А. А. Аппен подразделяет оксиды на три группы:

1) поверхностно-неактивные оксиды — кремния, титана, циркония, алюминия, магния, кальция, лития и натрия — образуют с кремнеземом расплавы, поверхностное натяжение которых мало отклоняется от аддитивной зависимости;

2) оксиды промежуточного характера — мышьяка, бора, свинца и калия — отличаются хорошей растворимостью в щелочно-силикатных расплавах. Все они монотонно понижают поверхностное натяжение;

3) поверхностно-активные оксиды — хрома, ванадия — малорастворимы в силикатных расплавах, однако при незначительных концентрациях (1—4%) существенно снижают поверхностное натяжение.

Обычно при нагревании происходит медленное снижение поверхностного натяжения расплавленных силикатов.

Высококремнеземистые расплавы с высокой вязкостью плохо растекаются по металлическим поверхностям и характеризуются большими значениями краевого угла смачивания.

Смачивание металлов расплавами щелочных силикатов улучшается при замене в ряду  $K_2O < Na_2O < Li_2O$  и при добавлении щелочно-земельных металлов в ряду  $MgO < CaO < SrO < BaO$  (А. А. Аппен). При равном содержании щелочей добавки  $PbO$ ,  $F^-$ ,  $B_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $MnO$  уменьшают краевой угол смачивания керамических поверхностей.

Важные закономерности смачивания были установлены К. П. Азаровым:

1) смачивание улучшается с ростом электроотрицательности катионов твердой фазы;

2) кислые оксиды смачиваются значительно лучше, чем основные;

3) с увеличением ионных радиусов и уменьшением электроотрицательности щелочей, добавленных к расплаву, ухудшается смачивание кислых и улучшается смачивание основных фаз; для щелочно-земельных катионов зависимость обратная;

4) с увеличением радиуса добавляемых анионов улучшается смачивание кислых твердых фаз и ухудшается смачивание основных фаз;

5) повышение электроотрицательности аниона, входящего в состав добавки, ухудшает смачивание кислых твердых фаз и улучшает смачивание основных фаз.

На смачивающую способность силикатных расплавов определенное влияние оказывает газовая атмосфера. С повышением температуры растекание увеличивается, что связано с уменьшением вязкости.

Электропроводность силикатных расплавов определяется подвижностью катионов-модификаторов с малым зарядом и большим ионным радиусом. По увеличению подвижности эти катионы располагаются в следующем порядке:  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Fe^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Fe^{3+}$ .

Электропроводность «сухого» расплава  $SiO_2$  низка и составляет при  $1700^\circ C$  около  $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [19].

## АТМОСФЕРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Газы, составляющие атмосферу кристаллизации, имеют различное происхождение. Кроме специальных защитных атмосфер, они могут выделяться в процессе прокаливания шихты, при разложении расплава, в процессах кристаллизации, а также из футеровочных и конструктивных материалов.

Роль атмосферы кристаллизации может быть пассивной или активной. Кроме взаимодействия с материалом контейнера и конструкцией печи, газы растворяются в силикатных расплавах и обуславливают ряд важных физико-химических свойств расплава и явлений при кристаллизации, например:

а) формируют окислительно-восстановительную обстановку, характеризующую формы нахождения в расплаве отдельных элементов;

б) ответственны за вынос кристаллообразующих компонентов из расплава;

в) способствуют изменению структуры расплава (диффузии элементов, изменению вязкости, расслаиванию и т. д.).

В числе растворенных газов в печи присутствуют составляющие газовой среды ( $O_2, H_2, N_2, Ar$ ) и их производные ( $HF, H_2O, CH_4, CO$  и др.). Растворенные газы сосредоточены преимущественно в разупорядоченной зоне расплава, образованной при расплавлении вследствие ослабления и разрыва связей основных компонентов с кремнекислородным каркасом. О растворимости газов в общем случае можно говорить лишь в качественном аспекте, опираясь на данные анализа газовых выделений. В порядке возрастания растворимости в силикатных расплавах газы могут быть расположены следующим образом [19]:  $(Ar, N_2, CO_2) < (NH_3, HCl) < H_2O < (SO_3, P_2O_5, HF)$ .

Концентрация в расплаве и, следовательно, условия отделения ряда летучих компонентов определяются окислительно-восстановительными условиями. Важная роль при этом принадлежит водороду, создающему сильный восстановительный потенциал как на поверхности, так и в объеме жидкой силикатной фазы. В оксидных расплавах концентрация растворенного водорода может достигать  $100 \text{ см}^3$  в  $100 \text{ г}$  расплава. Коэффициент диффузии водорода в расплаве на порядок выше, чем ионов железа, алюминия, кремния, причем

диффузия происходит путем перемещения протона от одного иона кислорода к другому [19]. По мнению А. И. Коваленко, водород может быть связан непосредственно с катионами, т. е. гидридными связями. Согласно проведенным этим автором исследованиям, азот почти в два раза лучше растворяется в шлаковых расплавах, чем водород. Образующиеся нитридные связи между азотом и непосредственно катионами прочнее гидридных.

Растворение водорода уменьшает кислотность расплава по сравнению с кислотностью расплава в воздушной среде; свободные ионы кислорода, связываясь с протонами, выносятся из расплава в виде паров воды. Полученные в водороде кристаллы силикатов почти не содержат изоморфных примесей железа и других переходных металлов, которые образуют самостоятельные фазы чистых металлов. Азот также снижает кислотность расплава, приводя к появлению катионов с более низким зарядом, непосредственно к которым могут присоединяться атомы из газовой фазы, образуя нитридные или гидридные связи.

Механизм влияния растворенных газов на физико-химические свойства оксидных расплавов связан с формой их существования в последних. Растворение азота вызывает увеличения вязкости по отношению к среде аргона, поскольку атомы азота связываются с катионами в расплаве, уменьшая их подвижность.

Растворение в силикатном расплаве водосодержащих газов ( $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ ) понижает поверхностное натяжение (по отношению к  $Ar$ ), а растворение  $N_2$  повышает его.

При изучении кристаллизации силикатных расплавов в присутствии растворенных газов М. П. Воларович и Л. И. Корчемкин установили, что водород облегчает спонтанную кристаллизацию вследствие уменьшения поверхностного натяжения, от которого зависит величина работы зародышеобразования.

При изучении явлений расслоения в расплавах систем  $MeO_2 - SiO_2$ ,  $Me_2O_3 - SiO_2$ ,  $MeO_3 - SiO_2$  К. И. Чепижный установил связь между газоделением из высокотемпературных расплавов и расслоением. Газы в определенных условиях способны формировать в силикатных расплавах полости (пузырьки). Газы остаются связанными в структурной сетке до тех пор, пока газовое давление не повысится настолько, чтобы газ мог нарушить структуру расплава и образовать новую поверхность. В результате взаимодействия газа с расплавом на месте пузырьков может сформироваться серия обособленных от матрицы жидких капель из примесей. В последующем кристаллизация капель может приводить к образованию сферолитов.

Ликвационные капли могут быть образованы путем обтекания газовым пузырьком более вязких участков расплава, обогащенных примесью. Наличие в ликвационных каплях газовых пузырей позволяет им находиться в расплаве во взвешенном состоянии. Дальнейшее расслоение в расплаве может идти гравитационным путем.

Количество растворенных газов в различных силикатных расплавах составляет по разным оценкам в среднем  $1 - 3 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^3$  расплава.

Если бы весь этот газ мог существовать в виде пузырьков, он дал бы при нормальных условиях 2—6 млн пузырьков диаметром 0,1 мм. Выделяющиеся из расплава газовые пузырьки участвуют не только в процессе кристаллизационной дифференциации, но и являются одним из распространенных дефектов в кристаллах, выращенных из вязких силикатных расплавов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Многие свойства реальных кристаллов зависят от степени совершенства их структур, которые практически всегда отличаются от идеальных правильно построенных кристаллохимических моделей. Поэтому в начальный период исследования, наряду с физико-химическим изучением состава и рентгеновской идентификацией кристаллических фаз, представляется важным изучение степени дефектности синтезированных кристаллов. Для этого используются различные методы кристаллологического анализа (табл. 2) [23].

Таблица 2

### Методы кристаллологического анализа

Предмет исследований	Экспериментальные методы
Химический состав главных компонентов, отклонение от стехиометрии Химический состав примесей	Физико-химические методы анализа Эмиссионная спектроскопия, активационный анализ, колориметрия и др. Электронный микрозондовый анализ и др.
Гомогенность распределения главных и второстепенных компонентов Габитус, спайность, двойникование, оптические свойства	Оптическая гониометрия, микроскопия и др.
Размер и масса кристаллов, размер бездефектных участков, плотность Рентгеновская идентификация	Массовый анализ, микроскопия и др.
Точное определение параметров решетки	Рентгеновский дифрактометр, метод рентгеновской съемки порошков Автоматический монокристалльный дифрактометр, метод рентгеновской съемки порошков
Определение степени дезориентации низкоугловых границ блоков Количество и распределение включений, трещин, двойников, напряжений	Рентгеновская типография, метод Лауэ Микроскопия, ультрамикроскопия, рентгеновская топография и др.
Плотность и распределение дислокаций	Травление, рентгеновская топография

При пирогеинном синтезе кристаллов силикатов могут возникать все основные типы дефектов: трехмерные (трещины, включения, напряжения и т. д.), двумерные и одномерные (дислокации и дефекты упаковки) и точечные (вакансии, дефекты внедрения и замещения). Все они могут иметь различное происхождение. Наиболее распространены ростовые дефекты, природа которых носит общий характер; их три типа: инородные включения, неравномерное распределение

примесей, остаточные напряжения. Возникновение этих дефектов связано со структурой и формой фазовой границы и процессами тепло- и массопереноса [16].

Макроскопические включения образуются в кристаллах путем захвата инородных частиц фронтом роста либо при выпадении избыточных компонентов и примесей в твердой фазе при охлаждении или отжиге кристаллов.

Происхождение этих включений можно определить, оценивая их размер и характер распределения в кристалле. Инородные включения, захваченные фронтом кристаллизации, обычно распределены неравномерно, с чередованием чистых и обогащенных включениями слоев кристалла. Включения термического происхождения, более мелкие по размеру, распределены статистически равномерно.

Источниками инородных включений, захваченных во время роста, являются: посторонние примеси в исходном веществе, материал контейнера, атмосфера кристаллизации, различные реакции взаимодействия и др. В оптически прозрачных кристаллах они обнаруживаются по рассеянию света; в оптически непрозрачных кристаллах — методами травления и электронной микроскопии срезов.

При диагностике дефектов, связанных с примесью, необходимо руководствоваться ролью примесей: присутствием в кристалле нежелательной примеси или преднамеренным легированием кристалла примесью-активатором.

Для изучения распределения и состава примесей используют различные методы. Чаще всего это метод химического анализа. В зависимости от вида примеси, ее содержания и размеров и массы исследуемого образца выбирают метод анализа с соответствующими чувствительностью и точностью (табл. 3).

Примесная полосчатость, представляющая периодическое чередование чистых слоев кристалла со слоями, обогащенными примесями, выявляется при наблюдении плоскопараллельных образцов, вырезанных из кристаллов параллельно направлению роста, в поляризованном свете, а также методами травления и декорирования.

Присутствие одной или нескольких граней на округлом фронте роста приводит к резко неоднородному распределению примеси по сечению кристалла. Различно легированные части кристалла отражают расположение и размер граней на фронте роста. Это можно наблюдать на просвет по теневым картинам кристаллов, прозрачных в видимой и инфракрасной областях. Для непрозрачных кристаллов используются методы травления, радиационно-химического анализа и др.

Существование гранных и округлых форм роста вызывает искажение однородности монокристаллов из-за устойчивых полей напряжений, которые не снимаются даже в условиях длительного высокотемпературного отжига.

Секториальное распределение примеси связано с возникновением гранных форм роста и объясняется анизотропией коэффициентов захвата примеси при росте разных граней кристалла.

Таблица 3

## Характеристика методов определения химического состава вещества [23]

Метод	Чувствительность, %	Точность, %	Анализируемые элементы	Разрушение образца	Стандарты*	Минимальная масса пробы, мг	Необходимость взвешивания
Колориметрия	$10^{-6}$ — $10^{-2}$	0,1—10	Большинство	+	A	10	+
Титрование	$10^{-3}$ — $10^{-1}$	0,01—1,0	Многие	+	B	10	+
Гравиметрия	$10^{-1}$ —10	0,01—1,0	То же	+	B	10	+
Кулонометрия		$(1-5) \cdot 10^{-3}$	Большинство	+	B	10	+
Полярография	$10^{-6}$ — $10^{-2}$	0,1—10	То же	+	A	10	+
Оптическая эмиссионная спектроскопия	$10^{-6}$ — $10^{-2}$	1—10	»	+	B	10	+
Атомная абсорбция	$10^{-6}$ — $10^{-2}$	1—10	»	+	A	10	+
Рентгеновская флуоресценция	$10^{-3}$ — $10^{-2}$	0,1—2	Атомный номер > 5—11	—	B	100	—
Электронное микрозондирование	$10^{-1}$ —1	0,5—5	Все	—	B	$10^{-3}$	—
Масс-спектрометрия	$10^{-6}$ — $10^{-4}$	> 5	Многие	+	A, B	10	+
Нейтронно-активационный анализ	$10^{-7}$ — $10^{-5}$	2—10	То же	—	B(B)	10	+
Радиоактивный анализ	$10^{-7}$ — $10^{-5}$	~ 1		—	B(B)	10	—

\* A—необходимы стандартные растворы; B—необходимы стандартные образцы или промежуточные стандарты; B—стандарты не нужны.

Напряжения в кристаллах выявляют с помощью оптической и рентгеновской дефектоскопии, а также путем точного рентгеновского измерения параметров решетки. Различают остаточные напряжения первого рода, вызванные нелинейностью температурного поля, и остаточные напряжения второго рода, обусловленные дефектами реальной структуры: скоплениями точечных дефектов, дислокациями, границами блоков, примесями, инородными включениями [16].

При увеличении скорости выращивания остаточные напряжения возрастают, и при некотором критическом значении градиента температуры кристалл разрушается. Снижение внутренних напряжений связано с ликвидацией источников их образования — дефектов реальной структуры.

Дислокации выявляются методами рентгеновской и оптической дефектоскопии, а также методами избирательного травления. Они могут наследоваться от затравочного кристалла, возникать непосредственно на фронте кристаллизации и в уже выросшем слое кристалла при его охлаждении. Плотность дислокаций зависит от содержания посторонних примесей в кристалле.

Установлено [16], что монокристаллы в действительности не вполне однородны и состоят из частей, в которых отдельные микроскопические блоки, хотя и незначительно, но все же отклонены от средних кристаллографических направлений, свойственных монокристаллу в целом.

Макроскопические блоки могут возникать как в процессе кристаллизации, так и в результате температурных, механических и других воздействий. Выявление границ блоков, составленных дислокациями, осуществляется теми же методами, что и выявление отдельных дислокаций.

Блоки ростового характера образуются при скоплении инородных примесей на фронте кристаллизации. Увеличение концентрации этих примесей приводит к уменьшению размеров блоков и возрастанию плотности дислокаций вблизи границы блоков.

Для изучения структуры и свойств поликристаллов и ситаллов широко применяются рентгенографические, электронно-микроскопические и другие современные методы анализа. Просвечивающая электронная микроскопия, основанная на дифракции электронов, при исследовании ситаллов позволяет с большой точностью идентифицировать в микроструктуре отдельные кристаллы размером не менее 1 мкм.

Свойства кристаллических фаз тесно связаны с наличием в них как термодинамически равновесных, так и неравновесных дефектов, что зависит от предшествующей тепловой обработки, определяющей существование термодинамически равновесных дефектов.

При обратимых нарушениях структуры кристаллов структурно-зависимые свойства способны восстанавливаться. Различные свойства кристаллов по-разному связаны с дефектностью структуры: одни свойства не зависят от предварительной обработки кристалла, другие — существенно связаны с ней. На принципе зависимости свойств

кристаллов от наличия в них различного рода дефектов основана классификация этих свойств:

1) дефектно-нечувствительные (температура плавления, плотность, показатели преломления и т. д.);

1) дефектно-получувствительные (теплоёмкость, диэлектрические свойства, магнитная проницаемость);

1) дефектно-чувствительные (прочность, цвет, электропроводность, диффузия и т. д.).

Зависимость свойств веществ от их кристаллического строения широко используется современной техникой для получения материалов с предварительно заданными свойствами. Эти материалы получают, тщательно регулируя дефекты кристаллической решетки.

---

## ГЛАВА 2

### МЕТОДЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ

---

#### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ПАРОВОЙ (ГАЗОВОЙ) ФАЗЫ

Общим для многочисленных методов кристаллизации из паровой (газовой) фазы является перенос («транспорт») материала из зоны источника через паровую фазу в зону кристаллизации, где вещество осаждается.

Кристаллизация из паровой фазы широко применяется для выращивания как массивных кристаллов, так и эпитаксиальных пленок, нитевидных и пластинчатых кристаллов. В зависимости от материала, который надо получить, выбирают конкретный метод выращивания. Например, кристаллизация в запаянной ампуле применяется преимущественно для получения массивных кристаллов, а катодное распыление — пленок. Методы химического осаждения в газовом потоке применимы как для выращивания пленок, так и массивных или нитевидных кристаллов [16].

Достоинствами методов выращивания из паровой фазы являются универсальность, высокая чистота, однородность состава и совершенство структуры получаемых кристаллов. Универсальность состоит в том, что практически для любого вещества могут быть подобраны такие процессы, которые обеспечивали бы рост монокристалла [16]. Недостатком таких методов с точки зрения их экономичности, является малая скорость процесса, обусловленная недостаточностью концентрации вещества в среде.

По классификации Е. И. Гиваргизова различаются две главные группы методов кристаллизации из паровой фазы в зависимости от того, основаны ли они на чисто физической конденсации или предполагают участие химической реакции, продуктом которой яв-

ляется кристаллизуемое вещество. Способ доставки вещества к растущей поверхности может служить основой для более подробной классификации методик выращивания.

## Методы, использующие физическую конденсацию

Общее для этой группы методов состоит в том, что вещество поступает к растущему кристаллу в виде собственного пара, состоящего из атомов и молекул, а также их ассоциаций. В зависимости от способа доставки вещества в зону кристаллизации различают четыре основных метода, использующих физическую конденсацию [16]: молекулярных пучков в вакууме, катодного распыления, объемной паровой фазы в замкнутой системе и кристаллизации в потоке инертного газа. Характерные схемы этих методов изображены на рис. 1. Общая взаимосвязь методов, включая их варианты, показана на рис. 2.

*Метод молекулярных пучков* включает высокотемпературный нагрев компактного источника вещества в вакууме; при этом происходит испарение в виде атомов или молекул, распространяющихся по законам геометрической оптики и конденсирующихся на подложке (см. рис. 1, а). Температура источника выбирается в зависимости от требуемой плотности пучка; для силикатов она должна быть значительно выше точки плавления. Испаряемое вещество помещают в контейнер (тигель, лодочку, корзиночку) из тугоплавкого, химически инертного материала. Способы нагрева источника могут быть разнообразными; наиболее совершенным считается электронно-лучевой [16], так как он позволяет получить высокую локальную температуру. Испаритель и подложку помещают в камеру с холодными стенками, в которой обеспечивают по возможности более высокий вакуум, обычно не выше 1 МПа.

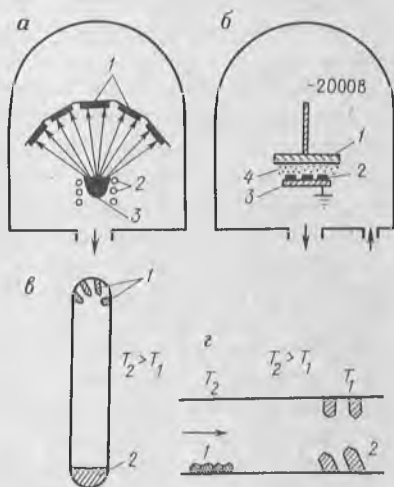


Рис. 1. Схемы основных методов кристаллизации из пара, использующих физическую конденсацию [16]: а — метод молекулярных пучков в вакууме: 1 — подложки; 2 — нагреватель; 3 — испаряемое вещество. Стрелкой обозначена откачка сосуда; б — катодное распыление: 1 — катод; 2 — подложка; 3 — анод; 4 — плазма  $Ag^+$ . Стрелками показаны напуск газа и откачка; в — объемная паровая фаза в замкнутой системе: 1 — растущие кристаллы; 2 — источник; г — кристаллизация в потоке инертного газа (показан стрелкой): 1 — источник; 2 — растущие кристаллы

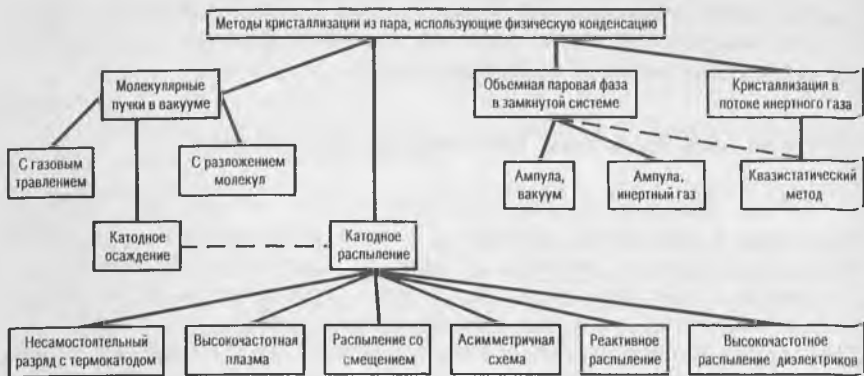


Рис. 2. Классификация методов, использующих физическую конденсацию [16]

Метод молекулярных пучков позволяет локализовать кристаллизацию на отдельных участках, если поместить на пути пучка экран с отверстиями. В этом принципиальное отличие этого метода от остальных. Другое важное достоинство метода — возможность точного регулирования плотности пучка, т. е. управление скоростью роста кристалла.

Метод молекулярных пучков используется преимущественно для получения тонких пленок. Для выращивания силикатов этот метод практически не разработан. Он существенно усложняется при кристаллизации соединений, компоненты которых обладают резко различными упругостями пара. Обычно используют раздельное испарение компонентов из различных источников либо дискретное («взрывное») испарение, когда соединение испаряют малыми дозами [16].

Возможны комбинации метода молекулярных пучков с химическими методами осаждения. Например, на нагретую подложку направляют поток разлагаемого соединения, а не самого кристаллизующего вещества.

*Катодное распыление* наиболее разработано в диодном варианте с использованием тлеющего разряда и применяется для осаждения пленок [16]. Между пластинами катода и анода, на котором расположены подложки, зажигают разряд (см. рис. 1, б). В среде инертного газа при давлениях 0,1—10 Па и расстояниях катод—анод от 2 до 4 см разряд загорается при разности потенциалов 0,5—5 кВ. Ударяющиеся о катод ионы выбивают из него атомы путем передачи импульса. Энергия атомов обычно значительно выше, чем у термически испаряемых в методе молекулярных пучков, поэтому их коэффициент конденсации близок к единице. Оптимальные давления составляют 3—9 Па, при этом скорость осаждения может достигать приблизительно 100 нм/мин [16]. Важнейшее достоинство катодного распыления состоит в том, что источником материала здесь служит ненагреваемое твердое тело, следовательно, практически исключается взаимодействие его с контейнерами.

С целью расширения круга распыляемых материалов разработано несколько вариантов метода катодного распыления.

В результате реакции между рабочим газом и распыляемым веществом получают пленки оксидов и других соединений. Такое «реактивное распыление» осуществляется либо посредством реакции на катоде с последующим переносом соединения на подложку, либо при реакции газа с растущей пленкой. В качестве рабочего газа обычно используют разбавленную смесь активного газа с инертным. Так, распыляя кремний в среде с кислородом, получают диоксид кремния. Силикатные слои, по-видимому, можно получить при реактивном распылении соответствующих силицидов или сплавов металла с кремнием в кислородсодержащей среде.

Учитывая, что при реактивном распылении скорости роста малы, прибегают к непосредственному распылению диэлектрических (силикатных) мишеней. Для того, чтобы нейтрализовать положительный заряд, скапливающийся на диэлектрическом катоде, пользуются высокочастотным распылением, когда диэлектрик подвергается попеременно то ионной, то электронной бомбардировке. Частота должна быть более 10 МГц. Скорости распыления здесь довольно высоки; например, при распылении  $\text{SiO}_2$  обычные скорости 100 нм/мин [16].

Диэлектрики (силикаты) можно распылять при использовании высокочастотного источника в магнетронном режиме, что, по данным К. Урбанека, существенно повышает скорость осаждения. В тело катода вводится магнит таким образом, что магнитные силовые линии проходят сквозь катод и над ним параллельно распыляемой поверхности. Благодаря такой конфигурации полей существенно удлиняется путь электронов и ионов в плазме—они движутся по геликоидальной траектории, как в магнетроне. Интенсивность разряда повышается примерно на два порядка.

Катодное распыление превосходит по универсальности метод молекулярных пучков, но и требует более сложного оборудования. В практическом приложении к силикатам известны работы по получению с помощью катодного распыления слоев диоксида кремния (К. Урбанек).

*Метод объемной паровой фазы* часто используется как модельный для изучения механизма и кинетики роста из паровой фазы. В методе запаянной ампулы загрузку исходного вещества располагают на более горячем участке ампулы. Благодаря температурной зависимости равновесного давления пара в ампуле устанавливается градиент концентраций, причем в более нагретой части концентрация оказывается выше. Вещество переносится к более холодному концу (зона кристаллизации), где пар оказывается перенасыщенным и благодаря этому может конденсироваться (см. рис. 1, в).

Ампула может быть вакуумирована либо заполнена газом, не взаимодействующим с кристаллизующимся веществом. При малом общем давлении ( $\sim 10$  Па) суммарная скорость роста кристаллов увеличивается пропорционально давлению паров. Кристалл при этом

3) химическая реакция обеспечивает стехиометрическое соотношение компонентов, образующих кристаллы.

Выделяются три большие группы методов кристаллизации с участием химических реакций [16]:

а) химического транспорта, когда кристаллизуемое вещество в твердом или жидком виде, взаимодействуя в зоне источника с другим веществом, превращается в газообразные соединения, которые переносятся в зону с иной температурой и, разлагаясь по обратной реакции, выделяют исходное вещество;

б) разложения соединений, когда в зону кристаллизации вводится летучее соединение, которое под действием газообразного восстановителя и (или) высокой температуры, а также любого иного воздействия разлагается с выделением кристаллизуемого вещества;

в) синтеза в паровой фазе, когда кристаллизуемое соединение образуется в результате реакции между газообразными компонентами непосредственно в зоне кристаллизации.

Резкой границы между группами провести нельзя, однако каждая обладает спецификой, отражающейся на конструктивном оформлении кристаллизационного процесса.

Наиболее общее деление сложного процесса кристаллизации включает две стадии: перенос вещества и процессы на растущей поверхности. Стадия переноса включает доставку реагирующих веществ к растущему кристаллу и удаление продуктов реакции в газовую фазу. К процессам на поверхности относятся адсорбция реагирующих веществ, их химическое взаимодействие на поверхности (т. е. собственно реакция) и десорбция продуктов реакции. Константа скорости реакции зависит от температуры по закону Аррениуса экспоненциально:

$$\beta \sim \exp(-E/RT),$$

где  $R$  — газовая постоянная. Величина энергии активации  $E$  для гетерогенных реакций, протекающих при температурах  $500\text{—}1000^\circ\text{C}$ , составляет около  $80$  кДж/моль. Это значит, что при повышении температуры, например, на  $100^\circ\text{C}$  скорость реакции возрастает в  $3\text{—}4$  раза [16]. С другой стороны, коэффициент диффузии в газовой фазе возрастает с температурой слабо, пропорционально скорости движения частиц, т. е.  $D \sim \sqrt{T}$ .

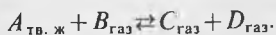
Поэтому при сравнительно низких температурах, как правило, процесс протекает в кинетическом режиме, а при повышении температуры наблюдается переход к диффузионному режиму. Для выделения выше трех групп методов соотношение кинетического и диффузионного режимов кристаллизации различно [16].

Общая скорость кристаллизации при химическом транспорте определяется диффузией паров из «горячей» в «холодную» зону, в которых, по представлению Г. Шефера, быстро устанавливаются равновесия. Температурные, газодинамические и прочие условия

эксперимента в запаянной ампуле таковы, что обычно реализуется диффузионный механизм.

В методах разложения соединений и синтеза в паровой фазе, реализуемых обычно в динамических системах, имеется гораздо больше возможностей изменения температуры, пересыщений, скорости потока. На переход от кинетического режима к диффузионному и обратно влияют все три основных параметра процесса — температура, концентрация, скорость потока, причем решающую роль играет температура. Чрезмерное повышение концентрации может перевести процесс из диффузионного режима в кинетический, поскольку реагирующие вещества адсорбируются растущей поверхностью и могут тормозить ступенчатый рост. При увеличении скорости потока неподвижный слой газа над подложкой утончается, в результате диффузионный режим может смениться кинетическим. Требованиям совершенства выращенных кристаллов удовлетворяет в большей степени рост в диффузионном режиме. Поэтому, для большинства веществ эпитаксиальные пленки высокого качества удается получать из паровой фазы лишь при температурах 0,75—0,90 от точки плавления вещества по шкале Кельвина [16].

*Химический транспорт* представляет совокупность процессов образования летучих соединений, переноса их и выделения кристаллов в зоне осаждения. Реакция химического транспорта в общем виде:



Вещество  $A$  реагирует с транспортирующим агентом  $B$  с образованием газообразных продуктов  $C$  и  $D$  (прямая реакция). При переносе  $C$  и  $D$  в зону с иной температурой происходит обратная реакция с выделением исходных веществ  $A$  и  $B$ , причем  $A$  выделяется в новом месте.

В качестве транспортирующих агентов обычно используют галогены, галогеноводороды, различные элементы и химические соединения [16]. Для переноса данного вещества могут быть использованы, в принципе, любые элементы и соединения, способные вступать в обратимую реакцию с ним, образуя летучие продукты.

Основные сведения о транспортном процессе можно получить, зная изменение термодинамического потенциала при реакции  $\Delta\Phi^0$  и теплоту реакции  $\Delta H$ , которые связаны между собой и с константой равновесия  $K_0$ , выраженной через парциальные давления порообразующих компонентов следующими соотношениями:

$$\Delta\Phi^0 = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\Delta\Phi^0 = -RT \ln K_0,$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии при реакции;  $T$  — температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Реакция является в достаточной степени обратимой при значениях  $K_0 \sim 1$ . Вещество переносится в сторону холодной зоны лишь в том

случае, когда  $\Delta H > 0$ , т. е. для эндотермической реакции; при  $\Delta H < 0$  осуществляется перенос в обратном направлении.

Величина  $\Delta H$  определяет температурную зависимость константы равновесия  $K_0$  и соответственно необходимый перепад температур  $\Delta T$  между зонами. Если  $\Delta H$  чрезмерно велика, то высокие пересыщения, вызывающие спонтанное зарождение, могут возникнуть уже при малых  $\Delta T$ . Если, с другой стороны,  $\Delta H$  слишком мала, то могут потребоваться высокие перепады  $\Delta T$ .

Значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для большинства веществ протабулированы. Поэтому, рассчитав  $\Delta F^\circ$ , можно практически для любого вещества подобрать подходящую транспортную реакцию [16]. Таким образом, метод выращивания кристаллов с помощью химического транспорта в достаточной мере универсален.

Типичным примером химического транспорта, используемого для выращивания кристаллов силикатов, является перекристаллизация шихты природного берилла, проведенная А. Я. Родионовым и Г. В. Букиным с использованием галогенидов. При спонтанном зарождении были выращены объемные кристаллы берилла толщиной 0,5—2,5 мм на затравках площадью 5 см<sup>2</sup>. Скорости роста граней кристаллов составили 0,1—0,15 мм/сут.

Используемые в методе химического транспорта кристаллизационные системы могут быть замкнутыми, проточными или квазизамкнутыми.

Замкнутая система в простейшем варианте представляет собой запаянную ампулу, в одном конце которой, в зоне источника, располагают переносимое вещество, в другом конце, в зоне кристаллизации, происходит его осаждение. В ампулу вводят некоторое количество транспортирующего агента и помещают ее в область температурного градиента. Замечательная особенность метода запаянной ампулы состоит в том, что даже небольших количеств транспортирующего агента достаточно для переноса практически неограниченной массы веществ: освобождающийся при кристаллизации агент диффундирует в зону источника, вновь реагирует с веществом, переносит его и т. д.; иными словами, процесс оказывается циклическим. Многократное использование одного и того же «переносчика» обеспечивает высокую чистоту выращенных кристаллов.

В ампуле можно создавать вакуум или заполнять ее газом, что позволяет до некоторой степени управлять массопереносом. Обычно используют трубчатые ампулы из кварцевого стекла; они позволяют выращивать вполне качественные кристаллы при температурах до ~1100° С. Для сверхвысокотемпературного (>2000° С) химического транспорта используют молибденовые ампулы. Для отбора зародышей при спонтанной кристаллизации важны колебания температуры с амплитудой около 10° С и периодом 5—20 мин, обеспечивающих смену периодов роста и растворения [16].

Проточная система при химическом транспорте аппаратурно оформляется так же, как при физической конденсации. Проточная

система более технологична, чем замкнутая, поскольку позволяет вмешиваться в процесс на разных его стадиях, вводить примеси и т. д.

Метод квазизамкнутой системы или «сэндвич-метод» сочетает в себе основные достоинства кристаллизации пленок в замкнутой и проточной системах. Сущность его заключается в следующем. Две плоские пластинки располагают параллельно друг другу на расстоянии, малом в сравнении с размерами пластин, и создают между ними перепад температур. Благодаря малости расстояния между пластинками интенсивность переноса гораздо больше, чем в ампулах. Чаще всего метод квазизамкнутой системы осуществляют в системе с небольшим потоком газа, что позволяет относительно легко управлять процессом кристаллизации [16].

*Методы разложения соединений* имеют отличительную особенность, заключающуюся в создании единственной высокотемпературной зоны, в которую поступает поток газовой смеси, содержащей разлагаемое соединение. В этой зоне протекает реакция и происходит выделение и осаждение вещества, а продукты реакции уносятся потоком.

Различают два основных метода: восстановление и термическое разложение (пиролиз) соединений.

Типичным восстановителем служит водород (он же газ-носитель); иногда используют оксид углерода СО или пары металлов, например, цинка. Типичные разлагаемые соединения — галогениды. Как правило, выбирают соединения, обладающие достаточной упругостью пара или комнатной температуре, чтобы исключить их конденсацию в газовых коммуникациях.

Для понимания механизма кристаллизации восстанавливаемого вещества существенную информацию дают зависимости скорости роста кристалла от температуры, концентрации разлагаемого соединения, скорости газового потока. На практике важно обеспечить высокую производительность процесса при достаточной однородности нарастающего слоя по толщине. С этой целью затравки-подложки устанавливают под углом 5—15° к потоку, увеличивают скорость потока и концентрацию разлагаемого соединения. Типичная скорость роста пленки в этом процессе (0,  $n$ — $n$ ) мкм/мин [16].

Методы термического разложения технологически проще методов восстановления и заключаются в разложении газообразного соединения при высокой температуре с осаждением твердой фазы на затравку.

*Методы химического синтеза* используют для получения кристаллов соединений, в том числе и силикатов. В высокотемпературной зоне приводят во взаимодействие пары двух, трех и более элементов или их соединений, причем реакция синтеза протекает, как правило, на поверхности кристалла-подложки. Когда хотя бы один из реагирующих компонентов нелетуч, используют двух-, трех- и многозонные печи, обычно с джоулевым нагревом.

Примером использования метода химического синтеза является кристаллизация берилла и фенакита, проведенная А. Я. Родионовым

в системе  $\text{BeO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ -галогенид. Эксперименты проведены в кварцевой ампуле, футерованной пирографитом, при температуре шихты  $1100^\circ\text{C}$ , перепаде температур между зонами растворения и кристаллизации  $5\text{—}120^\circ\text{C}$ , остаточном давлении в системе при комнатной температуре  $10^{-1}\text{—}10^{-3}$  Па и длительности  $1\text{—}2$  сут. При высокой температуре происходит образование летучих оксифторидных соединений Be, Al и Si, которые переносятся в зону кристаллизации и взаимодействуют между собой с образованием стабильных ассоциаций фаз. В этом процессе, следовательно, сочетаются реакция образования летучих соединений, транспорт и синтез. Регулируя парциальное давление исходных компонентов можно управлять процессом кристаллизации. Установлено, например, что переход от хризоберилл-муллитовой ассоциации к бериллсодержащей фазе требует уменьшения соотношения парциальных давлений оксидов алюминия и бериллия в газовой фазе зоны роста. Отсутствие берилла в области образования хризоберилл-фенакитовой ассоциации связано с недостаточно высоким парциальным давлением паров оксида кремния в системе.

Тетрафторид кремния один из наиболее реакционноспособных соединений кремния; он участвует в химическом синтезе силикатов. Источником  $\text{SiF}_4$  служат кремнефториды щелочных металлов, разлагающиеся при нагревании. Например, давление тетрафторида кремния при диссоциации кремнефторида натрия при температуре  $620^\circ\text{C}$  составляет около 100 кПа. Необходимо учитывать, что  $\text{SiF}_4$  восстанавливается раскаленным железом и платиной с образованием силицидов, а водород и углерод не взаимодействуют с  $\text{SiF}_4$ .

Следует отметить, что, хотя каждый из рассмотренных выше методов может быть использован для выращивания и массивных кристаллов, и пленок, существует определенная специализация, как и в методах, использующих физическую конденсацию: транспортные методы с ампулой и проточный метод — для получения массивных кристаллов, квазизамкнутый транспортный, а также методы разложения соединений — для получения пленок, методы синтеза — для того и другого.

### Кристаллизация из пара через слой жидкой фазы

Сущность механизма роста пар—жидкость—кристалл (ПЖК) по Е. И. Гиваргизову [16] заключается в осуществлении четырех последовательных стадий: 1) перенос вещества в газовой фазе; 2) конденсация и химическая реакция на границе пар—жидкость; 3) диффузия в жидкой фазе; 4) встраивание частиц в решетку растущего кристалла.

Механизм ПЖК наиболее полно реализуется в процессах выращивания нитевидных кристаллов, в том числе силикатов: муллита, волластонита, амфиболовых асбестов. Нитевидные кристаллы часто образуются при температурах на  $100\text{—}200^\circ\text{C}$  ниже температур роста

массивных кристаллов и пленок из газовой фазы. Резкое увеличение скоростей роста по механизму ПЖК в сравнении с ростом по механизму пар—кристалл обеспечивается сочетанием высокой скорости образования двумерных зародышей на границе жидкость—кристалл с повышенным коэффициентом конденсации на поверхности жидкости и малым диффузным сопротивлением в каплях микронных размеров. При кристаллизации по ПЖК-механизму имеет место послойный рост и, как показали эксперименты, дислокации в нитевидных кристаллах отсутствуют [16].

Нитевидный рост кристаллов по механизму ПЖК обеспечивает возможность изучения кинетики и механизмов роста благодаря тому, что условия на фронте кристаллизации длительное время сохраняются практически неизменными. Установлено [16], что скорость роста нитевидных кристаллов субмикронных размеров зависит от их диаметра и обращается в нуль при некотором критическом его значении, зависящем от пересыщения. Зависимость скорости роста кристаллов в направлении удлинения от пересыщения во многих случаях носит степенной характер.

Диаметр растущего по ПЖК-механизму кристалла определяется диаметром капли, что создает основу для управляемого выращивания нитевидных кристаллов. Частица жидкой фазы сама по себе способна обеспечить одномерный рост кристалла, в то время как другие факторы (дислокации, двойникование, примеси, механические напряжения и т. д.) играют второстепенную роль, т. е. могут способствовать одномерному росту лишь при совместном действии с жидкой фазой.

Этот метод, по-видимому, универсален, так как с его помощью могут быть выращены нитевидные кристаллы любого вещества. Р. С. Вагнер и В. К. Эллис сформулировали ряд требований к агенту-растворителю:

а) коэффициент распределения растворителя в растущем кристалле должен быть много меньше единицы, иначе он будет сильно расходоваться в процессе роста;

б) равновесное давление его пара над раствор-расплавом должно быть малым;

в) агент-растворитель не должен реагировать ни с одним из компонентов кристаллизационной среды, кроме растворяемого;

г) контактный угол жидкости с подложкой не должен быть малым (оптимально  $\sim 95\text{—}120^\circ$ ).

Для любого материала, очевидно, могут быть подобраны растворитель, удовлетворяющий этим условиям, и химическая реакция, обеспечивающая выделение материала в нужной области температур [16].

Эксперименты показывают, что во многих случаях пластинчатые кристаллы растут по механизму ПЖК. Существенно, что в зависимости от условий кристаллизации наблюдаются превращения нитевидных кристаллов в пластинчатые и наоборот. Например, нарушение стехиометрии, вызванное повышением температуры, вызывает пластинчатый рост.

В некоторых случаях и массивные кристаллы могут расти из пара при участии жидкой фазы. Например, из-за примесей на торцах ступеней, перемещающихся вдоль поверхности кристалла, образуется жидкая фаза в соответствии с фазовой диаграммой кристалл-примесь. На отдельных участках ступени жидкая фаза стягивается в капли, служащие местами предпочтительного присоединения атомов, благодаря чему образуются выступы (протуберанцы), за которыми тянутся остальные, менее активные участки ступеней. В таких случаях говорят о «двумерном механизме ПЖК» [16].

Другая возможная причина образования жидкой фазы на поверхности кристалла при росте из пара — нарушение стехиометрии. При подходящих условиях на поверхности кристалла образуется слой жидкой фазы и рост происходит фактически из раствора в расплаве.

Рост кристаллов из пара через слой жидкой фазы достаточно распространенное явление. Оно отражает, по мнению Е. И. Гиваргизова, «правило ступеней» Оствальда, согласно которому при переходе из одного состояния в другое вещество пребывает во всех промежуточных фазах.

## **ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВАХ**

Кристаллизация из растворов является самым распространенным способом выращивания кристаллов. Под ней подразумевается рост кристалла, представляющего соединение, химический состав которого заметно отличается от такового исходной жидкой фазы. В зависимости от температуры процесса и химической природы растворителя различают процессы кристаллизации из низкотемпературных водных растворов (ниже  $90^{\circ}\text{C}$ ), перегретых водных растворов или гидротермальные (до  $800^{\circ}\text{C}$ ), высокотемпературных раствор-расплавных систем (до  $1500^{\circ}\text{C}$ ) [16].

Рост кристаллов из высокотемпературных растворов (в дальнейшем ВТР) заключается в растворении вещества в соответствующем растворителе и кристаллизации, когда раствор становится критически пересыщенным, чему может способствовать выпаривание растворителя, охлаждение раствора или транспортные процессы, при которых раствор перемещается из горячей в холодную зону.

Главное преимущество использования растворителя заключается в том, что кристалл растет при более низкой температуре, чем это требуется для роста из чистого расплава. Снижение температуры желательно или даже необходимо для многих веществ [16]:

- а) плавящихся инконгруэнтно, т. е. разлагающихся до плавления, что приводит к кристаллизации из расплава другой фазы;
- б) подвергающихся фазовому переходу, что приводит к изменению структуры; кристаллы таких веществ должны расти при температурах ниже фазовых переходов;
- в) имеющих высокое давление паров при температуре плавления;
- г) имеющих летучие компоненты, чей химический состав может изменяться до температуры плавления;

д) огнеупорных материалов, для которых необходимо специальное оборудование, чтобы кристаллизовать их из расплава.

Преимущества кристаллизации из растворов основаны на том, что для роста кристалла не нужен чрезмерный температурный градиент; кристалл растет свободным от механических и гермических ограничений в растворе. Поэтому в сочетании с относительно низкой температурой роста по сравнению с температурой плавления вещества образуются кристаллы более высокого качества (отсутствие дислокаций и других дефектов) по сравнению с кристаллами, выращенными непосредственно из их собственного расплава.

Недостатки кристаллизации из растворов заключаются: во внедрении ионов растворителя в кристалл, образовании микро- или макровключений растворителя или примесей, неоднородности легирования, медленной скорости роста.

Качество кристаллов, выращенных из ВТР, может быть различным. Обычно оно зависит от затрачиваемых усилий (опыт, стоимость, время). Такие кристаллы содержат больше примесей, чем выращенные из расплава, но меньше равновесных дефектов (таких, как вакансии) и более низкую плотность дислокаций.

Кроме проблемы химического замещения вещества включениями, которое происходит во время роста в присутствии большой массы примеси (растворителя), основным недостатком кристаллизации из ВТР является то, что максимально устойчивая скорость роста относительно мала. Это ограничение создает трудности (для производства больших кристаллов), если сравнивать с ростом из расплава.

Методы раствор-расплавной кристаллизации часто применяются в связи с поиском новых кристаллов, так как они позволяют технически просто осуществить процесс кристаллизации сложных многокомпонентных систем. Эти методы основаны на использовании зависимости растворимости вещества от термодинамических параметров процесса — температуры, давления, концентрации растворителя. В большинстве случаев используется зависимость растворителя от температуры.

В идеальном случае химически прочные соединения и твердые растворы не должны быть отражены в диаграмме состояния, т. е. она должна представлять собой наиболее простую диаграмму, подобную той, которая строится для двухкомпонентных систем (рис. 3) [23]. При этом важным является наклон кривых ликвидуса, от которого зависит температурно-временной режим кристаллизации. Раствор состава  $n_A$  (см. рис. 3), находящийся в равновесии при температуре  $T_A$ , можно охладить в отсутствие затравочного кристалла до температуры  $T_B$ , при которой начнется спонтанная кристаллизация. Область, лежащая между линией ликвидуса и пунктирной линией, называется метастабильной.

Метастабильность — очень сложное явление и трудно полностью оценить факторы, которые влияют на ширину этой области. Широкой метастабильной области способствует малый объем раствора, высокая вязкость и низкая растворимость. Изучение этой области имеет большое значение, так как для роста больших кристаллов нужно

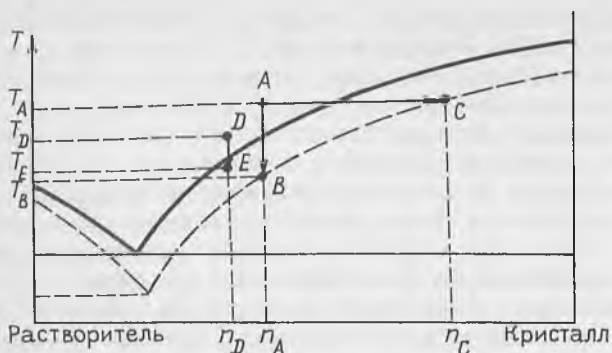


Рис. 3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы кристалл — растворитель с эвтектикой и метастабильной областью.

Кристаллизация по линии  $A-B$  путем медленного охлаждения, по линии  $A-C$  выпаривание растворителя, по линии  $D-E$  на затравку методом температурного перепада

контролировать экспериментальные условия. Гомогенное образование центров кристаллизации невероятно в практических экспериментах по росту и возможно только в высокопересыщенных растворах. Обычно на стенках тигля или на поверхности происходит гетерогенное образование центров кристаллизации.

Дальнейшее охлаждение от температуры  $T_B$  сопровождается ростом кристаллов при незначительном пересыщении раствора вследствие наличия образовавшихся в точке  $B$  кристаллических зародышей. В случае испарения растворителя при постоянной температуре зарождение кристаллов происходит в точке  $C$  при пересечении метастабильной области горизонталью  $A-C$  (см. рис. 3).

Ширина метастабильной области зависит от природы кристаллизующегося вещества. Перемешивание приводит к уменьшению, а введение комплексообразующих добавок увеличивает ширину метастабильной области. В высокотемпературных растворах ширина метастабильной области изменяется от 1 до  $100^\circ C$ , и системы с высокой вязкостью могут затвердевать подобно стеклам.

Образование метастабильной области связано с необходимостью затраты энергии на образование кристаллического зародыша критического размера. Лабильные растворы — это неустойчивые, сильно пересыщенные растворы, поэтому в них легко образуются кристаллические зародыши. Граница, разделяющая метастабильную и лабильную зоны, характеризует максимальное пересыщение, при котором избыток (относительно равновесной растворимости) растворенного вещества еще не кристаллизуется.

В метастабильном состоянии растворы являются относительно устойчивыми. Это связано с высокими значениями работы образования зародышей критического размера. Наиболее простой способ инициировать кристаллизацию из пересыщенных растворов — ввести в них кристаллики растворенного вещества или какую-либо механическую примесь, — будущие

центры зарождения. Некоторые метастабильные растворы теряют устойчивость под влиянием факторов, вызывающих в них химическую реакцию (механическое воздействие, электрический разряд и т. д.). Поскольку устойчивость пересыщенных растворов зависит от многих факторов, то положение границы между лабильной и метастабильной зонами обычно не может быть четко зафиксировано; в частности, оно определяется не только природой растворов и характером протекающих в них процессов, но и степенью очистки исходных веществ от примесей.

Управляемое выращивание кристаллов возможно только из метастабильных растворов. Движущей силой процесса является пересыщение  $\Delta C$  — степень отклонения системы от равновесного состояния. Удобно характеризовать степень отклонения от равновесия величиной «переохлаждения»  $\Delta T$ , т. е. разностью между температурами насыщения раствора и кристаллизации. Переохлаждение  $\Delta T$  связано с пересыщением  $\Delta C$  зависимостью  $\Delta C = (dC_0 / dT) \Delta T$ , где  $dC_0 / dT$  — температурный коэффициент растворимости — изменение растворимости вещества при повышении температуры раствора на  $1^\circ \text{C}$ . Если растворимость неизвестна, переохлаждение  $\Delta T$  служит грубой оценкой отклонения от равновесия.

Возможна раствор-расплавная кристаллизация и в более сложных условиях состояния, например, при образовании химически прочного соединения. В этом случае образующиеся параллельно с кристаллизующимся веществом соединения вызывают пересыщение раствора. Сложнее обстоит дело при образовании твердых растворов между кристаллизующимся веществом и растворителем, так как растворитель входит в кристалл.

Таким образом, успешное использование раствор-расплавной кристаллизации определяется прежде всего подбором растворителя, который должен [23]:

а) достаточно хорошо растворять кристаллизующее вещество или его компоненты (в пределах 10—50%);

б) характеризоваться достаточно высоким температурным коэффициентом растворимости (наклоном кривой ликвидуса), не менее 1% на  $10^\circ \text{C}$ ;

в) иметь низкую температуру плавления и вязкость расплава не более 10 мПа·с;

г) иметь низкую упругость пара (за исключением метода испарения растворителя);

д) быть инертным при взаимодействии с материалом контейнера и с атмосферой кристаллизации;

е) не иметь в своем составе элементов, загрязняющих кристалл;

ж) иметь плотность, позволяющую реализовать выбранный способ кристаллизации;

з) легко отделяться от кристаллов химическим или физическим способами;

и) иметь низкую токсичность.

Рост кристаллов из растворов всегда протекает в условиях взаимодействия растворителя с кристаллизующимся веществом, прояв-

ляющееся как в образовании сложных комплексов растворенного вещества в растворе, так и в образовании сольватных оболочек на кристаллической грани. Поскольку растворитель является, как правило, преобладающим компонентом раствора, воздействие растворителя определяется теплотой и избирательностью адсорбции в случае образования сольватных оболочек. В частности, при высоких значениях энергии адсорбции на поверхности кристалла фактически образуется слой нового химического соединения и рост кристалла прекращается.

Кристаллы, растущие из раствора, обычно огранены поверхностями с невысокими индексами. В силу различного кристаллографического строения граней избирательная адсорбция на них протекает с различной интенсивностью, и ее влияние на рост кристалла также не всегда проявляется. Анализ условий адсорбции полимерных анионов растворителя с учетом кристаллохимических требований и геометрического подобия строения этих анионов и расположения мест адсорбции на разных гранях кристалла позволяют прогнозировать изменение морфологии кристалла при выращивании из растворов с разными растворителями.

Одна из функций растворителя заключается в изменении характера поступления вещества к растущей грани. В перемешиваемом растворе поступление вещества обеспечивается диффузией, и искусственным кристаллам присущи все дефекты роста в диффузном режиме, когда пересыщение над разными участками граней различно. Чтобы уменьшить эту неравномерность пересыщения и питания разных участков граней, необходимо обеспечить движение кристалла и раствора относительно друг друга. Это достигается либо за счет свободной конвекции раствора (вызванной, например, разностью температур в различных зонах кристаллизатора), либо путем перемешивания раствора.

Выбор подходящего растворителя может оказаться весьма сложным и длительным, однако в случае успеха затраченные усилия полностью оправдываются. Для облегчения выбора растворителя служит знание его свойств, приведенных в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

**Свойства растворителей, используемых при выращивании оксидных соединений [23]**

Тип растворителя	Состав растворителя	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Растворимость *
Свинцовые	PbO	888	1472	9,53	К
	PbF <sub>2</sub>	855	1293	8,24	К
	PbO—PbF <sub>2</sub>	~500	Не опр.	~9	К
	PbB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~500	То же	5,6	К
	Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	720	»	~6	К

Тип растворителя	Состав растворителя	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность при 20° С, г/см <sup>3</sup>	Растворимость*
Висмутовые	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	820	1890	8,9	К
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	620—720	Не опр.	Не опр.	К
Боратные	NaBO <sub>2</sub>	966	1434	2,46	В
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	741	1575	2,37	В, К
	BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	910	Не опр.	Не опр.	К
	BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1105	То же	То же	К
	Ba <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>5</sub>	~915	»	»	К
	LiBO <sub>2</sub>	845	»	1,4	К
	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	930	»	Не опр.	К
Ванадатные	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	690	1750	3,36	К, Щ
	LiVO <sub>3</sub>	616	Не опр.	Не опр.	В, К
	NaVO <sub>3</sub>	630	То же	То же	В, К
Молибдатные	MoO <sub>3</sub>	795	1151	4,69	К
	LiMoO <sub>4</sub>	705	Не опр.	2,66	Щ
	Li <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	600	То же	Не опр.	Щ
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	687	»	3,28	В
	Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	612	»	Не опр.	К
	K <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	500	Не опр.	Не опр.	Щ
	Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	742	То же	3,71	Щ
Вольфраматные	Li <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	720	»	Не опр.	Щ
	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	698	»	4,18	В
	Na <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	730	»	Не опр.	Щ
	K <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	650	»	То же	Щ
Фторидные	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	1000	»	2,9	К
	LiF	842	1676	2,64	К
	NaF	988	1695	2,56	В, К
	KF	856	1502	2,5	В, К
	BaF <sub>2</sub>	1280	2137	4,9	К
	ZnF <sub>2</sub>	872	1502	4,9	В, К
	LaF <sub>3</sub>	1493	Не опр.	5,94	К

\* Растворяется в: В—горячей воде, К—горячем растворе HNO<sub>3</sub>, Щ—горячем растворе щелочи.

## Методы кристаллизации из ВТР

Методы кристаллизации из растворов разделяются на несколько групп.

1. Кристаллизация за счет изменения температуры раствора: а) связанная с перепадом температур; б) в изотермическом объеме при общем изменении температуры.

2. Кристаллизация за счет изменения состава раствора (испарение растворителя).

3. Кристаллизация при химической реакции.

Выбор того или иного варианта зависит от величин растворимости вещества и температурного коэффициента растворимости. Можно сформулировать ряд правил, которыми следует руководствоваться при выборе того или иного метода кристаллизации [16].

1. Если температурный коэффициент растворимости заметно отличается от нуля, кристаллизация возможна при изменении температуры раствора. Здесь следует различать несколько вариантов.

При относительно невысоком температурном коэффициенте растворимости независимо от абсолютной величины растворимости предпочтительнее кристаллизация при перепаде температур. Это обеспечивает длительный, непрерывный рост кристаллов в одной части кристаллизационного сосуда за счет постоянного растворения вещества в другой его части. Методы охлаждения здесь мало пригодны, поскольку для выделения из раствора заметных количеств вещества требуется охлаждение в большом температурном интервале.

При высоком температурном коэффициенте растворимости, но низкой абсолютной величине растворимости вещества, также предпочтительнее пользоваться методом температурного перепада, поскольку охлаждение раствора даже в широком температурном интервале приведет к выделению лишь небольших количеств вещества.

При высокой растворимости и высоком температурном коэффициенте растворимости целесообразнее использовать метод охлаждения. Чем выше температурный коэффициент растворимости, тем менее пригодны методы температурного перепада, поскольку трудно регулировать бурный процесс спонтанного зарождения кристаллов.

2. Если температурный коэффициент растворимости очень мал, кристаллизацию можно проводить методом испарения растворителя или за счет химической реакции. Абсолютная величина растворимости при этом не играет особой роли, но, в то же время, она не должна быть очень низкой.

3. Для слаборастворимых веществ целесообразно использовать кристаллизацию при химической реакции.

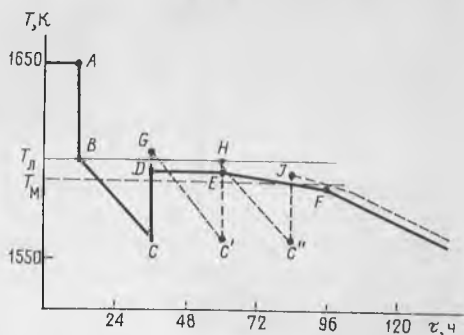
4. Рост при постоянной температуре и постоянном пересыщении в зоне роста лучше всего обеспечивается в методах подпитки. В них вещество непрерывно подается в кристаллизатор по мере роста кристалла. Упомянутый выше метод температурного перепада можно считать одним из вариантов метода подпитки.

Кроме величины растворимости и температурного коэффициента растворимости, на выбор методов выращивания часто оказывают влияние и другие факторы. Например, для вязких растворов не всегда применимы методы кристаллизации за счет перепада температуры, поскольку в них затруднена конвекция раствора.

В зависимости от того, используется или не используется затравочный кристалл, методы кристаллизации из ВТР делятся на две группы: спонтанная кристаллизация и кристаллизация на затравку.

*Спонтанная кристаллизация* используется главным образом при поисковых работах. Она технически проста. Однако размеры и качест-

Рис. 4. Зависимость температуры от времени в начальный период медленного охлаждения для уменьшения количества спонтанных кристаллических зародышей [23]



во кристаллов, как правило, невысоки по той причине, что условия кристаллизации недостаточно контролируются.

Снижения количества кристаллических зародышей можно достигнуть методом температурной цикличности (рис. 4) на первой стадии кристаллизации, когда образуются ее центры [23]. Исходный раствор-расплав выдерживается при температуре  $T_A$ , которая превышает температуру ликвидуса  $T_L$  примерно на  $50^\circ \text{C}$ , в течение нескольких часов с целью гомогенизации раствора. Затем производят охлаждение до температуры  $T_C$ , которая значительно ниже температур  $T_L$  и  $T_M$ , ограничивающих метастабильную зону. Большинство кристаллов, образовавшихся во время этого охлаждения, растворяется, когда раствор-расплав подогревают до температуры  $T_C$ . Этот процесс повторяют ( $G \rightarrow C' \rightarrow E \rightarrow C'' \rightarrow j$  в соответствии с пунктирной линией) с расчетом получения ограниченного числа кристаллических зародышей. Если температуры  $T_L$  и  $T_M$  известны, то процесс отбора представлений сплошной линией ( $A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F$ ) таким образом, что запрограммированное охлаждение начинается после минимального периода времени, требуемого для растворения мельчайших кристаллитов.

Попытки избавиться от большого числа центров кристаллизации привели к созданию способов локального переохлаждения, позволяющих вызвать появление одного или нескольких кристаллических зародышей в определенных местах тигля. Один из способов заключается в обдуве холодным газом небольшого участка в центре дна тигля, где и возникает кристалл-затравка. При использовании Д. Квапилом перфорированной диафрагмы, установленной над охлаждаемым дном тигля (рис. 5), образуется заданное количество затравочных кристаллов в определенной ориентации. Однако такое охлаждение часто затруднено в неподвижных тиглях: однородность раствора за счет конвекции минимальна и скорость устойчивого роста низка. Поэтому местное охлаждение основания тигля эффективно в том случае, когда раствор однороден. Для нелетучих растворов можно применить перемешивание, для летучих систем при запаянном тигле эффективно применение ускоренно вращающегося тигля.

Перемешивание раствора должно быть плавным; с усилением его перемешивания или встряхивания ширина метастабильной зоны становит-

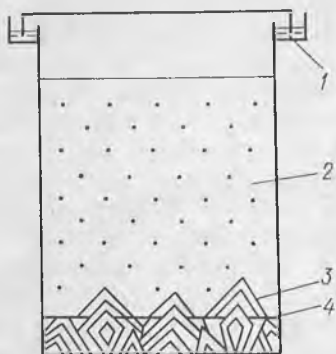


Рис. 5. Схема закрытого тигля с охлаждаемым дном и перфорированной перегородкой для уменьшения количества кристаллических зародышей (по Д. Кванту): 1—гидравлический затвор; 2—раствор; 3—кристаллы; 4—перегородка с отверстиями

ся крайне малой. На рис. 6 схематически показана эффективная технология контроля за образованием центров кристаллизации, предложенная Г. А. Беннетом и В. Толксдорфом. Тигель помещается в высокотемпературную печь. После прогрева раствор охлаждается либо до точки насыщения, либо до тех пор, пока произойдет спонтанная кристаллизация. Затем тигель переворачивается так, что образовавшиеся центры кристаллизации отделяются, а затравочный кристалл погружают в насыщенный раствор и растят медленным охлаждением. В конце цикла тигель снова переворачивают, отделяя выращенный кристалл от раствора. Эту технологию можно использовать в сочетании с местным охлаждением и ускоренным вращением тигля.

Для снижения числа образующихся зародышей кристаллов иногда вводят небольшие количества некоторых веществ, которые не внедря-

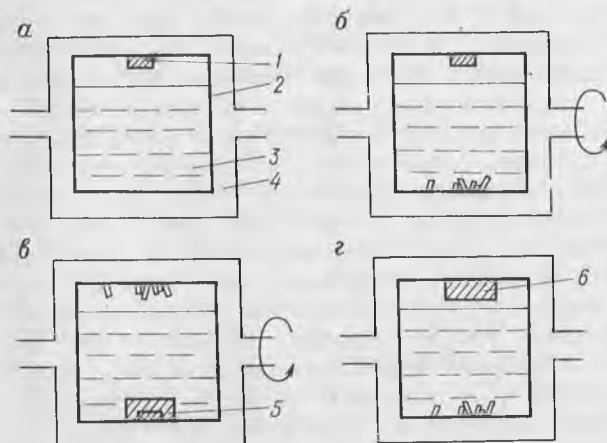


Рис. 6. Схема введения затравочного кристалла в насыщенный раствор (по Г. А. Беннету и В. Толксдорфу):

а—исходное состояние; б—образование спонтанных кристаллов; в—переворот тигля и рост затравки; г—возвращение тигля в исходное положение; 1—затравочный кристалл; 2—герметичный платиновый тигель; 3—раствор-расплав; 4—керамическая изоляция; 5—растущий на затравке кристалл; 6—конечный кристалл

ются в кристалл. Наиболее популярна добавка  $V_2O_5$ , которая повышает ширину метастабильной зоны, вероятно, из-за образования различных ионов сложных боратов, которые устойчивы при низкой температуре. Согласно этой модели, добавка  $V_2O_5$  должна быть особенно эффективна, так как ванадаты образуют большое число сложных комплексов [23].

Контролируя образование центров кристаллизации, часто забывают о качестве контейнера. Применение новых платиновых контейнеров с полированными внутренними стенками позволяет получить меньше кристаллов, чем в часто используемых тиглях, которые сильно перекристаллизуются. Платиновые тигли можно повторно использовать после тщательной обработки поверхности.

*Кристаллизация на затравку* получила развитие в связи с выращиванием крупных и совершенных монокристаллов. Разработано несколько способов затравливания. Наиболее простой из них — помещение затравочного кристалла в раствор. После предварительного частичного растворения кристалла осуществляют его рост, снижая температуру раствора. В этом случае важным фактором является пересыщение раствора вблизи кристалла. Равномерная подача вещества достигается вращением кристалла.

Другим вариантом такой кристаллизации является способ, в котором за счет температурного перепада осуществляется перенос вещества из более пересыщенной зоны в зону кристаллизации.

Способ кристаллизации на затравку основан на идее вытягивания кристалла из раствора. В этом случае затравочный кристалл вводится сверху до соприкосновения с раствором, а затем со скоростью порядка 0,1—0,5 мм/ч из раствора вытягивается нарастающий на затравку кристалл. Этот способ требует точного поддержания температуры ( $\pm 0,1$  на уровне 1500°С) и скорости перемещения ( $\pm 1$  мкм/с) [23]. Положение поверхности раздела кристалл—жидкость очень важно с точки зрения образования включений, дислокационной плотности и максимальной скорости роста. С возрастанием глубины растущей грани (в растворе) температурный градиент на поверхности становится меньше, градиент пересыщения увеличивается, устойчивая скорость роста падает, но также уменьшается и дислокационная плотность, если не захватываются включения.

Размер затравки при росте из ВТР зависит от различных требований. Ребра и спиральные дислокации распространяются от затравки в направлении, перпендикулярном к растущим граням. Высококачественные (свободные от включений) области между дислокационными стяжениями кристаллов, очевидно, тем больше, чем меньше затравочный кристалл.

Использование затравочного кристалла малого размера имеет свои трудности, так как он может раствориться; необходимо очень низкое пересыщение, если не превышаете максимально устойчивая скорость роста. Поэтому выбирается оптимальный размер затравки по отношению к объему раствора и степени контроля над пересыщением. Если образцы пригодны в качестве затравок, выгодно использовать затра-

вочные пластины такой кристаллографической ориентации, которая оптимальна с точки зрения не высокого внедрения примесей, высокой устойчивости скорости роста и предполагаемого применения.

На практике пересыщение имеет величину порядка 0,1—1%, как и при росте из водных растворов, хотя соответствующее переохлаждение заметно при высоких температурах.

Для создания пересыщения в раствор-расплавах наиболее часто применяется метод медленного охлаждения, где скорость охлаждения составляет от 0,2 до 10° С/ч. Если требуется свободный от включений кристалл размером больше нескольких миллиметров, скорость охлаждения должна быть менее 1° С/ч. Линейная скорость роста  $v$  (см/ч) при медленном охлаждении связана со скоростью охлаждения  $\tau_0$  уравнению [16]

$$v = \frac{V}{S\rho} \cdot \left( \frac{dC_0}{dt} \right) \left( \frac{dt}{d\tau} \right),$$

где  $V$ —объем раствора, см<sup>3</sup>;  $S$ —площадь растущего кристалла, см<sup>2</sup>;  $\rho$ —его плотность, г/см<sup>3</sup>;  $dC_0/dt$ —изменение растворимости на градус, г/см<sup>3</sup>·°С;  $dt/d\tau$ —скорость охлаждения, °С/ч.

Было показано [23], что температурная стабилизация и скорость охлаждения должны согласовываться таким образом, чтобы наклон действительной кривой охлаждения (включая любые колебания и флуктуации) никогда не превышал наклон рассчитанной оптимальной кривой охлаждения для устойчивого роста при соответствующей температуре. Общее правило состоит в том, чтобы скорость роста была медленнее, а кристаллы—крупнее и качественнее. Поэтому был найден компромисс между медленной скоростью охлаждения и соответственно большой продолжительностью эксперимента. Необходимо подчеркнуть тот факт, что скорость охлаждения ни в коей мере не должна быть сравнима с температурными флуктуациями, вызванными неточной стабилизацией.

Преимущества метода медленного охлаждения заключаются в следующем:

1) использование закрытого контейнера предотвращает испарение летучего растворителя или составляющих растворенного вещества, которые являются ядовитыми или корродирующими и вызывают неконтролируемое пересыщение;

2) метод относительно прост для синтеза кристаллов размером 5—10 мм. При получении больших высококачественных кристаллов возрастает роль аппаратуры, температурной стабилизации и программирования;

3) метод медленного охлаждения пригоден для синтеза новых материалов. Обычно просто вырастить известные кристаллы, а также новые фазы размером от 2 до 5 мм, которые пригодны для определения структуры методом рентгеновского анализа и другими физическими методами.

Метод медленного охлаждения имеет ряд недостатков, обусловленных продолжительным изменением температуры роста:

1) концентрация равновесных дефектов изменяется по всему кристаллу;

2) концентрация внедренных примесей изменяется в зависимости от различий в режиме растворимости вещества и примесей. Часто это проявляется в смещении равновесия в растворах. Например, очень трудно получить кристаллы оксидов, однородно легированные хромом, методом медленного охлаждения; в этом случае предпочтительнее выпаривание растворителя или метод переноса;

3) те же трудности встречаются и при получении твердых растворов, но их влияние на состав еще сильнее;

4) часто в экспериментах с медленным охлаждением возникают нежелательные кристаллические фазы. Воспроизводимость абсолютно необходима и может быть достигнута в этом случае герметизацией тигля и точным контролем всех параметров, включая чистоту используемых химреактивов.

В соответствии со степенью контроля за образованием центров кристаллизации различают несколько вариантов метода медленного охлаждения [23]:

спонтанное неконтролируемое образование центров кристаллизации;

снижение количества кристаллитов за счет температурной «качки» в начале эксперимента;

местное охлаждение;

местное охлаждение и ускоренное вращение тигля;

метод затравок Беннета — Толксдорфа (с ускоренным вращением тигля и без него);

рост из раствора на затравку.

При выращивании методом испарения растворителя линейная скорость роста выражается уравнением [23]

$$v = \frac{C_0}{\rho S} \left( \frac{dV}{d\tau} \right),$$

где  $\frac{dV}{d\tau}$  — скорость испарения растворителя.

Так как выпаривание растворителя может проводиться изотермически, метод имеет преимущества, связанные с ростом при постоянной температуре:

легкий и частый температурный контроль;

постоянная концентрация равновесных дефектов;

как правило, постоянное внедрение ионов растворителя в качестве примесей;

в случае, когда коэффициент распределения примесей не отличается резко от единицы и если рост происходит при диффузионном режиме, можно предположить однородное внедрение примесей.

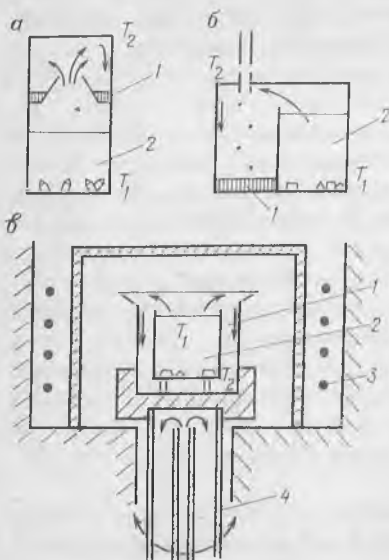


Рис. 7. Закрытые системы для выращивания кристаллов методом изотермического выпаривания растворителя ( $T_1 > T_2$ ) [23]:  
 а — тигель с коллектором для сбора испаряющегося растворителя; б — раздельный тигель с конденсацией растворителя в трубке; в — испарительно-конденсационная система с ускоренным вращением тигля; 1 — растворитель; 2 — раствор; 3 — нагреватель; 4 — газоохлаждаемый шток механизма вращения тигля. Стрелками показано движение паров растворителя

Недостатки метода изотермического выпаривания флюса состоят в трудности контроля за скоростью выпаривания и, следовательно, скоростью роста, и в ядовитой, коррозионной природе паров растворителя, если используется открытая система. Для того, чтобы предотвратить коррозию печной керамики и нагревательных элементов парами растворителя, была предложена закрытая система (рис. 7) [23]. Эта система позволяет контролировать и программировать скорость испарения изменением температуры  $T_2$ , при которой происходит конденсация.

Отличительной чертой метода испарения флюса является то, что образование центров кристаллизации происходит в нижней части тигля. Поверхность раствора должна нагреваться, иначе кристаллизация на поверхности уменьшит область свободной поверхности раствора и, следовательно, снизит скорость испарения. Поэтому при симметричном положении тигля происходит небольшая естественная конвекция.

В зависимости от плотности растворенного вещества и раствора возникает конвекция, которая способствует высокой плотности кристалла. Любая естественная конвекция в случае охлаждения основания тигля должна быть медленной, т. е. чтобы рост диффузионно контролировался, если перемешивание не применяется. Этого можно достичь для закрытой системы использованием метода ускоренного вращения тигля (см. рис. 7, в). В этом случае скорость выпаривания регулируется как размерами тиглей, так и температурами  $T_1$  и  $T_2$ .

Скорость выпаривания постоянна при неизменности температуры, и выражается уравнением Аррениуса:

$$\omega = \omega_0 \exp(-H_B / RT).$$

где  $\omega_0$  — константа скорости;  $H_B$  — энергия активации выпаривания;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура. Скорость выпаривания можно контролировать температурой, газовым потоком (удаляющим пары растворителя), отражающими экранами, свободной площадью поверхности раствора и т. д.

В принципе все методы роста кристаллов из растворов основаны на переносе растворенного вещества к кристаллу, в то время как пересыщение обеспечивается медленным охлаждением или выпариванием растворителя. Термин «метод переноса» используется в таких случаях, когда пересыщение достигается исключительно за счет переноса растворенного вещества или его компонентов, которые сначала не растворяются в растворе и находятся либо в виде твердой, либо в виде газовой фазы. Различают следующие методы переноса («транспорта») [23]:

- 1) перенос в объеме раствора (от источника вещества к кристаллу) при наличии температурного градиента;
- 2) зонная плавка с растворителем;
- 3) диффузия реагентов (компонентов растворенного вещества) равнозначна методу «реакции во флюсе»: а) источник — твердая фаза, б) источник — пар, в) сдвиг равновесия;
- 4) механизм пар — жидкость — кристалл (ПЖК);
- 5) электролитический рост в ВТР.

Принцип метода переноса в температурном градиенте заключается в следующем (см. рис. 3): источник вещества расположен вне метастабильной зоны при температуре  $T_D$  в растворе среднего состава  $n_D$ . Если имеется естественная (или вынужденная) конвекция раствора в области средней температуры  $T_E$ , где помещен затравочный кристалл, то раствор становится пересыщенным, и кристаллизация происходит на затравочной поверхности. Средняя скорость массопереноса, а следовательно, пересыщение и скорость роста могут изменяться в зависимости от температурного перепада, площади и формы затравочного кристалла и глубины раствора.

Существует разнообразная терминология для описания метода, по которому зона раствора может передвигаться через твердое вещество по сходному методу зонной плавки, например, зонная перекристаллизация градиентом температуры или зонная плавка с растворителем. Существо метода состоит в следующем (рис. 8). На границе между затравочным кристаллом и поликристаллическим слитком вещества  $A$  предварительно помещают тонкий слой твердого растворителя  $B$ . В условиях поддержания температуры ниже температуры плавления кристаллизующего вещества происходит частичное его растворение, и слой раствора становится толще исходного слоя растворителя. Если  $T_1 < T_2$  (см. рис. 8), то зона будет перемещаться снизу вверх, и у более холодной поверхности раздела фаз будет происходить растворение вещества до установления равновесной концентрации растворителя  $C_B = C_1$ . Растворение вещества у более горячей поверхности продолжится до установления концентрации

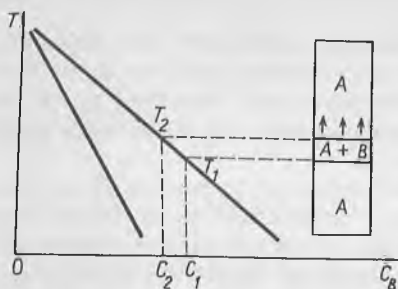


Рис. 8. Участок фазовой диаграммы системы перекристаллизуемое вещество (А) — растворитель (В). По В. Дж. Пфайфу. Справа показан стержень, подвергаемый зонной перекристаллизации.  $C_B$  — концентрация растворителя

$C_B = C_2 < C_1$ . Возникший градиент концентрации в растворе вызовет диффузию кристаллизуемого вещества к более холодной поверхности раздела, где раствор становится пересыщенным, и происходит кристаллизация вещества А. Имеет место непрерывный процесс: растворение — диффузия — кристаллизация.

Существуют две разновидности данного метода: метод движущегося растворителя (МДР) и метод движущегося нагревателя (МДН), которые различаются конфигурацией теплового поля в контейнере и направлением тепловых потоков [16].

В методе движущегося нагревателя зона раствора шире, что удобнее при производстве больших кристаллов. Также может быть использован для получения однородных твердых растворов и однородно легированных кристаллов, если температурный перепад между растворяющейся и растущей поверхностями раздела сохраняется очень малым. Максимально устойчивая скорость роста может быть ниже, чем в методе движущегося растворителя из-за большей толщины зоны раствора-расплава. Скорости роста ограничиваются типичными значениями для кристаллического роста из объема раствора порядка 50 нм/с или 3—5 мм/сут.

Скорость движения раствора, которая эквивалентна скорости роста кристалла и скорости растворения, выражается формулой [16]

$$v \approx \frac{GD\rho_k}{m(1-c)\rho},$$

где  $G$  — температурный градиент в жидкости;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\rho_k$  и  $\rho$  — плотности кристалла и раствора;  $m$  — наклон ликвидуса на фазовой диаграмме кристалл — растворитель;  $c$  — концентрация растворенного вещества в растворе. Это соотношение применимо к движению включений в температурном градиенте и показывает, что скорость движения зоны раствора повышается: с ростом температурного градиента, с увеличением растворимости и с увеличением коэффициента диффузии. Три последних характеристики возрастают одновременно с ростом температуры, т. е. температура и температурный градиент приобретают значения, при которых возможен устойчивый рост. Если средняя температура и температурный градиент вдоль зоны раствора сохраняются постоянными, будет постоянной

и максимально устойчивая скорость роста. С другой стороны примеси с  $k < 1$  непрерывно пополняют движущую зону растворителя и вынуждают снизить скорость роста. Это соотношение является приближительным, так как пренебрегает влиянием кинетики раздела фаз, и применяется только тогда, когда перенос осуществляется за счет диффузии.

Важным аспектом метода движущейся зоны растворителя является эффект очистки при перекристаллизации небольших количеств вещества.

Термин «метод реакции» используется в случаях, когда реакция между компонентами, пересыщающими раствор, достигается осаждением или окислением (восстановлением). Реакция происходит во время процесса кристаллического роста обычно за счет переноса реагентов в область кристаллизации. В растворе присутствуют определенные кристаллические составляющие, в то время как другие компоненты диффундируют из твердого вещества или из газовой фазы. Эти методы нельзя путать с взаимодействием между исходными материалами, которое происходит в растворе до создания пересыщения.

К методу реакции в флюсе с источником твердого вещества относятся случаи, когда вещества тигля проникают в кристалл или служат окислительной (восстановительной) средой. Например, при реакции паров  $PbO$  или  $PbF_2$  с силлиманитовой керамической футеровкой печи образовались кристаллы твердых растворов  $PbAl_2Si_2O_8 - KAlSi_3O_8$  в виде призм длиной до 15 мм [23].

В 30-х годах Г. Еспиг получил изумруд в результате реакции с флюсом. В растворе, содержащем оксиды бериллия и алюминия, плавали кусочки  $SiO_2$ ; вследствие растворения и диффузии образовывался изумруд, который осаждался. На рис. 9 показано устройство, в котором реагирующие вещества  $A$  и  $B$  отделяются от области роста диафрагмами. Желательно применять местное охлаждение области, где происходит образование центров кристаллизации, или использовать затравку, если раствор насыщен.

При использовании в методе реакции источника газовой фазы были получены кристаллы  $Ca_2SiO_4$  [23].

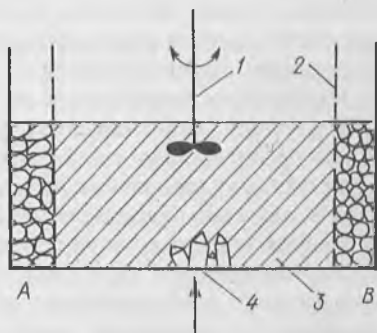
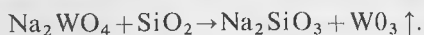


Рис. 9. Система с двумя твердыми реагентами ( $A$  и  $B$ ), отделенными от зоны роста диафрагмами:

1 — мешалка; 2 — диафрагма; 3 — раствор-расплав; 4 — место локального охлаждения и роста кристаллов

Метод смещения химического равновесия основан на том, что (согласно закону действия масс), равновесие в растворе смещается, когда удаляется летучий компонент. Это смещение равновесия можно использовать для кристаллизации соединений, которые иначе не осаждаются. Этот метод создания пересыщения использовался Ж. Морозевичем для расчета реакции



В методе кристаллизации по механизму пар — жидкость — кристалл растворенное вещество обычно транспортируется в газовую фазу до реакции с растворителем и последующей кристаллизации. Отличие от других транспортных методов заключается в том, что до растворения вещество транспортируется как газовая фаза. Хотя этот метод применялся для роста как объемных кристаллов, так и пленок, первоначально его использовали для роста нитевидных кристаллов, и главное развитие метод получил в этой области [16].

### **Выращивание легированных и других модификаций кристаллов**

Для исследований требуются вещества, представляющие собой твердые растворы или содержащие примеси, которые добавляют с целью изменить некоторые свойства. Возможность изменять состав кристалла путем добавления контролируемых количеств примеси имеет важное значение. Различие между твердым раствором и легированным кристаллом состоит, главным образом, в количестве добавки, хотя термин «твердый раствор» ограничивается членами изоструктурных серий, в то время как примеси могут отличаться по структуре и заряду от кристалла акцептора. При получении твердых растворов важно, чтобы сохранялась однородность свойств, так как предполагается, что состав должен быть одинаковым.

Существуют два типа колебаний концентрации, которые обычно отмечаются в эксперименте: относительно широкая область колебаний, обусловленная изменениями в составе раствора, температуре или скорости роста кристалла, и узкая область колебаний, вызванная перемещениями внутри раствора. Предполагается, что изменения в концентрации обусловлены ступенчатым изменением концентрации раствора и синусоидальными колебаниями скорости роста. Последние флуктуации обычно приводят к периодическим колебаниям в составе, определяющим шероховатости. В кристаллах, вытягиваемых из раствора, концентрация примеси часто проявляет радиальное колебание, обусловленное влиянием потоков, не связанных с вращением кристалла и вызванных тепловой конвекцией или вращением тигля.

Из методов, используемых для получения однородных твердых растворов наиболее часто применяются методы переноса. Они имеют то преимущество, что рост происходит изотермически, и если коэффициент распределения значительно отличается от единицы, сохраняется равновесие между скоростями роста и растворения

различных составляющих, следовательно, рост осуществляется в относительно равновесных условиях.

Если используются политермические методы, то выращенные кристаллы будут неоднородны, и любое исключение из этого правила требует специальных условий [23].

Так как коэффициент распределения на поверхности раздела фаз зависит от скорости роста и толщины пограничного слоя, возможно, в принципе, получить однородный твердый раствор, программируя рост в таком направлении, чтобы действие кинетики компенсировало температурную зависимость равновесного коэффициента распределения. Это программирование можно осуществить, изменяя скорость охлаждения и, следовательно, скорость роста и степень перемешивания, которая влияет на толщину пограничного слоя.

Однородные твердые растворы можно получить по «методу реакции». Такие реакции обычно происходят при постоянной температуре, и состав выращенных кристаллов зависит, главным образом, от скорости поступления реагентов к поверхности раздела фаз. Так как скорость переноса различных реагентов может изменяться независимо друг от друга, состав может сохраняться постоянным.

Кристаллизацией из ВТР могут быть получены термодинамически устойчивые особые модификации кристаллов, стабилизированные следами примесей, и метастабильные фазы.

Четыре модификации дисиликата натрия были приготовлены из стекла состава  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  на шариках из различных оксидов [3], которые оказывали либо химическое, либо эпитаксиальное действие на кристаллизацию различных модификаций  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Таким образом, если модификация не может закристаллизоваться в своей устойчивой области, влияние эпитаксии и следов примесей повышается.

Было показано [23], что в случае, когда система далека от равновесия, можно вырастить метастабильные фазы. К примеру, кристаллы до 2 мм длиной метастабильной фазы состава  $\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  были выращены из стекла такого состава в присутствии небольших количеств флюса вольфрамата лития в температурном интервале 600—800°С, в то время как высокие температуры или длительный нагрев приводят к кристаллизации термодинамически устойчивой фазы — кордиерита.

Кристаллизация метастабильных фаз из стекол является общим явлением и, соответственно, можно ожидать, что метастабильные фазы могут также кристаллизоваться из вязких высокотемпературных растворов, когда система далека от равновесия. Подобно этому, из систем, достигших высокого пересыщения устойчивой фазы, могут образоваться кристаллы других фаз (которые могут быть термодинамически неустойчивыми), если ввести затравки требуемой фазы или субстрат, обеспечивающий эпитаксиальное наращивание.

Главным в экспериментах по росту из ВТР является то, что при этом получают материалы, в которых элементы находятся в «нормальной» степени окисления, что не связано с условиями

атмосферы. Большинство кристаллов выращено из растворов в расплавленных солях в воздушной среде. Кристаллизация из металлических растворов обычно проводится в водороде или инертном газе. Однако известно много примеров, когда материалы с относительно необычным состоянием элементов были получены из ВТР или когда применяли специальные условия для получения вещества с высокой степенью стехиометрии. Методы, применяемые для этих целей, можно подразделить на три группы [23]:

электролитический рост;

применение растворителя с контролируемой окислительно-восстановительной способностью;

применение контролируемой атмосферы.

Например, на окисное состояние переходных металлов может влиять основность растворителя. Обычно такой дополнительный фактор, как растворимость, оказывает главное влияние на выбор растворителя, а контроль за атмосферой позволяет легко изменять степень окисления. Сложные кристаллы, содержащие железо в разной степени окисления, труднее получить, чем простые кристаллы с железом в обычном окисном состоянии, и приходится прилагать значительные усилия, особенно при выращивании кристаллов с незначительной концентрацией  $Fe^{2+}$ . Равновесное парциальное давление кислорода над этими материалами может быть предельно высоким при температурах, близких к плавлению. Применение газа под давлением может вызвать важные изменения при образовании центров кристаллизации и в ростовых характеристиках. Особенно это относится к летучим свинцовым растворителям. Таким образом, на свойства выращенных кристаллов могут влиять факторы, не связанные с изменением стехиометрии.

## РАСПЛАВНЫЕ МЕТОДЫ

Методы выращивания монокристаллов из расплава являются наиболее распространенными и подходящими для выращивания из расплава веществ, которые плавятся без разложения, не имеют полиморфных переходов и характеризуются низкой химической активностью. Основное достоинство кристаллизации из расплава — возможность получения больших скоростей роста по сравнению с кристаллизацией из раствора и пара.

Кристаллизация из расплава сопровождается рядом физических и химических процессов, среди которых можно выделить четыре основные группы [16]:

1) влияющие на состав расплава: термическая диссоциация исходного вещества, его химическое взаимодействие с окружающей средой и испарение продуктов диссоциации и примесей;

2) на фронте кристаллизации, определяющие кинетику фазового перехода;

3) теплопереноса, определяющие распределение температуры в кристалле и расплаве;

4) массопереноса и, в особенности, перенос примесей, обусловленный конвекцией и диффузией в расплаве.

Во многих случаях кристаллы растут из расплава по механизму нормального роста, когда поверхность раздела кристалл — расплав шероховатая. При этом скорость роста не зависит от направления, а переохлаждение на фронте кристаллизации очень незначительно. В результате фронт кристаллизации имеет округлую форму и практически совпадает с изотермической поверхностью, с определенной температурой плавления.

Термическая диссоциация вещества, а также химические реакции в расплаве могут приводить к нарушению его стехиометрического состава, что способствует возникновению в кристалле включений, зон роста, границ блоков, дислокаций и других дефектов. Интенсивность этих реакций определяется температурно-временными режимами, оптимальные характеристики которых отражены на диаграммах состояния основных компонентов кристаллизующего вещества. При этом учитывается наличие прочных соединений, область устойчивости твердых растворов, наличие фазовых переходов, вероятное изменение состава из-за испарения и др.

В многокомпонентных системах следует учитывать поведение отдельных компонентов кристаллизующего вещества. Нарушение стехиометрии расплава ведет к образованию другого химически устойчивого соединения, выпадающего в виде твердых включений.

Уменьшить интенсивность термической диссоциации можно, используя ее зависимость от внешнего давления, температуры и времени пребывания вещества в расплавленном состоянии [16]. Обычно стремятся подобрать условия, позволяющие проводить кристаллизацию при нормальном давлении. Для этого часто используют максимально допустимый перегрев расплава (при котором интенсивность термической диссоциации еще незначительна) в сочетании с малым временем пребывания вещества в расплавленном состоянии. Верхний предел перегрева расплава определяется интенсивностью диссоциации и испарения вещества и химическим взаимодействием с материалом контейнера и с кристаллизационной атмосферой. Нижний — вязкостью расплава, препятствующей его конвективному перемешиванию. На практике величина среднего значения перегрева расплава составляет около  $100^{\circ}\text{C}$  [16].

Сокращение времени пребывания вещества в расплавленном состоянии происходит при зонном плавлении, когда только незначительная часть вещества находится в расплавленном состоянии.

Для компенсации потерь на испарение обычно используют дозированную подачу в расплав недостающих компонентов. Количество подаваемого вещества определяется опытным путем. Максимально допустимый избыток компонента зависит от концентрационного переохлаждения из-за накопления этого компонента на фронте роста.

При выборе материала контейнера следует учитывать, что его взаимодействие с расплавом может быть вызвано влиянием посторонних веществ, содержащихся в исходной шихте или адсорбированных

на различных частях кристаллизационной установки, а также влиянием веществ (например, кислорода и влаги), попадающих в расплав из атмосферы. В связи с тем, что не всегда удастся подобрать материал контейнера, нейтральный по отношению к расплаву, применяют различного рода покрытия стенок контейнера, ослабляющие взаимодействие с расплавом. Эти покрытия должны обладать достаточно высокой механической прочностью и близостью коэффициентов расширения с материалом контейнера. Например, покрытие платины иридием, и молибдена — вольфрамом увеличивает срок службы контейнера.

При определении условий кристаллизации также требует внимания взаимодействие расплава и материала контейнера с атмосферой кристаллизации. Основными характеристиками, устанавливающими состав и давление кристаллизационной атмосферы, являются упругость пара и химическая активность кристаллизуемого вещества. Роль атмосферы может быть пассивной и активной; в последнем случае атмосфера взаимодействует с расплавом, тормозя те или иные процессы или способствуя их протеканию. При определении состава кристаллизационной атмосферы руководствуются следующим правилом: в качестве атмосферы кристаллизации предпочтительной является атмосфера, содержащая летучие компоненты кристаллизуемого вещества. Например, для выращивания оксидов пригодна кислородсодержащая атмосфера, фторидов — фторсодержащая и т. д. В конечном счете требования, предъявляемые к атмосфере кристаллизации, сводятся к двум условиям: отсутствию взаимодействия с расплавом, а также материалом контейнера и конструкцией печи, и технической простоте очистки от посторонних примесей.

Вакуум предназначен для химической очистки расплава от растворенных газов, летучих примесей и продуктов термической диссоциации. Глубина вакуума определяется упругостью пара кристаллизуемого вещества и температурой расплава. Наиболее часто используется вакуум около 5 мПа [16]. Возможность применения вакуума ограничена тем, что при температурах, превосходящих  $800^{\circ}\text{C}$ , и давлений в вакууме выше 0,1 Па, интенсивны реакции окисления, приводящие к разрушению металлических нагревателей и контейнеров.

С целью снижения интенсивности испарения вещества широко применяется нейтральная атмосфера. Преимущественное использование в качестве атмосферы кристаллизации гелия, аргона и азота обусловлено тем, что для этих газов разработаны эффективные системы химической очистки.

Восстановительная атмосфера предотвращает реакции окисления в расплаве.

Кислородсодержащая атмосфера (воздух, кислород) необходимы для выращивания монокристаллов, у которых имеет место обеднение состава кислородом. Возможность применения окислительной атмосферы, в отличие от инертной, определяется температурой кристаллизации, материалом контейнера и элементов конструкции печи. Если

конкретные экспериментальные условия не позволяют использовать при кристаллизации окислительную атмосферу, то процесс проводят в нейтральной атмосфере, а выращенный кристалл в дальнейшем подвергают термическому отжигу в атмосфере кислорода при  $(1/2—2/3) T_{пл}$ . Эту операцию называют кислородным отжигом [16].

Успешное применение газовых сред определяется эффективностью системы их химической очистки, главным образом, от кислорода и влаги. Методы очистки делятся на три группы. Первая группа методов основана на термодиффузии газов через мембрану. Например, глубокая очистка водорода производится его диффузией через палладиевую пластину при температуре 300—400° С. Вторая группа — на адсорбции посторонних примесей молекулярными системами. Эта группа методов получила распространение в связи с очисткой от таких примесей, как кислород, азот, влага. Третья группа методов предполагает химическое взаимодействие примесей, содержащихся в газе, с образованием химически прочных соединений: оксидов, нитридов и т. д. В общей схеме очистки газов, как правило, используется сразу несколько методов.

## Методы кристаллизации в тиглях

Существуют различные классификации методов кристаллизации из расплава. Например, Х. С. Багдасаров [16] подразделяет все методы выращивания монокристаллов из расплава на две группы: 1) методы, когда применяются большие объемы расплавов, и 2) с малым объемом расплава. Такое деление связано с тем, что величина объема расплава влияет на характер и интенсивность ряда физико-химических процессов, происходящих в нем.

По классификации К. Т. Вильке, расплавная кристаллизация делится на: 1) выращивание в тиглях; 2) кристаллизацию свободно растущих кристаллов; 3) выращивание кристаллов с применением давления [3].

Всякое деление расплавных методов в достаточной степени условно, что связано со множеством вариантов технического исполнения основных методов выращивания. Кроме того, расплавные методы тесно примыкают к кристаллизации из растворов в расплавленных солях. Действительно, всякий многокомпонентный расплав может одновременно рассматриваться как высокотемпературный раствор одних компонентов в других.

Когда встает вопрос о выборе определенного метода выращивания данного кристалла, то исследователь руководствуется как требованиями к самому кристаллу (размеры, габитус, качество и др.), так и техническими возможностями выращивания. При таком подходе классификация расплавных методов должна способствовать оптимальному выбору методики кристаллизации. С практической точки зрения она должна быть построена на принципе аппаратурно-технического оформления.

Выращивают кристаллы в тиглях по определенным методикам, предусматривающим рост кристалла в каком-либо контейнере (тигле, лодочке, ампуле) и после кристаллизации заполняющим значительную часть его объема. Недостатками являются взаимодействие с тиглем, неблагоприятно сказывающееся на качестве кристалла, и механические напряжения, возникающие при охлаждении от температуры кристаллизации. Достоинство этих методов — относительно простая технология. Разработаны различные приемы, ослабляющие взаимодействие стенок тигля с кристаллами: помещение порошкообразных защитных слоев перед стенкой тигля, применение мягкого тигля, извлечение кристалла из него при температуре, несколько ниже температуры плавления, с последующим свободным охлаждением [3].

В отношении технологии методы выращивания из тиглей можно разделить на 4 группы, в которых:

1) тигель неподвижен в тепловом виде и кристаллизацию проводят путем медленного охлаждения;

2) тигель движется относительно нагревателей в печи;

3) нагреватели движутся относительно тигля;

4) расплавленная зона перемещается через тигель, для чего могут перемещаться тигель и нагреватели относительно друг друга.

Кристаллизация тигельными методами возможна при наличии затравочных кристаллов при частичном плавлении затравки и полном расплавлении исходной шихты. Более часто отбираются кристаллические зародыши после спонтанной кристаллизации в одной из частей тигля. При взаимодействии со стенкой тигля могут образоваться паразитические зародыши, оказывающие особенно неблагоприятное воздействие в случае вогнутого фронта роста. Их образование можно значительно уменьшить, обеспечивая выпуклый фронт роста и применяя тигли с гладкими полированными внутренними стенками.

Для некоторых кристаллических силикатов (синтетическая слюда, фторасбест, муллит) разработаны методы получения поликристаллических агрегатов из многокомпонентных систем [12]. В случае необходимости из полученных поликристаллических слитков можно выбрать наибольшие или лучшие по качеству монокристаллы.

Для получения поликристаллических слитков тугоплавких силикатов (например, муллита) использовался гарниссажный метод в неподвижном водоохлаждаемом контейнере при ВЧ-нагреве. Предварительный подогрев производили, помещая в шихту кусочки алюминия. Достаточно длинные слитки муллита могут быть получены в одном из вариантов метода, при использовании тигля конусовидной формы (с расширением вниз) и без дна.

При получении полукристаллических слитков могут быть переработаны большие массы шихты. Например, при промышленном синтезе фторфлогопита производится плавление электродуговым способом шихты массой в десятки тонн [20].

Выращивание в неподвижных тиглях требует самого простого технического оформления, необходим лишь регулирующий механизм

для снижения температуры. Существенно не медленное и постоянное охлаждение само по себе, а постоянное и согласующееся с формой тигля перемещение изотермы кристаллизации. Чтобы достичь постоянной скорости роста требуется программированное нелинейное охлаждение. Обычными требованиями к снижению температуры при неподвижном тигле являются скорости  $0,0n—0,n^{\circ}$  С/ч с допуском  $\pm 0,01—0,1^{\circ}$  С [12].

Метод неподвижного тигля используется в случаях, когда требуется закристаллизовать значительные массы расплава. Он применяется при промышленном синтезе монокристаллов фторфлогопита в стальных тиглях с массой шихты в сотни килограммов, путем медленного охлаждения расплава [20].

Выращивание кристаллов посредством перемещения тигля или печи реализуется методом Стокбаргера—Бриджмена, или направленной кристаллизации. Этот метод несложен в техническом отношении и позволяет выращивать кристаллы заданного диаметра с помощью соответствующего тигля.

С возрастанием диаметра тигля температурный градиент в области оси кристалла выравнивается, так как здесь уменьшается теплоотвод. Поэтому в центральной части кристалла появляются также сильные нарушения, которые приводят к помутнению при оптически чистых наружных зонах в кристалле.

В работах ряда исследователей [3, 16] рассмотрены два режима кристаллизации: перемещение тигля через зону расплавления и плавное снижение температуры в условиях постоянного градиента температурного поля. Эти режимы реализованы для двух вариантов: кристаллизации в вертикальном направлении и кристаллизации в горизонтальном направлении.

Наиболее часто применяется кристаллизация вертикальным перемещением (сверху вниз) контейнера с веществом через зону плавления. Для создания необходимых градиентов температуры в зоне кристаллизации С. Стокбаргер применил тепловые экраны (рис. 10). По этому принципу сконструирована установка «Гранат-2» с омическим нагревом.

Метод Стокбаргера—Бриджмена позволяет выращивать монокристаллы в результате спонтанного зарождения, а также на затравку. В случае спонтанного зарождения дну контейнера придают коническую форму. По мере опускания в холодную зону в вершине конуса тигля возникает несколько кристалликов, между которыми идет геометрический отбор, и в результате остается один кристалл, который при разрастании занимает все сечение.

При затравочном выращивании обычно используют кристалл-затравку такого размера, чтобы заполнить либо все горизонтальное сечение тигля, либо более узкую придонную часть в случае использования конусовидных тиглей. При этом ориентируют кристалл по быстрорастущим кристаллографическим направлениям. Например, при выращивании фторфлогопита методом Стокбаргера—Бриджмена

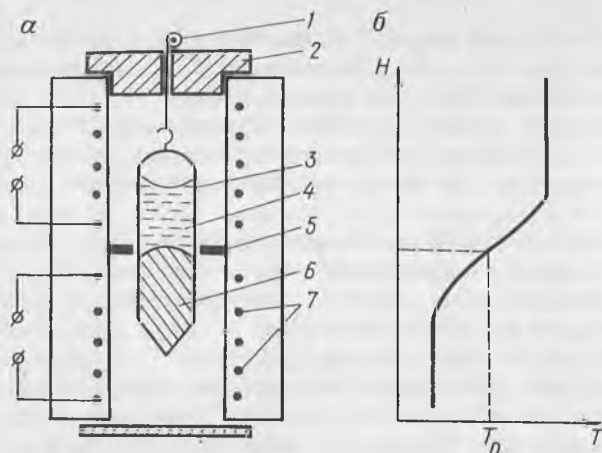


Рис. 10. Схема способа Стокбаргера (а) и распределение температуры вдоль печи (б):

1—устройство для опускания тигля; 2—теплоизолирующая пробка; 3—тигель; 4—расплав; 5—тепловой экран; 6—растущий кристалл; 7—нагреватель;  $T_0$ —точка плавления кристаллизующего вещества

[20] используют пакет затравочных пластин, ориентированных плоскостью спайности (001) по направлению перемещения тигля (по направлению градиента температуры).

В последние годы значительное развитие получила горизонтальная направленная кристаллизация в контейнере, имеющем форму лодочки. Основное отличие кристаллизации в горизонтальном направлении от кристаллизации в вертикальном направлении заключается в том, что высота слоя расплава на протяжении всего процесса остается практически постоянной. Это условие способствует стабильности процесса кристаллизации. Кроме того, развитое зеркало расплава, характерное для горизонтальной направленной кристаллизации, позволяет обеспечить испарение посторонних примесей во время кристаллизации. Получаемые кристаллы имеют пластинчатую форму, удобную для последующей обработки. Этот способ позволяет выращивать кристаллы на затравку, устанавливаемую в начало контейнера, и получать кристаллы таких крупных размеров, которые трудно вырастить другими способами. Установки для проведения горизонтальной направленной кристаллизации типа «Сапфир» с омическим нагревом обладают высокой надежностью, что обеспечивает их работу при температурах, до 2000°С без капитального ремонта в течение 3—5 мес [16].

Наиболее ярким примером влияния объема расплава на качество растущего кристалла может служить резкое различие распределения примеси в цилиндрических кристаллах, выращенных направленной кристаллизацией и зонной плавкой. Направленная кристаллизация относится к методам, когда применяются большие объемы расплава,

зонная плавка—с малым объемом расплава. При направленной кристаллизации уровень содержания примеси в среднем участке кристалла сохраняется постоянным, следовательно, этот метод предпочтителен для примесного активирования кристаллов. При зонной плавке начальный участок кристалла содержит меньше примеси, чем исходная шихта, и этот метод с успехом применяется для очистки кристаллов.

В отличие от других тигельных методов, при зонной плавке продолжительность контакта между расплавом и тиглем остается относительно короткой, так как расплавляется лишь небольшая часть тигельного заполнения. При выращивании термически неустойчивых кристаллов можно, сводя к минимуму ширину зоны расплава, значительно уменьшить степень нарушения их стехиометрии.

Стабильность расплавленной зоны зависит от используемой температуры нагрева, которая, в свою очередь, определяется термическими константами кристаллизуемого вещества. Узкую зону плавления легче создать в материале с высокой температурой плавления и невысокой теплопроводностью. Скорость прохождения расплавленной зоны должна также влиять на величину и направление поликристаллов в слитке. Если скорость перемещения расплавленной зоны выбирается слишком высокой, не осуществляется достаточного перемешивания. Этот эффект проявляется прежде всего у вязких силикатных расплавов. Точно также отрицательно сказывается неполное плавление материала в зоне.

Различают зонное плавление в вертикальном и горизонтальном направлениях. В обоих вариантах имеется возможность перекрыть расплав инертным, несмешивающимся, более легким по плотности расплавом, который оказывает защитное действие. Преимуществом горизонтальной зонной плавки является возможность лучшего наблюдения.

Методом вертикальной зонной плавки выращены монокристаллы фторфлогопита без использования затравки [20]. При движении цилиндрического контейнера через зону плавления шихты снизу вверх происходил геометрический отбор спонтаннообразовавшихся пластинчатых кристаллов слюды. Зона геометрического отбора составила по высоте около 10 диаметров тигля. В результате образовался «кристалл—книжка» фторфлогопита цилиндрической формы.

## Методы получения свободнораствующих кристаллов

При высоких требованиях к качеству выращиваемых кристаллов предпочтительны методы, обеспечивающие рост кристаллов без взаимодействия со стенками контейнера. Эти методы технологически более сложны, чем описанные выше тигельные способы, и требуют более сложного кристаллизационного оборудования. В методах свободного роста кристаллов могут применяться или не применяться тигли.

В методах кристаллизации с применением тиглей исходный материал расплавляется в тигле, затем в расплав сверху погружается

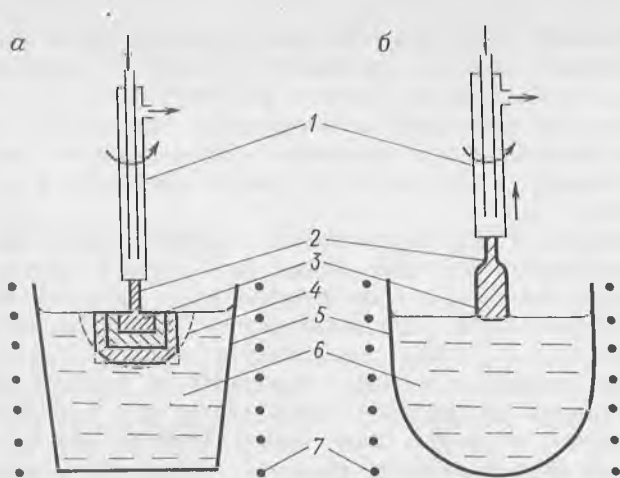


Рис. 11. Схемы способов выращивания кристаллов по Кирпулосу (*а*) и Чохральскому (*б*):  
 1—охлаждаемый шток с затравкодержателем; 2—затравка; 3—растущий кристалл;  
 4—изотерма плавления кристаллизующего вещества; 5—тигель; 6—расплав; 7—нагреватель. Стрелками показан поток хладагента, вращение и вытягивание кристалла

затравка, на которой идет кристаллизация. Существенным недостатком является взаимодействие расплава с материалом тигля. В остальном эти методы предпочтительнее бестигельных методов: отсутствует необходимость предварительного формирования шихты, легче регулировать тепловые поля, возможные размеры кристаллов относительно мало ограничены. В большом объеме расплава конвективные потоки, обусловленные разностью температур в разных участках расплава, развиваются свободно, и конвективный перенос вещества и примесей играет заметную роль. В бестигельных методах с малым объемом расплава конвекция не может получить такого развития, и перенос осуществляется путем диффузии.

В методе Кирпулоса затравка укрепляется на кристаллодержателе и кристалл растет при плавном снижении температуры расплава с помощью кристаллодержателя-холодильника. Применяются относительно массивные затравки, обладающие хорошим тепловым контактом с кристаллодержателем. Растущий кристалл вращают и обычно медленно вытягивают; однако скорость роста обеспечивается в основном охлаждением, а не вытягиванием. В расплаве изотермы располагаются концентрически вокруг охлажденной затравки (рис. 11, *а*). При охлаждении изотерма температуры плавления проходит в расплаве на определенном расстоянии от кристалла, и он растет, погруженный в переохлажденный расплав, в виде полиэдра. По мере роста кристалла с более высокой теплопроводностью чем у расплава, изотермы смещаются в направлении от кристалла. При увеличении размеров кристалла теплопровод уменьшается, и фронт кристаллизации прилегает к изотерме плавления, что приводит к округлению граней полиэдра [16].

Существенным недостатком метода Киропулоса является непостоянство скорости роста из-за неравномерного теплообмена во время процессов. Кроме того, при выращивании крупных кристаллов необходимо учитывать слабое сцепление кристалла с кристаллодержателем, часто приводящее к отрыву кристалла и падению его в расплав.

Метод Чохральского отличается от метода Киропулоса тем, что температура расплава в тигле поддерживается постоянной, а кристалл по мере его роста над поверхностью расплава медленно вытягивается из него (см. рис. 11, б). Это позволяет поддерживать практически постоянной скорость кристаллизации. Скорость вытягивания лежит в интервале 1—80 мм/ч и зависит от физико-химических характеристик кристаллизуемого вещества и от диаметра кристалла. Температуру расплава и скорость кристаллизации, определяемую скоростью теплоотвода, можно менять независимо друг от друга. Обычно одновременно с вытягиванием кристалл (или тигель) вращают.

Расширение кристалла достигается снижением температуры расплава или замедлением вытягивания. Чтобы обеспечить рост цилиндрического кристаллического стержня, необходимо поддерживать определенное положение фронта роста относительно мениска расплава. В практике выращивания непосредственно регулируется не высота мениска, а радиус кристалла посредством управления температурой и скоростью вытягивания. Если фронт роста выше высоты мениска, то диаметр кристалла уменьшается, если ниже — увеличивается. Иногда стационарное положение высоты мениска расплава нестабильно и требует для его удержания постоянного внимания и большого опыта операторов.

Форма фронта роста (выпуклая, плоская или вогнутая) не определяется видом мениска, а зависит от распределения температуры. Большое значение имеют конвекционные потоки, тепло кристаллизации, отвод тепла вдоль кристаллического стержня и теплообмен через боковую поверхность кристалла. На конвекцию влияет вращение кристалла и тигля, на теплоту кристаллизации — скорость роста, на отвод тепла — температурный градиент, на теплообмен через боковые поверхности — атмосфера и ее движение, излучение, а также экраны, рефлекторы и т. п. [3]. Наилучших результатов при кристаллизации достигают при использовании плоского или слегка выпуклого фронта роста.

Среди преимуществ метода Чохральского следует выделить: отсутствие прямого контакта между стенками тигля и кристаллом, что способствует получению ненапряженных монокристаллов; возможность извлечения кристалла из расплава на любом этапе выращивания, что важно в связи с исследованием условий синтеза; возможность изменения геометрической формы кристалла при варьировании температуры расплава и скорости выращивания.

Для исключения возможности нарушения стехиометрии расплава из-за испарения летучих компонентов исходного вещества, свободную поверхность расплава изолируют от атмосферы жидким слоем специально вводимого вещества, не смешивающегося с расплавом и не образующего с ним химически прочных соединений.

Существенный недостаток метода состоит в наличии тигля, который может являться источником загрязнения расплава. Этого недостатка лишен способ «холодного тигля» или способ гарниссажа, заключающийся в использовании водоохлаждаемого контейнера, состоящего из нескольких сегментов, изолированных друг от друга. Расплавление вещества осуществляется индукционными токами. При этом слой кристаллизуемого вещества, прилегающий к стенкам холодного контейнера, остается нерасплавленным и образует вместе с закристаллизовавшейся корочкой гарниссаж, в котором и содержится расплав. Поддержание устойчивого положения границы раздела расплав—гарниссаж осуществляется путем управления мощностью нагревателя. Если кристаллизуемое вещество до плавления имеет низкую электропроводность, то до начала индукционного нагрева проводят предварительный подогрев до температуры, при которой его электропроводность резко возрастает (до  $2\text{--}10\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Частота токов последующего индукционного нагрева  $2\text{--}7\text{ МГц}$ . Для предварительного подогрева индукционными токами пользуются введением в исходную шихту кусочков металла, входящего в состав элементов кристаллизуемого вещества. Таким образом получают кристаллы диаметром около 20 и длиной приблизительно 100 мм [16].

На основе метода Чохральского впервые была создана система полной автоматизации процесса выращивания кристаллов с управлением от ЭВМ [16]. Основным элементом этих систем является датчик регулирования, обладающий высокой чувствительностью и точностью.

При вытягивании кристаллов процессу собственно выращивания предшествует длительное проплавление, затем в расплаве устанавливается температура, незначительно превышающая температуру плавления вещества. Затравка, укрепленная на вращающемся охлаждаемом стержне, погружается в расплав. Чтобы создать чистую поверхность соприкосновения и хороший контакт с расплавом, затравка частично оплавляется. Затем температура расплава снижается настолько, что вещество кристаллизуется на затравке, и приводится в движение механизм вытягивания. При наблюдении за граничной поверхностью кристалл—расплав оператор, незначительно регулируя мощность или скорость вытягивания, выравнивает колебания роста, чтобы получить по возможности кристалл цилиндрической формы.

После того, как кристалл достиг желаемой длины, его удаляют из расплава, повышая скорость вытягивания или оплавляя путем увеличения мощности нагрева. Удерживать во время роста диаметр кристалла постоянным—очень трудная задача, но у материалов с невысокой теплопроводностью и высокой проницаемостью для ИК-излучения эта проблема оказывается еще сложнее [16].

Требующиеся затравки вырезаются в необходимой кристаллографической ориентировке из наиболее качественных кристаллов, природных или полученных ранее любым методом синтеза.

Если отсутствует подходящая затравка, то часто помогает погружение в расплав проволоки из благородного металла. На холодной

проволоке затвердевает немного расплава, и посредством отбора зародыша возникает одиночный кристалл, который можно увеличивать до желаемого диаметра. Для получения первых кристаллов используется также погружение в расплав капиллярной трубки, в которой затвердевает поднявшийся расплав и происходит отбор зародышей.

Перемешивание в расплаве достигается вращением затравки и иногда вращающегося в противоположном направлении тигля. Оно усиливается благодаря тепловой конвекции в расплаве, а при ВЧ-нагреве — благодаря сопутствующему магнитному полю. Скорость вращения изменяется в широких пределах.

Чтобы снизить возникающие из-за большого температурного градиента в ростовой камере в кристалле сильные напряжения и предупредить его растрескивание, устанавливают вокруг растущего кристалла экраны или дополнительные нагреватели с независимым управлением.

Бестигельными методами можно выращивать из расплава монокристаллы веществ, для которых вследствие химической активности или очень высокой температуры плавления невозможно подобрать тигель. В практике выращивания наиболее часто применяют два принципиально разных метода: Вернейля и бестигельной зонной плавки.

Метод Вернейля или метод плавления в пламени относится к методам кристаллизации с ограниченной зоной расплава. Он заключается в том, что вещество в виде порошка (размер частиц до 100 мкм) высыпается из бункера через пламя газовой горелки на верхний оплавленный торец кристаллической затравки, медленно опускающейся с помощью специального механизма. На поверхности затравки существует пленка расплава, которая кристаллизуется со скоростью, заданной скоростью опускания. Подаваемый материал плавится в кислородно-водородном пламени или в расплавленном слое. Кристалл растет в вертикальном направлении со скоростями порядка 1 см/ч. При использовании соответствующих размеров затравки, печной камеры и горелки можно получить кристаллы диаметром до 5 см. Нарушения симметрии пламени и подача материала компенсируется дополнительным вращением кристалла.

Метод Вернейля обладает рядом преимуществ, из которых выделяются следующие [3, 16]:

отсутствие контейнера, в результате чего снимаются проблемы физико-химического взаимодействия расплава с материалом контейнера, а также проблема возникновения напряжений из-за упругого воздействия стенок контейнера на кристалл;

возможность проведения процесса в области температуры 2000°С на воздухе, причем окислительно-восстановительный потенциал атмосферы кристаллизации регулируется за счет изменения относительного содержания кислорода и водорода в пламени;

несложность технического осуществления и возможность наблюдения за ростом кристаллов.

К недостаткам этого метода относятся:

трудность подбора оптимального соотношения между скоростью опускания затравки, подачи шихты и расходом рабочих газов;

развитие высоких температурных градиентов в зоне кристаллизации ( $30-50^\circ \text{C}/\text{мм}$ ), способствующих возникновению в кристаллах больших внутренних напряжений (до  $100-150 \text{ МПа}$ );

загрязнение расплава примесями из рабочих газов, воздуха и керамики печи.

Максимально возможная температура в кислородно-водородном пламени порядка  $2500^\circ \text{C}$  ограничена диссоциацией продуктов горения, сопровождающейся поглощением тепла. Для повышения температуры в аппарате Вернейля используют другие источники нагрева: электродуговой, радиационный, плазменный и др.

Методом Вернейля выращен ряд кристаллов силикатов [3, 12]. Були муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  размером  $1 \times 2,5 \text{ см}$  были получены из порошкообразной смеси оксидов алюминия и кремния при температуре поверхности расплава  $2000^\circ \text{C}$  и интенсивном охлаждении основания, которое помещалось в охлаждаемый водой латунный блок. Основными примесями, особенно в наружной части були, являются кристаллиты корунда.

При использовании трехкорпусной горелки ( $\text{O}_2-\text{H}_2-\text{O}_2$ ), выращены монокристаллические були форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  длиной  $3,8 \text{ см}$ . Псевдоволластонит  $\text{CaSiO}_3$  в виде мелких чистых булей получили из шихты оксидов  $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; в процессе плавления оксид цинка улетучивается. Кроме монокристаллов силикатов, получены поликристаллические були клиноэнстатита  $\text{MgSiO}_3$ , силикатов лития  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Целзьян  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  выращен в виде чистых мелких монокристаллов [3].

Метод бестигельной зонной плавки или метод плавающей зоны представляет собой вариант зонной плавки, когда вдоль вертикального стержня перемещается расплавленная зона. Эта методика используется для выращивания кристаллов веществ, расплавы которых обладают высоким поверхностным натяжением, поскольку расплав должен удерживаться в виде капли между концами стержня. Для кристаллов диэлектриков чаще применяется контейнерный метод зонной плавки, особенно с перемещением зоны в горизонтальном направлении.

К бестигельным методам с малым объемом расплава относится так называемый «гибридный» метод, в котором исходная шихта плавится в внутреннем нагревателе, выполненном, например, в виде пластинки; и расплав стекает в более холодную зону, где располагается затравочный кристалл. Основными преимуществами этого метода являются несложность и относительно малая энергоемкость процесса.

## Выращивание кристаллов с применением давления

Ряд силикатов плавится инконгруэнтно или обладает высокой упругостью пара над расплавом. Это прежде всего кристаллы, содержащие галогены, щелочные и переходные металлы.

Если упругость пара над расплавом не превышает атмосферного давления, достаточно при выращивании использовать закрытые, герметичные установки и контейнеры, где во всем объеме поддерживается соответствующее давление пара. Если осуществляются процессы вытягивания, то соответствующие механические приспособления или должны монтироваться внутри закрытой установки и управляться снаружи, или вводиться через уплотнения в ростовую камеру. При больших температурах возникает проблема высокотемпературной коррозии применяемых механических устройств.

При кристаллизации тигельными методами обычно применяют полностью герметичные (заваренные) тигли из плотных материалов и создают внешнее давление, уравнивающее давление паров внутри герметичного тигля.

Таким образом А. К. Левин и С. Натансон получили кристаллы фторфлогопита  $KMg_3 [AlSi_3O_{10}]F_2$  при медленном охлаждении расплава со скоростью  $1-3^\circ C/ч$  от начальной температуры  $1390^\circ C$  при давлении 7 МПа. Шихтой служил порошок слюды, запрессованный слоем толщиной 2 мм между молибденовыми шайбами диаметром 10 см. Перед ВЧ-плавлением при температуре  $1000^\circ C$  края Мо-листов заваривались герметично. Максимальный размер поликристаллов слюды в виде пластин: диаметр 7 см, толщина 1,5 мм.

При выращивании кристаллов разлагающихся веществ в герметизированной аппаратуре методом Чохральского часто используют расплавленные защитные слои. Иногда над расплавом создают избыточное давление летучих компонентов путем введения в ростовую камеру дополнительных источников вещества, легко разлагающегося при высокой температуре.

Специальные методы кристаллизации из расплава при высоких давлениях и температурах детально рассмотрены в справочнике [3].

## ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

При кристаллизации в твердой фазе кристаллы возникают из твердой кристаллической или аморфной фаз. Методы кристаллизации из твердых фаз имеют практическое значение тогда, когда данная модификация не может быть получена другими методами. Кроме того, преимущество этих методов заключается в технической простоте экспериментов, так как методически все сводится к прокаливанию и отжигу соответствующим образом подготовленных образцов. Самым главным общим недостатком является невозможность получения твердофазными методами крупных и качественных кристаллов. Кроме того, при кристаллизации из твердой фазы в общем случае отпадает фракционирование, которое проявляется в других методах кристаллизации в виде различных положительных эффектов (очистка, легирование и т. п.).

Спонтанное образование зародышей в твердой фазе для отдельных веществ обладает специфической кинетикой, определяемой коллективными процессами переноса. Особое значение при этом приобретают

различные типы кристаллических дефектов, которые влияют не только на процессы переноса, но и на величину работы по образованию зародышей кристаллов.

Во всех случаях существенны процессы переноса в твердой фазе в виде диффузии или самодиффузии. Например, для рекристаллизации характерно переотложение атомарных строительных частиц в микроскопических зонах; кристаллизация путем многофазной диффузии основана на переносе вещества через макроскопические, сравнимые по размерам с кристаллом, зоны.

В зависимости от механизма и кинетики процессов кристаллизации в твердой фазе можно выделить: полиморфные превращения, рекристаллизацию, кристаллизацию из аморфной фазы с участием химических реакций и другие процессы.

## Полиморфные превращения

Полиморфные модификации различаются физическими свойствами, например, плотностью, твердостью и т. д., внутренней структурой кристаллов. Каждая полиморфная модификация является устойчивой фазой в соответствующих физико-химических условиях. Переход одной модификации в другую происходит при определенных температуре и давлении, а каждому фазовому переходу такого рода обычно сопутствует изменение физических свойств кристалла. Полиморфные превращения связаны с поглощением или выделением тепла.

Скорость полиморфного превращения зависит от температуры. При температурах несколько ниже точки превращения скорость перехода устойчивой при высоких температурах формы в форму, устойчивую при низких температурах, постепенно возрастает, достигая максимума. При дальнейшем охлаждении скорость перехода значительно уменьшается и практически может равняться нулю.

Из двух полиморфных модификаций устойчивой при данной температуре является форма с наименьшим давлением пара. Полиморфные превращения всегда осуществляются так, что повышение давления соответствует переходу в форму, имеющую меньший объем. Эта зависимость находится в согласии с правилом Ле Шателье — Брауна: если на систему, находящуюся в равновесии, действовать извне, то система стремится противодействовать внешнему давлению.

Кроме температуры и давления, на образование различных полиморфных модификаций влияют также наличие примесей и их химический состав.

Различные полиморфные модификации отличаются по структуре; иногда этому способствует и разный тип химической связи. В таких случаях наблюдаются резкие различия физических свойств. Существуют полиморфные модификации, претерпевающие незначительные сдвиговые превращения, т. е. полиморфизм типа «порядок — беспорядок». Например, полиморфные модификации калиевого полевого

шпата  $KAlSi_3O_8$  — моноклинный ортоклаз (адуляр или сапидин) и триклинный микроклин — имеют одинаковую плотность ( $2,55 \text{ г/см}^3$ ).

Температура полиморфного превращения может быть определена термографическим анализом, либо по данным определения коэффициента теплового расширения с помощью dilatометра. Более точно тепловое расширение при полиморфном переходе может быть определено методами высокотемпературной рентгенографии.

По М. Бюргеру, полиморфные превращения делятся на 6 типов.

1. Превращения с изменением координационных чисел. Например, в силикатах переход Al с к. ч. = 4 к позиции с к. ч. = 6.

2. Превращения без изменения координационных чисел, приводящие: а) к значительному (реконструктивному) изменению типа структуры; б) к незначительному (сдвиговому) изменению. Например, при полиморфном превращении ортосиликата тория  $ThSiO_4$  из тетрагонального торита в моноклинный хаттонит при  $1225^\circ \text{C}$  изменяется плотность кристаллов от 6,63 (торит) до  $7,20 \text{ г/см}^3$  (хаттонит). Примером второго случая является переход тригонального  $\alpha$ -кварца в гексагональный  $\beta$ -кварц. Обе эти структуры близки по строению и различаются лишь величиной угла связи между атомами Si—O—Si.

3. Превращения, обусловленные вращением структурных единиц.

4. Превращения типа «порядок—беспорядок», состоящие в изменении расположения частиц в кристаллической структуре от упорядоченного к беспорядочному. При этом различные атомы статистически занимают эквивалентные позиции.

5. Превращения, обусловленные изменением характера химической связи. Обычно эти полиморфные переходы связаны с изменением координационного числа.

6. Превращения, приводящие к образованию политипных модификаций. При изменении взаимной ориентации слоев в кристаллах со слоистой структурой меняется период идентичности по оси  $c$  при сохранении постоянными параметров  $a$  и  $b$ .

Политипия широко распространена среди слюд и других слоистых силикатов. Например, константы решеток трех полиморфных модификаций  $Al_4 [Si_4O_{10}] (OH)_8$  — каолинита ( $c = 0,737 \text{ нм}$ ), диккита ( $c = 1,445 \text{ нм}$ ) и накрита ( $c = 2,872 \text{ нм}$ ) различаются между собой в 2 и 4 раза, так как идентичные слои по-разному сдвинуты относительно друг друга в направлении  $a$  и  $b$ .

## Рекристаллизация

Процесс рекристаллизации представляет собой диффузионное спекание кристаллов, сопровождающееся образованием новых кристаллов или ростом одних зерен относительно других. Во многих случаях с рекристаллизацией связаны полиморфные превращения.

Движущая сила этого процесса основана на уменьшении термодинамического потенциала системы кристаллов либо за счет

уменьшения суммарной поверхности зерен, либо при снятии деформации или другой неупорядоченности в решетках.

Составляющими процесса рекристаллизации, в общем случае, являются: первичная рекристаллизация, вторичная рекристаллизация и рост зерен [1].

При первичной рекристаллизации в массе, подвергнутой пластической деформации, образуются центры кристаллизации, растут зерна новообразований. Движущая сила процесса первичной кристаллизации — повышение свободной энергии системы при ее пластической деформации.

Чтобы центры кристаллизации были стабильными, их размер должен быть больше некоторого критического, при котором понижение свободной энергии зерен новообразований равно увеличению поверхностной энергии системы. Скорости зарождения центров и роста кристаллов в значительной степени зависят от температуры. Новые кристаллические зерна свободны от напряжений и, следовательно, более стабильны, чем исходные зерна.

Вторичная (собирательная) рекристаллизация не связана с предварительной деформацией тела. Она представляет собой процесс укрупнения зерен большего размера за счет тонкозернистой массы путем перемещения границ зерна. В пластически деформированных телах вторичная рекристаллизация обычно проходит после первичной или одновременно с ней. Движущей силой процесса является поверхностное натяжение границ зерна, что делает возможным протекание процесса и при отсутствии предварительной деформации. В процессе собирательной рекристаллизации небольшая часть зерен поглощает исходные равновеликие зерна, увеличиваясь в размерах. Чаще всего этот процесс происходит в случае сдерживания роста зерен примесями или порами.

Процесс увеличения среднего размера кристаллов называется ростом зерен. Он происходит в любом тонкозернистом агрегате кристаллов при повышении температуры и не зависит от первичной рекристаллизации. Перенос вещества происходит путем перехода атомов через границу между кристаллами в сторону зерна с меньшим значением свободной энергии, т. е. с кристалла малого размера на кристалл большого размера. Следовательно, движущей силой, определяющей направление движения границы между зернами, является разница свободной энергии кристаллов по обе стороны границы.

Практически рост кристалла не продолжается до образования монокристалла, а задерживается на определенном уровне из-за тормозящего влияния включений примесей, причем предельный диаметр зерен  $D$  определяется выражением [1]

$$D \approx d/f_d,$$

где  $d$  — диаметр включений;  $f_d$  — объемная доля включений. Чем меньше размер включений и больше их объемная доля, тем сильнее они тормозят рост кристаллов.

Рост отдельных кристаллов, имеющих размер больше среднего, сдерживается примесями в меньшей степени. Такая рекристаллизация присуща наиболее тонкозернистым массам, в которых почти всегда имеется некоторое число зерен с размерами значительно больше среднего. Образование при рекристаллизации некоторого количества крупных кристаллов влияет как на спекание, так и на свойства получаемого тела.

Чрезмерный рост кристаллов ухудшает механические свойства за счет появления напряжений на их границах, однако одновременное наличие крупных и мелких зерен улучшает электрические и магнитные свойства некоторых материалов.

На процесс рекристаллизации значительное влияние оказывают степень чистоты материала, степень его деформации и температура.

Установлено [1], что чистые вещества рекристаллизуются особенно интенсивно: наличие примесей в количестве менее 0,01% может снизить скорость процесса на несколько порядков, температура рекристаллизации при этом возрастает на сотни градусов. Особенно существенно сказывается наличие растворимых примесей, изменяющих силы и энергию межатомного взаимодействия, а следовательно, и энергию активации диффузионных явлений.

С повышением степени деформации кристалла скорость образования зародышей увеличивается быстрее, чем скорость их роста. Поэтому по окончании первичной рекристаллизации средний размер зерна тем меньше, чем больше степень деформации.

В изотермических условиях скорость зародышеобразования центров кристаллизации существенно возрастает в течение процесса, а скорость линейного роста кристаллов практически не зависит от времени. При любой заданной температуре скорость роста зародышей больше скорости их образования.

## **Кристаллизация из аморфной фазы**

Различают два вида кристаллизации аморфной стеклофазы [1]: неравномерную, происходящую только на поверхности либо в отдельных точках объема, и равномерную, идущую одновременно во всем объеме при наличии огромного числа центров кристаллизации. Второй вид кристаллизации приводит к превращению однородного стекла в поликристаллическое тело. Поликристаллические материалы на основе закристаллизованных стекол получили название ситаллов. Они обладают крайне благоприятным комплексом механических, термохимических и электрофизических свойств и имеют большое практическое значение.

При определенных режимах кристаллизации и надлежащем подборе составов возможно получение прозрачных, полупрозрачных и непрозрачных ситаллов. Прозрачные ситаллы отличаются очень высокой дисперсностью кристаллитов (30—50 нм) и однородностью их размеров.

Для получения прозрачных ситаллов важное значение имеет предварительная термообработка материала в предкристаллизационный период: 1) сдвигает нижний период кристаллизации и снижает температуру образования первой кристаллической фазы; 2) изменяет фазовый состав кристаллов; 3) повышает степень дисперсности структуры; 4) изменяет основные свойства ситалла. Необходимое время термообработки растет экспоненциально по мере понижения температуры и обычно изменяется от 1 до 100 часов. Прозрачные стеклокристаллические материалы содержат 50—60% кристаллической фазы. При нагревании выше температуры размягчения они начинают постепенно терять прозрачность. Слишком длительная выдержка ниже этой температуры также может привести к потере прозрачности. Переход к непрозрачным ситаллам связан с ростом кристаллических частиц, перестройкой всей структуры.

Прозрачные ситаллы получены в системах:  $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  (при  $\text{Li}_2\text{O} \leq \text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{MgO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  (составы близкие к кордиериту),  $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  и др., содержащих стимуляторы кристаллизации ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , F и т. п.) [1].

Критический размер центров кристаллизации в различных стеклообразующих системах может колебаться от 10 до 25 нм, а отношение диаметров центра и кристалла равно примерно 1:50. По С. Д. Стуки, в  $1 \text{ мм}^3$  стекла может выделяться от  $10^9$  до  $10^{15}$  частиц катализатора, каждая из которых инициирует рост одного кристалла. При одновременном росте такого большого количества кристаллов достигается практически полная кристаллизация; причем средние размеры кристаллов в поперечнике составляют от 1 мкм в первом случае до 10 нм—во втором.

Для силикатных материалов с высокой энтропией плавления характерен боковой рост на ступеньках, образуемых винтовой дислокацией. Скорость роста кристаллов  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  в стекле состава  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  была максимальной (30 мкм/с) при температуре  $920^\circ \text{C}$  [1].

Процесс образования конечной кристаллической фазы при ситаллизации часто проходит через ряд промежуточных метастабильных соединений, последовательно выделяющихся в процессе термической обработки. При этом процесс кристаллизации идет от твердых растворов и простых соединений к более сложным. При кристаллизации стекла кордиеритового состава, содержащего 12—15%  $\text{TiO}_2$ , первичная кристаллическая фаза со структурой высокотемпературного кварца распадается при  $1050—1100^\circ \text{C}$  с образованием шпинели и кварца. При последующей термообработке шпинель перекристаллизовывается в сапфирин, и только в интервале  $1200^\circ \text{C}$  образуется кордиерит. Такой процесс аналогичен образованию кордиерита из чистых оксидов [1].

Перестройка структуры на всех стадиях термообработки при переходе от однородного стекла к прозрачному, полупрозрачному и непрозрачному ситаллам сопровождается резким изменением свойств материала—плотности, показателя преломления, коэффициента расширения, вязкости, электрических свойств и т. д.

Химический состав кристаллических фаз является одним из важнейших факторов, определяющих свойства ситаллов. В системе  $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  имеется значительная область стекол, катализованных  $\text{TiO}_2$  и кристаллизующихся до  $\beta$ -сподумена,  $\beta$ -эвкриптита или твердых растворов [1]. Выделение из литийсодержащих стекол главной кристаллической фазы  $\beta$ -эвкриптита приводит к резкому уменьшению коэффициента расширения материала. Выделение кристаллов дисиликата лития ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и кристобалита, напротив, сопровождается повышением коэффициента расширения. Это различие обусловлено собственным расширением кристаллических частиц.

Кристаллизация стеклообразующих систем в особенности резко отражается на их электрических свойствах. Если при кристаллизации ионы входят в структуру решетки, то электропроводность материала уменьшается; при выталкивании электрически активных примесей в межкристаллитное пространство проводимость резко возрастает. Напротив, проводимость чистого кристаллического бисиликата натрия в  $10^5$  раз меньше, чем в стеклообразном состоянии.

Кристаллизация силикатных стекол способствует получению неорганических материалов с различными свойствами. Литиевоалюмосиликатная стеклокерамика, содержащая  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_5$ , обнаружила лазерный эффект, благодаря чему впервые многофазный поликристаллический материал был использован как лазер [1].

Фирмой Corning Glass Works разработана легкообрабатываемая, механически прочная и химически устойчивая слюдостеклокерамика на основе фторфлогопита, четырехкремневой слюды, фторамфибола и стронциевой фторслюды [1].

Разработаны ситаллы, получаемые из стекла состава фторасбеста и характеризующиеся высокой жаростойкостью, отличными электро- и теплоизоляционными свойствами. В СССР слюдоситаллы с аналогичными свойствами получены на основе фторфлогопита и алюмомагнезиальной шпинели.

Число исследований, посвященных физико-химическим и технологическим основам кристаллизации силикатных стекол, велико и быстро растет. Обобщение литературы по этому вопросу дано в книге А. И. Бережного [1].

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

### Печи

Из различных типов нагревателей наиболее часто используются нагреватели сопротивления и индукционные, и реже — пламенные, плазменные, лазерные, отражательные и электронные нагреватели. Реакции между нагревательными элементами, изоляционными материалами, тиглями, термопарами и другими частями важны при конструировании и использовании высокотемпературных печей.

Температура в печах сопротивления обычно бывает до 1600° С. Индукционный нагрев радиочастотным генератором предпочтительнее проводить для достижения более высоких температур. Однако температурный интервал применения нагревателей сопротивления может быть расширен за счет применения молибдена, вольфрама или графита в качестве нагревательного элемента в нейтральной, водородной атмосфере или в вакууме; в окислительной атмосфере используют родий (до 1800° С), цирконий или торий. Два последних металла имеют недостатки: требуют предварительного нагрева, большой мощности, очень чувствительны к термическим изменениям и чрезмерным термическим градиентам. В табл. 5 представлены свойства некоторых распространенных нагревательных элементов, из которых кантал, карбид кремния (глобар, силит, кристалон) и дисилицид молибдена наиболее часто используются в раствор-расплавных методах синтеза [23].

Таблица 5

Свойства нагревательных элементов [23]

Нагревательный элемент	Максимальная рабочая температура, °С	Атмосфера
Кантал	1375 (н)*, 1150 (г)	Воздух (сухой)
Карбид кремния	1550 (н), 1350 (м), 1200 (г)	Воздух
Кантал-супер	1700 (н), 1600 (м), 1500 (г)	То же
Платина	1550 (м)	»
Родий	1800 (н)	»
ThO <sub>2</sub> (с La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> или CeO <sub>2</sub> )	2000 (н)	»
ZrO <sub>2</sub> (стабилизированная)	2400	»
Молибден	1800 (н), 2400	Вакуум или H <sub>2</sub>
Тантал	2600 (н)	Аргон или H <sub>2</sub>
Вольфрам	2600 (н)	Вакуум
	3000 (н)	Аргон
Графит	2600 (н)	Инертный газ

\* В скобках приведен срок службы нагревательного элемента при указанной температуре: недели (н), месяцы (м), годы (г).

Печи с канталом и подобными нагревательными элементами достаточно универсальны, и для различных типов нагревательных элементов является подходящей проволока из этого сплава. Нужно заметить, что нагревательный элемент, основанный на таком материале, становится хрупким и ломким после первого отжига. Время службы удлинится, если предотвратить коррозию и если температура не превышает 1150° С в рабочий период.

Карбид-кремниевые нагревательные элементы в форме стержней, труб или спиралей используются при конструировании самодельных простых печей. Эти нагревательные элементы удобны, когда продолжительность эксперимента (1300° С) не превышает нескольких суток,

и когда печь требует частого охлаждения до комнатной температуры, хотя лучше поддерживать температуру в печи всегда выше 750° С, даже когда ею не пользуются.

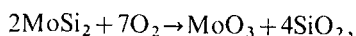
Срок службы нагревательных элементов зависит от многих условий: нагрузки, окружающей атмосферы и температуры, длительности или прерывности использования. Неподвижная окислительная атмосфера лучше для продолжительной службы, но если в процессе роста выделяются корродирующие пары, следует пустить слабый ток воздуха вдоль нагревателей. Из-за так называемой «кремний-карбидной чумы» SiC-элементы нельзя использовать при температурах ниже 750° С, иначе будет растрескиваться защитная пленка SiO<sub>2</sub> и произойдет быстрое окисление.

Дисилицидмолибденовые нагревательные элементы имеют значительные преимущества перед SiC (продолжительное время работы, высокая максимальная рабочая температура и отсутствие эффекта старения). Недостатками являются высокая стоимость и низкое сопротивление; MoSi<sub>2</sub>-элементами нужно управлять с большой тщательностью.

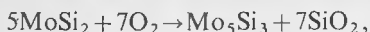
Время работы элементов из супер-кантала составляет два года при соблюдении следующих мер предосторожности [23]:

- а) печь никогда не охлаждается ниже 800° С;
- б) сухой воздух непрерывным и слабым потоком пропускается через отсек нагревательного элемента;
- в) элементы не взаимодействуют с корродирующими парами;
- г) температура не превышает 1500° С и поверхностная нагрузка не превышает 15—20 Вт/см<sup>2</sup>;
- д) при рабочей температуре ниже 1450° С печь необходимо нагревать до 1450—1500° С в течение одних-двух суток каждые шесть месяцев для отжига элементов с целью устранения деформаций;
- е) температура нагревательных элементов регулируется при непрерывном контроле;
- ж) вибрация предотвращается установкой печи на антивибрационной основе;
- з) U-образный нагревательный элемент можно свободно укрепить в верхней части печи;
- и) горячая зона элемента не должна взаимодействовать с керамической изоляцией;
- к) концы должны охлаждаться, имея зазор между покрытием и контактами 4—5 см.

Режим высокотемпературного окисления нагревателей из дисилицида молибдена достаточно хорошо изучен [23]. При температурах ниже 800° С образуется оксид, состоящий из частиц кристаллического MoO<sub>2</sub> и аморфного SiO<sub>2</sub>, и нагревательный элемент разрушается («силицидная чума»). Выше 800° С образуется защитный слой SiO<sub>2</sub> по реакции



а оксид молибдена испаряется. Другая окислительная реакция происходит при температуре выше 1200 С под защитным слоем  $\text{SiO}_2$ :



т. е. типичный  $\text{MoSi}_2$ -нагревательный элемент состоит внутри из  $\text{MoSi}_2$ , затем  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и наружного стекловидного или полукристаллического слоя  $\text{SiO}_2$ . Полное окисление  $\text{MoSi}_2$ -элемента контролируется диффузией кислорода через слой  $\text{SiO}_2$ . Обычно  $\text{MoSi}_2$ -нагревательный элемент имеет защитный слой оксида, и рекомендуется сохранять этот слой неповрежденным, пропуская слабый ток сухого воздуха, вдоль нагревательных элементов.

Благодаря применению огнеупоров, наиболее общие свойства которых представлены в табл. 6, возникает и поддерживается термическая изоляция в печах сопротивления. Плотные кирпичи могут выдерживать нагрузки и устойчивы к износу, а легкие (пористые) кирпичи — лучшие изоляторы. Максимальная рабочая температура огнеупоров, основанных на муллите и силлиманите, увеличивается с повышением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Пространство, содержащее тигли, желательно отделить от нагревательных элементов плотными керамическими трубками или пластинами. Если используются платиновые тигли, нужно следить, чтобы они не взаимодействовали с карбидом кремния, так как платина сплавляется с  $\text{SiC}$  при высоких температурах; также не должны контактировать с платиной бориды, нитриды и металлы. Только плотные, богатые  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , огнеупоры или чистый  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , шпинель, периклаз или  $\text{ZrO}_2$ -керамика рекомендуются в качестве поддержки для платиновых тиглей.

Коррозионные пары растворов сокращают время службы огнеупоров, особенно если камера, содержащая тигли, сложена пористыми кирпичами. Устойчивость к коррозии повышается, если такие кирпичи покрыть высокотемпературным, богатым  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , цементом. Также можно использовать  $\text{ZrO}_2$ - или  $\text{SiC}$ -пластинки. Другое применение изоляционных кирпичей и керамики состоит в заполнении камеры печи для снижения температурных флуктуаций из-за конвекции воздуха и увеличения термической мощности всей печи.

Индукционные нагреватели обычно используют, когда требуется температура выше 1600 С. При таких температурах возникают трудности с нагревательными элементами и возрастают требования к атмосфере, плотности керамики, особенно когда длительность эксперимента составляет недели или месяцы, как во многих опытах по росту из высокотемпературных растворов. Для работы в нейтральной или восстановительной атмосфере могут использоваться: графит, молибден, вольфрам и тантал как материал нагревательного элемента, а чрезмерные потери тепла предотвращаются использованием металлических радиационных экранов, обычно содержащих водоохлаждаемые металлические контейнеры. Для окислительной атмосферы и температур, превышающих 1700 С, можно использовать в качестве нагревательных элементов стабилизированные оксиды циркония или

Таблица 6

Свойства огнеупоров и изолирующей керамики [23]

Материал	Состав	Температура, С		Плотность, г/см <sup>3</sup>		ТКЛР, $\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$	Стойкость к термическому удару	Газовая* среда	Другие свойства
		использования	плавления	материала	керамики				
Кварцевое стекло	SiO <sub>2</sub>	1100	1710	2,30	> 1,5	0,5	Хорошая	О	Корродируется фторидами
Силлиманит	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	1500	> 1800	3,25	> 2,3	5—6	Средняя	О	То же
Муллит	Al <sub>6</sub> SiO <sub>11</sub>	1650	1920	3,16	> 2,0	5,3	То же	О	»
Алунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1800	2020	3,97	> 2,8	9,0	»	Любая	—
Шпинель	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1850	2135	3,60	> 2,2	8,8	»	О	—
Циркон	ZrSiO <sub>4</sub>	1700	2420	4,56	> 3,3	4,2	Хорошая	О	Корродируется фторидами
Оксид циркония	ZrO <sub>2</sub>	2300	2700	5,60	> 4,4	10,0	Слабая	О	—
Оксид бериллия	BeO	2300	2570	3,01	> 2,8	8,9	Хорошая	О	Пыль и пары очень ядовиты
Периклаз	MgO	2400	2800	3,58	> 2,5	14	Средняя	О	—
Оксид иттрия	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	2410	5,01	—	9,3	Не опр.	Любая	—
Графит	C	3000	> 3600	2,25	~ 1,9	2—5	Хорошая	В	—
Нитрид бора	BN	2000	3000	2,25	~ 1,9	~ 2	То же	В	—
Карбид кремния	SiC	1600	(разл.) 2830	3,22	> 2,6	4,4	»	О	Корродируется фторидами

\* Газовая среда: О — окислительная; В — восстановительная или вакуум.

тория; однако чтобы они имели достаточную проводимость, необходимо предварительно нагревать их до  $1600^{\circ}\text{C}$ .

Наиболее надежный и практичный путь нагрева до  $2000^{\circ}\text{C}$  в любой атмосфере для роста кристаллов — индукционный нагрев. Частота генератора составляет около  $450\text{ кГц}$  и обычный радиочастотный генератор дает полезный выход около  $50\%$  потребляемой мощности. Для большинства применяемых генераторов соответствующая мощность —  $15\text{—}30\text{ кВт}$ , поэтому нужно постоянно контролировать взаимодействие между радиочастотной катушкой и проводящим тиглем или расплавом. Кроме того, толщина стенки тигля должна быть однородной; тщательно изолированный тигель должен помещаться точно в центре катушки.

Глубина проникновения радиочастотного нагрева может быть рассчитана по формуле [23]

$$h = 3750\rho^{1/2} / (f + \mu)^{1/2},$$

где  $\rho$  — сопротивление материала нагревателя, Ом·см;  $\mu$  — относительная проницаемость материала нагревателя (равна 1 для немагнитных материалов);  $f$  — частота индукционного нагрева, Гц;  $h$  — глубина прогретого материала. Величина  $h$  почти в семь раз больше для  $10\text{ кГц}$ , чем для  $500\text{ кГц}$  ( $2,8$  и  $0,4\text{ мм}$  для платины соответственно).

Особые тепловые источники можно использовать для специфических экспериментов. Таким образом, в прозрачных растворах и расплавах можно наблюдать рост кристаллов, если используются печи с прозрачными стенками. Для температуры до  $1100^{\circ}\text{C}$  пригодны печи из кварцевых труб с щелями в изоляции или отражателями. Известны конструкция печи с водяным охлаждением между двумя концентрическими стеклянными трубками и печь, состоящая из внутренней стеклянной (кварцевой) трубки с нагревательной проволокой, намотанной вокруг нее, и наружной концентрической трубки из кварцевого стекла с тонким слоем напыленного золота на ней (слой золота толщиной  $20\text{—}50\text{ нм}$  проявляет высокую отражаемость для инфракрасных лучей, но частично прозрачен для визуального наблюдения) [23].

## Контроль и программирование температуры

Термоэлектрические термометры. Большинство приборов по измерению и контролю температуры основаны на термопарах. При температурах до  $600^{\circ}\text{C}$  обычно используют термопары, подобные медь-константановой и железо-константановой; для измерения температур до  $900^{\circ}\text{C}$  применяется хромель — алюмелевая термопара. Сплавы с Pt, Pd, Ir, Au наиболее чувствительны в качестве термоэлектродов по сравнению с хромель-алюмелевыми и могут использоваться до  $1200\text{—}1300^{\circ}\text{C}$  (табл. 7). Платина с платинородием ( $10\%$ ) — наиболее часто используемая термопара в интервале температур  $500\text{—}1400^{\circ}\text{C}$ , хотя пригодны и другие термопары, ос-

нованные на благородных металлах, которые более устойчивы при высоких температурах и обладают достаточной чувствительностью выше 1000 С (см. табл. 6).

Температуру выше 1800 С измеряют термопарами, основанными на вольфраме или рении, но хрупкость, нестабильность и жесткие требования к атмосфере вынуждают исследователей, где это возможно, отдать предпочтение оптическому пирометру. Хрупкость термопар на основе углерода препятствует их широкому использованию, хотя их чувствительность предельно высока.

Любые физические или химические неоднородности дают ложные эффекты действия самих термопар. Необходима чистая окислительная атмосфера (т. е. воздух), а следы водорода, монооксида углерода, углеводородов, серы (или халькогенидов), металлосодержащих паров корродируют термопару, основанную на платине, или оказывают влияние на термоэлектрические характеристики. Изолирующая керамическая трубка должна быть очень чистой и не содержать силикатов ( $\text{SiO}_2$ , муллит, силлиманит), так как  $\text{SiO}_2$  оказывает отрицательное влияние на термоэлектроды в восстановительной атмосфере при высоких температурах. Металлы, карбиды и бориды нельзя использовать в контакте с термопарой на основе плагинизации из-за возможного сплавления. Керамическая изолирующая трубка, изготовленная из высококачистой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , должна быть газонепроницаема, чтобы предотвратить возможность взаимодействия выделяющихся из тигля летучих компонентов с термопарой.

Оптимальный диаметр термоэлектродной проволоки для термопар, основанных на платине, — 0,5 мм, но тонкая проволока диаметром 0,1—0,2 мм может быть предпочтительнее для использования в труднодоступных местах при измерении температуры. Летучесть материала термоэлектродов является важным фактором устойчивой работы для термопар из благородных металлов при высоких температурах. Например, потери платины в вакууме (в  $1/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ):  $7 \cdot 10^{-20}$  при 727 С;  $5 \cdot 10^{-11}$  при 1227 С и  $10^{-6}$  при 1727 С. Платина в два раза более летуча, чем родий при 1300 С на воздухе, в три раза меньше, чем палладий, в тридцать раз меньше, чем иридий, и эти различия в летучести частично объясняются образованием летучих оксидов [23].

Перекристаллизация — еще одна причина, вызывающая сокращение времени работы термопар. Попеременное охлаждение и нагрев могут вызвать повреждение перекристаллизованной термопары. Для обеспечения точной и надежной работы термопары должны регулярно заменяться после нескольких часов или месяцев работы в зависимости от материала пары и условий эксплуатации.

Для точной регистрации и контроля температуры необходимо держать холодный конец при строго контролируемой указанной температуре или соединить термопару с емкостью с постоянной температурой (обычно при 0 С).

Из-за малых сигналов термопар необходима тщательная экранировка, иначе может быть наведено случайное напряжение.

## Характеристики высокотемпературных термопар [23]

№№ п/п	Термопара	Чувствительность (мкВ/С) при температуре С				
		25	800	1200	1600	2000
1.	Хромель — алю- мель	40	40	36	—	—
2.	Pd — PtIr 15	19	37	45	—	—
3.	Платинель	32	41	39	—	—
4.	Pt — PtRh 10	6	10,9	12,0	—	—
5.	PtRh6 — PtRh 30	0,07	7,6	10,5	—	—
6.	Ir — RhIr 40	3	—	—	5,8	6,2
7.	W — Ir	Не опр.	—	—	25	26,3
8.	Re — Ir	То же	—	—	Не опр.	Не опр.
9.	WRe 5 — WRe 20	10	—	—	17	14
10.	W — Re	5	—	—	12	6,5
11.	Si — C	Не опр.	—	—	~ 300	~ 300
12.	B <sub>4</sub> C — C	То же	—	—	~ 330	~ 330

\* О — окислительная; Н — нейтральная; В — восстановительная; Ва — вакуум.

\*\* В числителе — погрешность, С; в знаменателе — температура испытания.

В определенных случаях возможно использовать термоэлементы, в которых *n*-термопар соединены в серии, дающие в *n*-раз большую э. д. с. сигнала. Если требуется средний температурный сигнал, несколько термопар с равным сопротивлением соединяются параллельно.

Температурные измерения оптическим пирометром производят, когда термоэлектрическая техника ненадежна, например, при высоких температурах и в атмосфере координирующих газов или при индукционном нагреве. Однако пары, конденсирующиеся на наблюдательных окнах, могут оказать сильный отрицательный эффект на надежность оптической техники.

Многие оптические пирометры указывают температуру яркостью, поэтому спектральное лучеиспускание источника излучения, а также

Таблица 7

Максимальная рабочая температура, °С		Атмосфера*	Погрешность в показаниях** через	
кратковременно	длительно		10 ч	1000 ч
1260	1100	О, Н	0,5 1000 2,0 1200	5,0 1000 Не опр.
1500	Не опр.	Н	0,5 1200	5,0 1200
1300	1150	О, Н, В	Не опр.	3,0 1200
1700	1450	О	0,2 1200 1,0 1500	2,0 1200 Не опр.
1800	1500	О	4,0 1700	Не опр.
2000	1800	Н	10,0 2100	То же
2100	2000	Н, Ва	10,0 2100	»
2100	2000	Н, Ва	—	—
2400	2200	Н, В, Ва	Не опр.	»
2400	2200	Н, В, Ва	—	—
~2700	Не опр.	Ва	Сильно охрупчивается	
~2400	»	Ва	Сильно охрупчивается	

отражение и адсорбция окон и линз между объектом и пирометром приводят к отклонениям от истинной температуры; измеренная температура может быть более чем на 10% ниже, чем действительная температура. Например, кварцевым стеклам и линзам необходима коррекция порядка 5—30° С. В идеале вся установка должна быть откалибрована с использованием фиксированных точек.

Проблему излучения можно устранить, применив двухцветный пирометр, который сравнивает лучеиспускание при двух различных длинах волн.

Радиационные или фотоэлектрические пирометры могут так же, как и указанные оптические, регистрировать и контролировать температуру.

Для разрешения проблемы загрязнения наблюдательных окон парами предложена лучевая трубка. Монокристалл сапфира закрепляется вблизи или в самом тигле, и излучение, передаваемое этой лучевой трубкой в пространство, улавливается соответствующей термопарой или чувствительными приборами [23].

Сигналы от различных температурных датчиков обычно усиливаются и используются для контроля мощности, подаваемой на печь. Механические температурные регуляторы не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к росту кристаллов, и постепенно заменяются электроникой и пропорциональным или непрерывным температурным контролем. Наибольшую точность регулировки обеспечивают электронные регуляторы, не имеющие измеряющего механизма. Регулировка может вестись до температуры 1800 С, если в качестве датчика применяется термопара. Приборы для осуществления электронной или термической обратной связи либо встроены в регулятор, либо дополнительно подключены. Способ установки заданного значения может быть аналоговым или цифровым. Соответствующий программный задатчик позволяет вести регулирование температуры по определенной программе. Синхронный мотор поворачивает с определенной скоростью задающий потенциометр, что обеспечивает постоянную скорость измерения температуры. Возможен способ регулирования температуры по произвольной программе. Электронные регуляторы необходимо дополнять исполнительным механизмом в виде выключающего реле. Кроме того, они не являются показывающими приборами. Для считывания показания должен подключаться независимый измерительный прибор.

## Тигли

Большинство экспериментов по росту кристаллов проводятся в контейнерах, тиглях или ампулах. Перед экспериментатором встает проблема выбора материала тигля, который был бы устойчив к коррозии расплавом или раствором и атмосферой при высоких температурах. Обычны следующие требования: механическая прочность, легкость придания формы, чистота, хорошее термическое сопротивление, продолжительное время работы и низкая стоимость.

Используемые для тиглей материалы должны иметь тип химической связи, отличающийся от такового для кристаллизационной среды, чтобы устранить возможность взаимодействия с расплавами и растворами. Различие в типе химической связи обычно ведет к очень малой растворимости материала тигля в кристаллизационной среде, особенно когда этот материал имеет относительно высокую температуру плавления. Примером является использование платиновых тиглей для ионных расплавов, ковалентного графита и «нитридных» тиглей для металлических расплавов. Тигли из кварцевого стекла, лодочки и ампулы могут использоваться для проведения синтеза и выращивания кристаллов из газовой фазы. Для роста

большинства оксидных соединений из-за устойчивости к коррозии выбирается платина, несмотря на ее высокую стоимость и мягкость (табл. 8).

Таблица 8

Свойства тигельных материалов [23]

Материал	Температура плавления, °С	Максимальная рабочая температура, °С	Атмосфера*	Устойчивость на воздухе, температура, °С
Никель	1453	900	Н, В, Ва	900
Ниобий	2415	~2000	Н, В, Ва	—
Молибден	2610	1000	В, Н, Ва	—
Тантал	3000	2400	В, Н, Ва	—
Рений	3180	2380	В, Н, Ва	—
Вольфрам	3410	2500	В, Н, Ва	—
Платина	1772	1500	О	—
Иридий	2442	2200	Н	—
Графит	~3700	~1000— 2000	Н, В	500
Стеклоуглерод	—	1000	—	—
Нитрид бора	3000**	~2000	Н, В	700
Нитрид алюминия	~2200**	1000— 1600	Н, В	700
Карбид тантала	3875	~3000	—	—
Кварцевое стекло	1710	~1100	Н, В, Ва	—

\*О — окислительная; Н — нейтральная; В — восстановительная; Ва — вакуум.

\*\*Температура разложения.

Известно [3], что твердофазовая реакция между двумя веществами с близким типом связей начинается при температурах:  $0,6 T_{пл}$  для ионных соединений и  $0,8—0,9 T_{пл}$  для силикатов ( $T_{пл}$  — средняя абсолютная температура плавления двух веществ). Согласно этому правилу, соединение может плавиться в тиглях с тем же самым типом связи без взаимодействия с материалом тигля, если температура плавления кристалла или шихты много ниже, чем материала тигля.

Многие тугоплавкие металлические тигли не могут использоваться для плавления ионных соединений, так как они окисляются последними. Механические контакты между двумя различными материалами (например, тиглем и держателем) должны осуществляться при температурах более низких, чем температуры, при которых начинаются реакции между тугоплавкими материалами (табл. 9). Более подробную информацию о материалах тиглей и их реакциях можно получить из соответствующих фазовых диаграмм.

Сложные материалы (стекло- и металлокерамика) находят применение в высокотемпературной технологии, благодаря уникальным свойствам, полученным при сочетании двух и более соединений. Основной материаловедческой проблемой при выращивании кристаллов является

Таблица 9

Температурная характеристика (в °С) взаимодействия различных материалов (в верхней правой части — температуры начала реакции, в нижней левой части — максимальные рабочие температуры) [23]

Материал, температура, в °С	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>	C	Mo	W	Pt
SiO <sub>2</sub> 1250	1200	~1100	1450	1600	1700	1400 (H)	1800	1500 (H)	1600 (H)	750 (HB)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1900			<1800					2000	2000	1100 (Ba)
MgO { 1600 (Ba) 2400 (O)	1000	1200	<1560	<1560	2200	1800	1800	1800	2000	1650 (OH)
ZrO <sub>2</sub> 2300 (Ba)	1000	1600	1800	1800	2200	1800	1800	2150	2100	1100
ThO <sub>2</sub> 2300 (Ba)	1000	1500	1000	2100	2300	1950	2200	2200	2200	1100
ZrSiO <sub>4</sub> 1870	1100	1000	1000	1100	1100	800				~800 (H B)
C { 2300 (Ba) 3000 (H)	1000	1600	1700	1800	1950			1300	1500	<800
Mo 2100 (Ba)	1400 (H)	1800	1700	2150	2200				2300	<1600
W 2400 (B)	1500	1800	1800	2100	2300					<1600
Pt { <700 (Ba) 1700 (O)	700	1500	1600	1100	1100					
Атмосфера *	ОНВа	ОНВа	ОН	ОН	НО	НО	ВНВа	ВНВа	ВНВа	ВНВа

\* О — окислительная; Н — нейтральная; В — восстановительная; Ва — вакуум

коррозия, и поэтому материалы тиглей должны быть коррозионноустойчивыми. Например, если на контейнер нанести слой более коррозионноустойчивого материала, тигель приобретает дополнительную механическую прочность. Часто можно наблюдать возрастание коррозионной устойчивости с повышением чистоты материала тигля. Коррозия связана со смачивающим действием расплава. При большом различии в типе химических связей между материалом тигля и расплавом обычно наблюдается плохое смачивание и коррозия. Угол смачивания зависит от атмосферы, характера поверхности твердой фазы, адсорбированных газа и примесей и даже от наличия на поверхности продуктов реакции.

Кварцевое стекло обладает высокой коррозионной устойчивостью и легко принимает желаемую форму. Оно прозрачно и имеет низкий температурный коэффициент линейного расширения. Сопrotивляемость кварцевого стекла коррозии можно повысить, если нанести тонкий слой углерода, полученного разложением ацетона или этанола при 500—700° С в атмосфере кислорода, или осаждением слоя  $Al_2O_3$  толщиной около 50 нм. Кварцевое стекло начинает кристаллизоваться при 1000° С (особенно, когда присутствуют следы щелочи типа NaCl) и более быстро — при 1100° С. Продукты кристаллизации (тридимит и кристобалит) претерпевают фазовые переходы между 100 и 400° С, т. е. перекристаллизованная  $SiO_2$  часто разрушается в этом температурном интервале. При температурах выше 1100° С происходит размягчение, но кварцевое стекло может использоваться в качестве тигельного материала для выращивания методом Чохральского в диапазоне температур до 1400° С, когда форма тигля сохраняется с помощью наружного графитового контейнера. Кварцевое стекло химически устойчиво к сульфидам, селенидам, галоидам до 1000° С, но разрушается под воздействием фторсодержащих паров или жидкостей, основных расплавов (с образованием силикатов), многих оксидов, гидроксидов, фосфатов, щелочных и щелочно-земельных металлов и алюминия. Свинец, олово, кадмий взаимодействуют с  $SiO_2$  только в том случае, если ампула содержит следы оксидов. Для проведения опытов в условиях атмосферы, свободной от кислорода и влаги, слой гидроксидов, адсорбированных на поверхности, должен быть удален кислотным выщелачиванием смесью  $NF—HNO_3$  с последующим промыванием дистиллированной водой и прокаливанием при 1000° С в течение двух часов в вакууме [23].

Чистая глиноземистая керамика из  $Al_2O_3$  находит широкое применение при пирогенном синтезе кристаллов. Более дорогие оксиды  $ZrO_2$  и  $ThO_2$  значительно устойчивее к коррозии, например, на  $ThO_2$  не действует оксид висмута при 1100° С. Борные расплавы полируют поверхность керамики, основной частью которой является  $Al_2O_3$ .

Во многих случаях новые типы керамики, с плотностью, близкой к 100%, полупрозрачны и даже прозрачны ( $Al_2O_3$ , иттралокс: 90%  $Y_2O_3 + 10\% ThO_2$ ), имеют много преимуществ: стойкость к коррозии, вакуумнепроницаемость, высокую максимальную рабочую

температуру; их недостатком является недостаточное сопротивление термическим напряжениям.

Из металлов наиболее часто применяются никель, сталь, молибден, вольфрам и тантал, но при температурах выше  $500^{\circ}\text{C}$  требуется атмосфера, свободная от кислорода и влаги. При низких давлениях кислорода ( $1\text{ г}\cdot\text{Па}$ ) и высоких температурах в молибдене и вольфраме растворимость кислорода на порядок меньше, чем в ниобии и тантале (до 10%). При высоких концентрациях кислорода металл полностью окисляется. На воздухе и даже в азоте никель подвергается корродирующему воздействию карбонатных расплавов. Железные и молибденовые тиглы могут быть применены для выращивания фторслюды из расплава и раствора в расплаве при условии использования восстановительной или инертной атмосферы.

Из неметаллических неоксидных огнеупоров графит является наиболее известным материалом; получение пиролитического графита и стеклообразного углерода расширило области использования углеродных тиглей. Характерная особенность графита такова, что его сопротивление увеличивается с температурой и при температуре  $2000^{\circ}\text{C}$  выше, чем у многих других тугоплавких материалов. Из-за устойчивости к коррозии, превосходного сопротивления термическому напряжению и относительно низкой стоимости графит пригоден в качестве материала тигля для фторидов и сульфидов. К недостаткам относится восстанавливающее действие углерода и то, что его нужно предохранять от окисления при  $500^{\circ}\text{C}$ . Нитрид бора несколько более устойчив к окислению и имеет очень высокое электрическое сопротивление (около  $10^7\text{ Ом см}$  при  $1000^{\circ}\text{C}$ ).

При синтезе кристаллов оксидов, силикатов и некоторых фторидов материалом тиглей являются благородные металлы; из этой группы наиболее широкое применение находит платина.

Используются различные формы Pt-тиглей. Слегка конические тиглы имеют преимущества при удалении затвердевшего флюса. Для тигля объемом  $30\text{—}1000\text{ см}^3$  предпочтительна толщина стенок  $0,5\text{—}1\text{ мм}$ , что увеличивает не только время службы тигля, но также допускает механическую очистку от остатков флюса.

Изменение размера тигля приводит к увеличению размера кристаллов, однако большие тиглы по ряду причин не всегда предпочтительны. Для больших тиглей необходим процесс перемешивания, чтобы предотвратить конвекционные завихрения и, следовательно, неконтролируемое зародышеобразование. Для больших тиглей необходимы также тщательный и точный температурный контроль и программирование. Установлено [23], что если температурные колебания в тигле больше  $0,1^{\circ}\text{C}$  с периодом, превышающим  $1\text{ с}$ , то это может оказать вредное влияние на качество растущего кристалла. Другой очевидный недостаток больших тиглей—их высокая стоимость и требования к размеру печи; увеличивается общая стоимость системы, основанной на тиглях размером более  $1\text{ л}$ .

Преимущество больших тиглей—низкое отношение смачиваемой поверхности тигля к его объему, что определяет степень коррозии

тигля и внедрение его материала в растущий кристалл. Другим достоинством является большое количество кристаллов, которые можно вырастить спонтанно; большие тигли требуются, когда организируют крупномасштабное производство кристаллов. Обычно тигли размером 25—100 см<sup>3</sup> используются для получения кристаллов размером в несколько миллиметров; для выращивания кристаллов более 1 см<sup>3</sup> нужны тигли большего размера.

Возможно влияние размера тигля на кристаллизующуюся фазу. Различие в скорости испарения в тиглях разных размеров может привести к изменению состава расплава и кристаллизации фаз.

Чтобы достичь наименьшей поверхности тиглей и свести к минимуму коррозию, тигли должны быть механически и химически отполированы. Это достигается, например, с помощью калийпиросульфатного расплава при 700—800° С (однако Rh-содержащие тигли корродируются пиросульфатом) в течение 1—4 ч. Pt-тигли могут использоваться только для ионных расплавов (фториды, оксиды, силикаты). Следы органических соединений или водорода могут привести к восстановлению тяжелых металлов в соединениях типа Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO и PbF<sub>2</sub> и разрушению тигля. Восстановительную атмосферу можно предотвратить слабым пропусканием воздуха в камеру печи. При использовании SiO<sub>2</sub> и силикатов они легко восстанавливаются при 1000—1200° С и получающаяся SiO (или Si, образующийся при диспропорционировании SiO) образует с платиной низкоплавкую эвтектику. Таким образом только Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или другой устойчивый оксид может использоваться в контакте с платиной [23].

Очистка платиновых тиглей производится тщательным постукиванием молоточком или растворением налипших шлака или оксидов соответствующими горячими кислотными или щелочными растворами. Азотная и соляная кислоты могут использоваться, но по отдельности, так как в результате смешения этих двух кислот образуется свободный хлор, растворяющий платину. Налипшие кристаллы оксидов (если не удаляются механически) могут быть растворены в расплавах пиросульфата калия при 700—800°, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 900°, буры при 1200°, в KF, или PbF<sub>2</sub>-расплавах при 1200° С. Силикаты удаляются концентрированной плавиковой кислотой. Затем Pt-тигли обрабатывают горячей азотной кислотой в течение 1 ч и после промывки дистиллированной водой сушат.

Обычно чистая платина используется при росте оксидных соединений и силикатов из растворов в расплавленных слоях. Сплавы платины обладают достоинствами, которые необходимы для применения в специальных областях. Недостатки Rh и Ir (и Pt—Ir сплавов) в том, что они более легко корродируются Pb- и Bi-содержащими растворителями, чем чистая Pt при низких температурах. Небольшие добавки Rh (0,5—1%) к платине увеличивают ее механическую прочность и снижают тенденцию к перекристаллизации. Pt—Au и Pt—Au—Rh сплавы очень плохо смачиваются боратными и силикатными расплавами, но, с другой стороны, Au и Rh легко экстрагируются из платиновых контейнеров [23].

## Отделение кристаллов от растворов

Обычная кристаллизация из высокотемпературного раствора заканчивается при температуре выше эвтектической точки, и полученные кристаллы можно отделить от избытка раствора либо при этой «конечной» температуре, либо последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Первый вариант предпочтительнее тогда, когда это удобно технически, например, при росте на затравке кристалл может вытягиваться с помощью движущего механизма.

При спонтанном росте кристаллов охлаждение тигля до комнатной температуры широко практикуется из-за относительной простоты. Избыток затвердевшего раствора обычно растворяют в водных реагентах, этот процесс иногда называют «выщелачиванием». Полагают [23], что этот процесс основан на различной растворимости в данном реагенте кристаллов и затвердевшего раствора (см. табл. 5). Для увеличения скорости выщелачивания необходимо неоднократное повторение процедуры с интервалами, которые зависят от объема расщелачиваемой массы.

Охлаждение тигля и кристаллов до комнатной температуры неудобно из-за того, что можно внести дополнительное напряжение в кристаллы, так как раствор служит для них вмещающей массой.

Удобным приемом для отделения кристаллов от раствора является переворот (опрокидывание) тигля, когда кристаллы оказываются наверху. Переворот применим к заваренным тиглям и может использоваться для беззатравочного роста, если опрокидывание происходит в пределах печи. Плотные заваренные тигли обеспечивают высокую степень воспроизводимости при росте кристаллов, но затвердевание остаточного раствора при перевороте затрудняет удаление крышки и доступ к кристаллам. Вылить раствор из тигля можно, пробив отверстие в крышке небольшим стальным острием, после быстрого вывода тигля из печи. Затем тигель быстро возвращается в печь, которая медленно охлаждается до комнатной температуры.

### Техника перемешивания

В большинстве расплавов и высокотемпературных растворов в результате температурных различий (термической конвекции) и различий в плотности, возникающих из-за разных концентраций, существует свободная (естественная) конвекция. Средняя скорость конвекционных потоков для типичных высокотемпературных растворов составляет  $0,01—0,1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ; эта величина на два порядка меньше, чем типичные скорости потоков в перемешиваемых водных растворах. Когда конвекционные потоки нерегулярны или образуют конвекционные завихрения, может возникнуть спонтанное зародышеобразование. Непостоянная естественная конвекция может привести к полосчатости и нестабильному росту. Следовательно, необходим посто-

янный конвекционный поток, обеспечиваемый нагревом одних стенок тигля и охлаждением других или соответствующими температурным профилем и формой тигля.

Свободная конвекция раствора заметно улучшает условия питания растущего кристалла. Но часто этого оказывается недостаточно, так как в установившемся режиме свободной конвекции омывание кристалла может происходить неравномерно и отдельные грани могут оказаться в условиях недостаточного питания. Например, грани, перпендикулярные потоку раствора, оказываются в наиболее благоприятном положении. Кроме того, свободная конвекция часто не обеспечивает достаточного выравнивания концентрации вдоль поверхности кристалла. Увеличение же скорости движения раствора в этом случае возможно только за счет повышения разности температур между зоной, где находится растущий кристалл, и остальным объемом раствора, а это неизбежно сопровождается изменением пересыщения.

Режим вынужденного перемешивания позволяет обеспечить скорости движения раствора относительно кристалла от единиц до нескольких десятков сантиметров в секунду.

Искусственное перемешивание гомогенизирует расплав и уменьшает пограничный диффузионный слой, снижает неоднородность раствора на разных участках кристалла и быстро обеспечивает максимально устойчивую скорость роста. Эта скорость, возможная благодаря перемешиванию, позволяет сократить продолжительность эксперимента. Уменьшение толщины пограничного слоя влияет на механизм роста и структуру поверхности растущего кристалла. Поверхности кристаллов, растущих из перемешиваемых растворов при невысоком пересыщении, сравнимы с поверхностями кристаллов, растущих из ненасыщенных растворов.

При использовании затравочных кристаллов, закрепленных на мешалке, могут быть реализованы преимущества затравочного метода и высокой скорости роста из-за перемешивания. При этом должны быть тщательно отрегулированы такие параметры, как: скорость вращения, расстояние между осью вращения и стенками контейнера, ориентация и фиксация затравочного кристалла. Установлено, что резкое прекращение или перемена вращения влияют на рост кристалла, например, внезапное ускорение вращения может вызвать спонтанную кристаллизацию.

Укрепляя затравочный кристалл на затравкодержателе (рис. 12) обычно используют платиновую проволоку [23]. Так как платиновая проволока становится мягкой при рабочих температурах, а она должна быть как можно более тонкой, используют сплав платины с содержанием родия или иридия 1—10%. Толщина проволоки колеблется в пределах 0,1—0,5 мм в зависимости от размера затравки, степени перемешивания и продолжительности эксперимента.

Кроме рассмотренных выше способов перемешивания, для выращивания кристаллов из высокотемпературных растворов с летучими компонентами широко используется так называемое ускоренное враще-

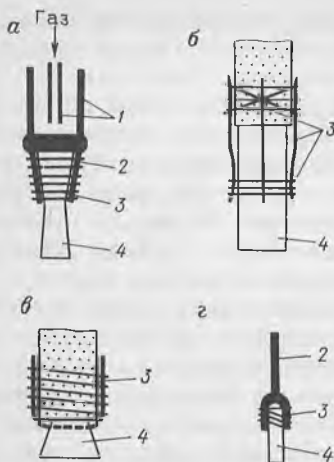


Рис. 12. Способы крепления затравочных кристаллов [23]:

*а*—газоохлаждаемый трубчатый затравкодержатель; *б*—крепление к штоку с помощью накладных проволочек; *в*—крепление к штоку с помощью проволоки, продетой сквозь отверстие в затравке; *г*—затравкодержатель вилкообразной формы; 1—платиновые трубки; 2—платиновый стержень; 3—платиновые проволочки; 4—затравочный кристалл

ние закрытого тигля, заключающееся в чередовании циклов вращения и контрвращения. Техника ускоренного вращения тигля позволяет, во-первых, ограничить в тигле зародышеобразование местным охлаждением до одного-трех кристаллов и, во-вторых, растить большие кристаллы, свободные от включений [23].

Перемешивание применяется при промышленном синтезе изумрудов, но в литературе не приведены детали процесса [36]. Несомненно, что в любом крупномасштабном промышленном синтезе перемешивание найдет применение; опыт, полученный при выращивании кристаллов из водных растворов, применим к росту кристаллов из высокотемпературных растворов и расплавов.

## ГЛАВА 3

### ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ СИЛИКАТОВ

Для планирования и успешного проведения экспериментов по синтезу кристаллов силикатов необходимо учитывать большое количество различных факторов. Среди этих факторов основную роль играют химические и физические характеристики конкретного кристаллизующего вещества. Индивидуальная совокупность свойств кристалла должна учитываться при подборе методики синтеза или способа выращивания монокристалла. Подобным образом определяется техническое оборудование, необходимое для осуществления кристаллизации.

Требование достаточной полноты информации о синтезируемых силикатах учитывалось при составлении настоящего обзора. При

этом придерживались следующей последовательности в изложении:

минералогическое название; химическая формула; особенности кристаллической структуры с известными пределами изоморфного замещения;

формы нахождения минералов; свойства природных кристаллов; области практического использования;

поведение кристаллов при нагревании; особенности при проведении синтеза; свойства, важные при выборе метода синтеза.

Описание использованных методов синтеза начинается с простых способов, например, твердофазовой кристаллизации, и заканчивается более сложными в техническом отношении способами получения монокристаллов. Приведенный материал излагается, как правило, в хронологической последовательности. Особое внимание уделяется методам получения монокристаллов с подробной характеристикой результатов синтеза.

Начнем описание получения силикатов с более простых в структурном отношении кристаллов в соответствии с классификацией, приведенной в [8]. Отступление от этого принципа в ряде случаев вызвано целесообразностью объединения материала по признаку подобия химического состава. Таким образом составлены разделы о редкоземельных силикатах, силикатах лития и других полиморфных модификациях кристаллов.

## СИЛЕНИТ

Силленитом в минералогии называются природные кристаллы кубической модификации оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В искусственных образцах, полученных при кристаллизации расплава  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , определены примеси Si, Al, Fe, которые, по мнению Л. Силлена, могут обуславливать устойчивость кубической модификации или же быть составной частью этого соединения. В дальнейшем силленитом стали называть искусственный кубический силикат висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , имеющий теоретический состав (в %):  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  97,85;  $\text{SiO}_2$  2,15.

По данным структурных исследований, проведенных С. Абрахамсоном и др., в элементарной ячейке  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  в вершинах и центре располагаются  $\text{SiO}_4$ -тетраэдры, а  $\text{BiO}_7$ -полиэдры находятся между ними. По уточненным данным, состав реальных кристаллов отвечает формуле  $\text{Bi}_x\text{SiO}_{1,5x+2}$ , где  $x$  может изменяться от  $11,77 \pm 0,03$  до  $12,5 \pm 0,010$ .

Синтезированы германиевый аналог силленита, а также непрерывные твердые растворы  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} - \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Активирование кристаллов редкоземельными элементами делает перспективным использование их в качестве оптических квантовых генераторов и усилителей.

Монокристаллы силикатов висмута обладают пьезоэлектрическими, электрооптическими, нелинейными оптическими и акустическими свойствами (табл. 10).

## Физические свойства кристаллов силикатов висмута

Физическая константа	Силленит $\text{Bi}_2\text{SiO}_7$	Эвлитин $\text{Bi}_4[\text{SiO}_4]_3$
Постоянная решетки, нм	1,0102	1,0288
Плотность, г/см <sup>3</sup>	9,14	6,8
Твердость (по шкале Мооса)	5	6
Показатель преломления	2,54	2,06
Область оптической прозрачности, мкм	0,4—6	0,3—5,2
Температура плавления, °С	$880 \pm 2$	$1020 \pm 3$
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$1 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
Относительная диэлектрическая проницаемость	160	—
Тангенс диэлектрических потерь при 20° С	0,06	—
Ширина запрещенной зоны, эВ	—	4,08

По данным Е. И. Сперанской, и других, силленит образует эвтектику с оксидом висмута при 810° С; силленит с эвлитиниом  $\text{Bi}_4[\text{SiO}_4]_3$  образует эвтектику при 870° С.

Промышленный выпуск кристаллических силикатов висмута и изделий из них освоен в США (фирма Harshow Chemical Co.), Японии (фирма Hitachi), Франции (фирма Crismatec).

Монокристаллы силиката висмута со структурой силленита выращивают из стехиометричного расплава методом Чохральского в платиновых тиглях в кислородсодержащей атмосфере. Условия роста детально описаны И. Брайсом и др. [48].

При проведении ростовых экспериментов установлено, что существенное влияние на конвекцию расплава в тигле, а следовательно, и на форму фронта кристаллизации оказывают соотношения диаметра растущего кристалла, диаметра тигля, вертикальных и радиальных температурных градиентов в расплаве, скорости вращения и вытягивания кристалла (табл. 11). Критическое значение скорости вращения растущего кристалла, обеспечивающее стабильный рост, описывается уравнением

$$\omega_c = \frac{(1,575 \pm 0,075) G_r^{1/3}}{h^{1/3} R_1 (1 - R_1^2/R_2^2)},$$

где  $G_r$  — радиальный температурный градиент на поверхности расплава;  $h$  — глубина расплава;  $R_1$  — радиус кристалла;  $R_2$  — радиус зеркала расплава. Это выражение позволяет подобрать оптимальные условия выращивания качественного кристалла силленита с ошибкой не более 5%.

Скорость вытягивания кристалла при заданных условиях зависит от диаметра получаемого кристалла. При диаметре около 15 мм скорость вытягивания может быть до 6 мм/ч, при диаметре 30—40 мм — менее 4 мм/ч [48].

## Критические условия выращивания кристаллов методом Чохральского [48]

Диаметр кристалла, см	Диаметр тигля, см	Глубина расплава, см	Температурные градиенты, С/см			Максимальная скорость вращения кристалла, мин <sup>-1</sup>
			радиальный по поверхности расплава	вертикальный по оси расплава	вертикальный по стенке тигля	
1,0—1,2	3,5	2,5	70	12	10	70
1,0—1,2	3,5	1,5	80	30	10	100
1,5—1,8	3,5	2,5	55	12	10	45
2,5—3,0	5,0	4,0	75	4	12	25
3,0—3,5	6,0	4,5	50	2	17	20
3,4—3,8	8,6	6,0	40	1	20	10
3,4—3,8	8,6	3,0	20	1	10	15

Свойства расплава силиката висмута детально изучены Р. Виффином и др.

Динамическая вязкость, мПа·с .....	23 (900° С); 15 (950° С)
Плотность, г/см <sup>3</sup> .....	7,63 (910° С)
Кинематическая вязкость, см <sup>2</sup> /с .....	0,03
Коэффициент тепловой диффузии, см <sup>2</sup> /с .....	1,15 · 10 <sup>-3</sup>
Число Прандтля .....	26
Температурный коэффициент объемного расширения, К <sup>-1</sup> .....	7 · 10 <sup>-5</sup>

Полученные данные позволяют подбирать наиболее оптимальные условия для выращивания качественных кристаллов.

Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  оптического качества выращены А. Р. Тангуари и другими методом Чохральского. Опыты проводили на воздухе с использованием платиновых тиглей объемом 50 см<sup>3</sup> и высотой 4 см. Использовались затравки, ориентированные по  $\langle 001 \rangle$  или  $\langle 111 \rangle$ . Скорость вращения затравки 3—20 мин<sup>-1</sup> при неподвижном тигле, скорость вытягивания кристалла 3—5 мм/ч. Получены кристаллы светло-желтого цвета длиной 50 мм и диаметром 10—20 мм. На кристаллах, выращенных по направлению  $\langle 001 \rangle$ , обычно появление граней (100). Кристаллы с направлением роста  $\langle 111 \rangle$  огранены плоскостями (110). Среди дефектов в кристаллах отмечают селективное декорирование, оптическая неоднородность и ростовые напряжения.

Методом, описанным в [48], Г. М. Сафонов и другие вырастили монокристаллы силиката и германата висмута, а также кристаллы твердых растворов (табл. 12).

Влияние скорости вращения на рост монокристаллов силиката и германата висмута при выращивании методом Чохральского изучено П. Пиконе. Кристаллы длиной 60 и диаметром 15 мм выращены при скорости вращения 20—50 мин<sup>-1</sup> и скорости вытягивания 2 мм/ч. При скоростях вращения менее 30 мин<sup>-1</sup> были получены округлые кристаллы, имеющие в центральной части дефект в виде темноок-

Технологические режимы выращивания кристаллов со структурой силленита методом Чохральского.  
По Г. М. Сафонову и др.

Соединение	Температура, °С		Скорость	
	плавления	расплава	вращения, мин <sup>-1</sup>	вытягивания, мм/ч
Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>	885	1020	1,8	2—4
Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>	923	945	1,8	2—4
Bi <sub>12</sub> Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> O <sub>20</sub>	885—923	910—935	1,8	2—4

ращенного стержня (рис. 13) или сердцевины диаметром 1—2 мм. Этот дефект отсутствует в кристаллах, полученных при скоростях вращения более 35 мин<sup>-1</sup>. Такие кристаллы имеют отчетливое ограничение. Предполагается, что центральные затемненные участки кристаллов обусловлены нарушением химического состава, вызванным недостаточной гомогенностью расплава в момент кристаллизации. Этот дефект исчезает при увеличении периферийной скорости вращения кристалла, приводящей к вогнутой форме поверхности растущего кристалла.

Монокристаллы силленита диаметром 2 и длиной 5 см выращены Р. Алдрихом и другими методом Чохральского. Кристаллы содержали примесь свинца, поскольку в исходную шихту добавлялся PbO. Были измерены электрические свойства кристаллов: удельное электрическое сопротивление —  $5 \cdot 10^{13}$  Ом·см, диэлектрическая постоянная — 56, тангенс диэлектрических потерь — 0,0015. Область оптической прозрачности кристаллов составляет 0,45—7,5 мкм, ширина запрещенной зоны — 3,15—3,25 эВ, электрооптический коэффициент  $r_{41} = 5 \cdot 10^{-10}$  см/В. Силленит имеет оптическую активность со знаком (+) и обладает *p*-типом проводимости в темноте.

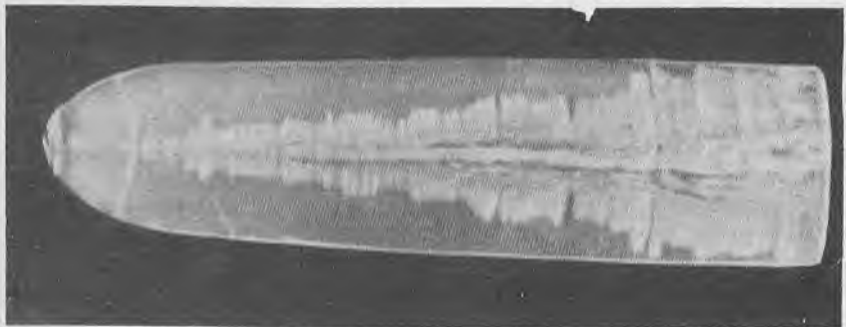


Рис. 13. Монокристалл силленита с центральным дефектом. Нат. вел. Фото В. А. Нефедова

Эпитаксиальные пленки  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  со структурой силленита получили из газовой фазы И. Нагао и И. Мимура. Пленки толщиной 2,4 мкм получены в широком диапазоне составов  $x=10,8-17,6$ , где  $x$ —атомное отношение висмута к кремнию в выросшем слое. В качестве подложки использовались монокристалльные пластины  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  с ориентацией (111), вырезанные из кристаллов, выращенных методом Чохральского. Источник металлического висмута располагался в зоне с температурой 750—800° С. В эту зону раздельно подавались кислород со скоростью 500 см<sup>3</sup>/мин и азот со скоростью 1—21 см<sup>3</sup>/мин. Зона с источником кремния (алкоголят кремния) продувалась азотом со скоростью 2—10 см<sup>3</sup>/мин при температуре 0—5° С. В зоне с кристаллической подложкой происходила химическая реакция образования кристаллической пленки силленита со скоростью роста 2—8 мкм/ч.

## ЭВЛИТИН

Кристаллы ортосиликата висмута-эвлитина  $\text{Bi}_4[\text{SiO}_4]_3$  относятся к кубической сингонии. Кристаллическая структура построена из изолированных тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$  и кислородных треугольников, образованных ближайшими к висмуту атомами кислорода. Атом висмута находится на некотором удалении от плоскости кислородного треугольника (так называемая зонтичная тройная координация). Каждый тетраэдр  $\text{SiO}_4$  по вершинам сцеплен с четырьмя висмутовыми «зонтиками», а каждый «зонтик»—с тремя тетраэдрами. Таким образом создается трехмерный каркас, аналогичный структуре кварца.

Теоретический состав (в %):  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  83,8;  $\text{SiO}_2$  16,2. Экспериментально доказана возможность изоморфного замещения  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров в структуре эвлитина группами  $(\text{GeO}_4)$ ,  $(\text{CrO}_4)$ ,  $(\text{VO}_4)$ ,  $(\text{SO}_4)$ ,  $(\text{AsO}_4)$  и  $(\text{PO}_4)$  при условии компенсации заряда, например, путем замещения  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Pb}^{2+}$  [8].

Кристаллы тетраэдрического облика, с обычно развитыми гранями (211), иногда (100), (110), (111), редко (511) [8]. Известны двойники прорастания по (100). Спайность отсутствует. Кристаллы хрупкие, окрашены в различные оттенки желтого и красного цветов, редко бесцветные. В концентрированной соляной кислоте эвлитин растворяется с образованием студенистой массы. Основные свойства эвлитина приведены в табл. 12.

Эвлитин плавится конгруэнтно при 1020° С. По данным Е. И. Сперанской и других эвлитин образует эвтектику с диоксидом кремния при 970° С.

Кристаллы эвлитина и его германиевого аналога обладают уникальными скинтилляционными свойствами, по которым превосходят известные щелочногалоидные кристаллы. В качестве скинтилляторов кристаллы эвлитина широко используются в ядерной физике, геофизике, ядерной медицине и космической технике.

Твердофазовый синтез эвлитина при температуре 800° С из порошкообразных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  осуществили Г. Гютард и Р. Пиеррот. Из расплавных методов получения монокристаллов наиболее распространен метод Чохральского с использованием платиновых тиглей.

Первое сообщение о выращивании кристаллов эвлитина из расплава было сделано в 1965 г. Р. Ниче, который использовал оптический способ нагрева. Было установлено, что для получения кристаллов оптического качества существенное значение имеет чистота исходных компонентов шихты, в частности, чистота оксида висмута не ниже 99,999% основного вещества, диоксида кремния не ниже 99,99999%.

В США, Японии, Франции выращивают методом Чохральского кристаллы эвлитина диаметром 30—65 и длиной до 250 мм. В Шанхайском институте керамики (Китай) разработана методика получения кристаллов эвлитина в форме пластин горизонтальным вариантом метода Бриджмена в платиновых лодочках.

При выращивании методом Чохральского расплав предварительно гомогенизируют при температуре около 1400° С в течение 2—48 ч, после чего снижают температуру до ростовой. Используются затравочные кристаллы с направлением роста обычно  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  или  $\langle 111 \rangle$ . Выращивание производят в атмосфере кислорода или воздуха со скоростью вытягивания 1—6 мм/ч при скорости вращения затравки 10—60 мин<sup>-1</sup>.

В кристаллах, полученных методом Чохральского, присутствуют различные дефекты: включения платины и метастабильных фаз, микропузырьки, ростовые напряжения. При легировании кристаллов наблюдаются включения сложных фаз, обогащенных примесью-активатором.

С целью улучшения качества кристаллов В. Ф. Каргин использовал в качестве шихты мелкие кристаллы эвлитина (3—5 мм), синтезированные предварительно в гидротермальных условиях. Другим приемом, позволяющим избавиться от примесей в шихтовых материалах, является многократная перекристаллизация материала либо зонной плавкой, либо методом Чохральского.

## ГРАНАТ

Минералы группы гранатов относятся к островным силикатам кубической сингонии с общей формулой  $R_2^{3+}R_3^{2+}[\text{SiO}_4]_3$ , где  $R^{2+} = \text{Ca}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}$ , а  $R^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}$  [5]. Структура гранатов составлена тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  и октаэдрами  $R^{3+}\text{O}_6$ , связанными между собой вершинами в каркас. Обычно это твердые растворы, в которых преобладают два компонента (минала), а остальные составляют 10—20 мол. долей (в %).

В природе встречаются лишь промежуточные члены изоморфных рядов; крайние члены, полученные искусственным путем, выделяются под следующими названиями (табл. 13) [8].

## Изоморфные ряды гранатов

Изоморфный ряд	Минерал	Параметр решетки $a_0$ (нм)
Алюминиевые	пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$	1,1459
	гроссулярь $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$	1,1851
	спессартин $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$	1,1621
	альмандин $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$	1,1526
	кимцит $Ca_3Zr_2[Al_2SiO_{12}]$	1,246
Циркониевые	голдманит $Ca_3V_2[SiO_4]_3$	1,215
	яматоит $Mn_3V_2[SiO_4]_3$	1,185
Ванадиевые	кноррингит $Mg_3Cr_2[SiO_4]_3$	1,1659
	уваровит $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$	1,200
Хромовые	меджорит $Mg_3(Fe, Si)_2[SiO_4]_3$	1,1524
	андрадит $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$	1,2048

Природные или синтетические кристаллы со структурой граната известны для 40 элементов. Среди искусственных соединений со структурой граната Б. В. Милль установил вхождение в октаэдрические позиции: Ca, V, In, Sc, Al, Fe, Cr, Mg,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ , Rh,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , Zr, Ti; Si замещается Ge, Ga, Fe, Ti, Zr.

Кристаллы граната принадлежат к гексаэдрическому классу симметрии. Самой характерной и наиболее распространенной формой является (110), как самостоятельная форма часто встречается (211); обычные также комбинации этих форм. Реже наблюдаются формы: (100), (111), (210), (332), (321) [8].

Развитие отдельных граней на кристаллах гранатов, как предполагает А. А. Ярошевский, зависит от изменения относительных концентраций  $R^{2+}$  и  $R^{3+}$  в растворах: при повышении концентрации  $R^{3+}$  на кристаллах преимущественно развиваются грани (211), а при относительном избытке  $R^{2+}$  — грани (110).

Спайность у кристаллов обычно отсутствует, при ударе образуются осколки с острыми краями. Хрупки, в плотных массах очень прочны. Твердость по шкале Мооса 6—7,5. Плотность зависит от состава (см. табл. 14).

Таблица 14

## Физические свойства минералов группы гранатов [8]

Название	Твердость по Моосу	Микротвердость, ГПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Пироп	7—7,5	—	3,47—4,04
Гроссулярь	6,5—7	10,6—15,30	3,18—3,82
Спессартин	7—7,5	—	3,78—4,28
Альмандин	7—7,5	12,04—12,65	3,7—4,26
Уваровит	7,5	—	3,42—3,79
Андрадит	6,5—7,5	9,02—13,43	3,58—4,08

Название	$-\Delta H_{298}$ , кДж/моль	$S_{298}$ , Дж/(моль · К)	$-\Delta Z_{298}$ , кДж/моль	Температура плавления, °С
Пироп	5981,0	242,8	6018,1	1185
Гроссуляр	6196,5	241,4	6280,1	1260
Спессартин	5502,0	1157,5	5356,4	1195
Альмандин	4991,5	1157,5	4981,1	~900
Уваровит	5887,7	1164,5	5538,4	1490
Андрадит	5900,3	1164,5	5550,9	1180

Цвет часто красный, бурый, желтый, зеленый, черный; бесцветные гранаты редки. Окраску могут вызывать ионы железа и марганца, а также хрома и титана.

Магнитная восприимчивость железисто-магнезиальных гранатов пропорциональна содержанию железа. Ферромагнитными свойствами обладают искусственные гранаты, содержащие железо в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях. В соединении  $Y_3Fe_2[FeO_4]_3$  все железо имеет заряд +3; магнитный момент составляет 2/3 от магнитного момента магнетита, точка Кюри—545 К [8].

Для природных алюминиевых и железистых гранатов К. С. Александров и другие определили усредненные значения модулей продольной упругости 230,5—245,4 ГПа, сдвига 9,08—9,50 Па, объемного сжатия 14,74—17,17 Па и коэффициент Пуассона, равный 0,24—0,27.

Сложный состав определяет широкую цветовую гамму кристаллов. Изумрудно-зеленая разновидность андрадита (демантоид)  $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$  имеет высокий показатель преломления 1,888 и самую большую для драгоценных камней дисперсию интервала  $B-G$ , равную 0,057 (у алмаза 0,044) [15]. Показатели преломления зависят от состава гранатов и варьируют от 1,73 до 2,01.

По Д. С. Коржинскому, гранаты, содержащие менее 40% андрадита (показатель преломления меньше 1,807), изотропны или слабо анизотропны; гранаты с содержанием более 60% андрадита (показатель преломления больше 1,837) изотропны; гранаты с 40—60% андрадитовой молекулы сильно анизотропны и обнаруживают секториальное строение.

У отдельных гранатов проявляется астеризм в виде четырех-, шести- или восьмилучевой звезды, у некоторых альмандинов—в виде 12 четырехлучевых звезд [8]. Состав кристаллических включений, вызывающих астеризм, точно не определен.

Гранаты высокой твердости применяются в качестве абразивного материала. Прозрачные и красиво окрашенные гранаты издавна употребляются в ювелирном деле [15].

Большое число искусственных монокристаллов сложных оксидов со структурой граната типа  $Y_3Al_5O_{12}$  (гранатиты) выращивается разными методами в промышленном масштабе и используется в квантовой электронике и ювелирном деле [12].

Хотя большинство силикатных гранатов может быть синтезировано в гидротермальных условиях, размеры образующихся кристаллов

редко достигают 1 мм, и получение этим методом более крупных кристаллов весьма затруднительно [5]. Многочисленными исследованиями показано, что синтез гранатов успешно протекает при высоких давлениях в сухих системах.

В. С. Ровша получил пироп из смеси оксидов магния, алюминия и кремния при нагревании до  $1600^{\circ}\text{C}$  и давлении 5—6 ГПа. Пироп стабилен в диапазоне температур  $1000\text{—}1750^{\circ}\text{C}$  при давлении 1,5—4 ГПа и при меньшем давлении, по данным Ф. Бойда, распадается на Al-энстатит, сапфирин и силлиманит [8].

С. С. Коляго и Д. В. Калинин установили устойчивость гроссуляра до температуры  $850^{\circ}\text{C}$  при давлении 0,2 ГПа и до  $800^{\circ}\text{C}$  при давлении 0,1 ГПа. Гроссуляр с содержанием 15% андрадитовой составляющей получен при температуре  $950^{\circ}\text{C}$  и давлении 40 МПа. При синтезе в водосодержащих системах обычных давления, не превышающие 0,2 ГПа [8]. В сухой системе гроссуляр получен Л. Коусом при нагревании смеси каолинита,  $\text{SiO}_2$ , CaO и  $\text{CaCl}_2$  до  $900^{\circ}\text{C}$  при давлении 2 ГПа.

Спессартин синтезирован М. Мишель-Леви при нагревании смеси оксидов кремния и алюминия, карбонатов железа и марганца до  $500^{\circ}\text{C}$  при давлении 50 и 100 МПа; добавка гексафторсиликата натрия способствовала увеличению размеров кристаллов.

Альмандин состава  $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  получен Х. Иодером из стекла соответствующего состава и из смеси двухводного оксалата железа,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и стеклового  $\text{SiO}_2$  при температурах  $830\text{—}1030^{\circ}\text{C}$  и давлении 0,2—1 ГПа. Ниже  $785^{\circ}\text{C}$  альмандин устойчив при атмосферном давлении, а выше  $800^{\circ}\text{C}$ —при давлении 0,2 ГПа. При нагревании до  $900^{\circ}\text{C}$  распадается на смесь герцинита, железистого кордиерита и фаялита [8].

Уваровит может быть синтезирован в широком диапазоне давлений (от атмосферного до 2 ГПа) [8]: при нагревании смеси CaO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  до  $855^{\circ}\text{C}$  при давлении 0,1 МПа в течение 150 ч; при  $1200^{\circ}\text{C}$ —в течение 100 ч; при  $1490^{\circ}\text{C}$  распадается на псевдоволластонит и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Поликристаллический уваровит получен Л. Коусом из смеси волластонита,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{CrCl}_3$  при  $900^{\circ}\text{C}$  и давлении 2 ГПа.

Кристаллизацию силикатных и других гранатов из растворов в расплавленных солях детально изучал Б. Милль [7]. Кристаллы уваровита  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$  и его скандиевого аналога  $\text{Ca}_3\text{Sc}[\text{SiO}_4]_3$  размером 4,5—5 мм получены из растворов в расплавленной смеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , спонтанной кристаллизацией при охлаждении со скоростью 1,5—2  $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ . Опыты проводились в платиновых тиглях с навеской шихты 30 г. Использовались следующие составы смесей (в %):  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  46,4;  $\text{V}_2\text{O}_5$  11,6;  $\text{CaCO}_3$  18,0;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  6;  $\text{SiO}_2$  18,0 для уваровита и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  52,0;  $\text{V}_2\text{O}_5$  13,0;  $\text{CaCO}_3$  15,0;  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  5,0;  $\text{SiO}_2$  15,0 для Sc-уваровита. Охлаждение производилось от  $1280$  до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Кристаллы отмывались от застывшего растворителя кипячением с разбавленной азотной кислотой. Содержания примесей вакадия и висмута из растворителя в уваровите и Sc-гранате составляют

соответственно (в %): 0,40 и 0,49; 0,21 и 0,13. В огранке уваровита кроме формы (110) наблюдались хорошо развитые грани куба (100), редкие для гранатов.

Установлено [7], что растворители на основе соединений свинца ( $PbO$ ,  $PbF_2$ ) и оксида висмута не пригодны для кристаллизации силикатных гранатов. Необходимо введение в систему «кислого» компонента. Весьма эффективной добавкой к основным оксидам является  $V_2O_5$ . Растворители состава  $2PbO \cdot V_2O_5$  и  $4Bi_2O_3 \cdot V_2O_5$  позволяют получать кристаллы некоторых гранатов. Растворимость гранатообразующих оксидов в указанных флюсах достигает 40—50% при 1200—1280° С. Ванадаты свинца и висмута практически не летучи и не агрессивны по отношению к платине. Добавка  $V_2O_3$  к  $PbO$  и  $Bi_2O_3$  позволяет кристаллизовать ряд гранатов, но из-за повышенной по сравнению с ванадатными расплавами вязкости качество кристаллов невысокое. Серьезным недостатком свинец- и, особенно, висмут-боратных расплавов с содержанием  $V_2O_3$  до 10—15% является повышенная агрессивность по отношению к платине. Недостатком ванадийсодержащих растворителей является вхождение ванадия в кристаллы, приводящее к появлению окраски. Параметры решетки кристаллов с ванадием примерно на 0,001 нм больше, чем у гранатов, не содержащих ванадия.

Для синтеза гранатов с катионами переходных металлов —  $Mg_3Mn_2[SiO_4]_3$ ,  $Mn_3Fe_2[SiO_4]_3$  и  $Fe_3Fe_2[SiO_4]_3$  — необходимы, по данным Б. А. Фурсенко, повышенные давления и специфические окислительно-восстановительные условия. Кристаллы составов:  $Mn_3Cr_2[SiO_4]_3$ ,  $Fe_3Cr_2[SiO_4]_3$  и  $Mg_3Cr_2[SiO_4]_3$  получены при давлении выше 5—6 ГПа.

Необычные кристаллы состава  $Mn_3(Mn, Si)[SiO_4]_3$  синтезированы А. Рингвудом при давлении 12 ГПа, а кристаллы  $Mg_3(Mg, Si)[SiO_4]_3$  — 18—20 ГПа и температуре выше 1800° С. Подобная октаэдрическая координация катионов кремния наблюдалась Н. Соболевым в природных гранатах глубинного происхождения.

Андрадит синтезирован из смеси порошков соответствующих оксидов при 1280° С и атмосферном давлении (в течение 720 ч), а также при 480° С и давлении 15 МПа [8].

Значительные результаты по синтезу андрадита получены при использовании раствор-расплавного метода. Бурые мелкие (0,2 мм в поперечнике) гранатоэдры состава:  $(Ca, Mn)_3Fe_2[SiO_4]_3$  получил Г. Эспиг путем выдержки в течение нескольких суток при температуре 900° С раствора шихты состава:  $FeCO_3 + MnCO_3 + SiO_2$  в расплаве молибдата лития, фторида и хлорида кальция. Смесь карбонатов помещалась на дно платинового тигля, выше располагался флюс:  $CaCl_2$  и  $CaF_2$ , в соотношении 86:14 с добавкой 10% кислого молибдата лития, сверху плавали кусочки кварцевого стекла. Кристаллы граната образовались совместно с октаэдрами магнетита на плавающем кварцевом стекле.

Монокристаллы искусственного граната состава:  $Y_{2,9-x}Bi_{0,1}Ca_xFe_{5-x}^{3+}[Si_xO_{12}]$ , ( $x=0,6-1,3$ ) получили М. Шебер,

А. Грил и И. Шидловски при использовании растворителя  $PbO + B_2O_3$ . Смесь оксидов (мол. количества, %):  $Y_2O_3$  4;  $(CaO + SiO_2)$  25;  $Fe_2O_3$  25;  $PbO$  30;  $Bi_2O_3$  8;  $MoO_3$  5;  $B_2O_3$  3 загружали в платиновый тигель объемом  $50 \text{ см}^3$  ( $200 \text{ см}^3$ ), выдерживали при температуре  $1320^\circ \text{C}$  в течение 1 сут и охлаждали со скоростью  $2,3^\circ \text{C/ч}$  до  $1270^\circ \text{C}$ . Размер кристаллов  $0,2\text{--}0,5 \text{ мм}$ . Удельное сопротивление при  $20^\circ \text{C}$  превышает  $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ; установлено, что точка Кюри уменьшается с возрастанием  $x$ .

Способ получения зеленого граната запатентовал Ц. Синдзи. Смесь порошков  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  с добавками  $0,1\text{--}0,5\%$   $Cr_2O_3$  и  $0,1\text{--}5\%$   $Y_2O_3$  помещается в трубку из кварцевого стекла, которую затем вакуумируют, нагревают в электропечи до температуры  $1500^\circ \text{C}$  и выдерживают в этих условиях в течение 4 ч. Полученный в результате спекания стержень используют при кристаллизации методом зонной плавки. Выращенные образцы зеленого граната имеют высокое качество.

## ЦИРКОН

Циркон  $Zr [SiO_4]$ —наиболее распространенный представитель группы минералов, к которым относятся силикаты  $Zr$ ,  $Th$  и  $U$  со структурой островного типа. Структура циркона состоит из изолированных тетраэдров  $SiO_4$ , связанных между собой атомами  $Zr$ , находящихся в окружении восьми атомов кислорода. Изоморфизм между отдельными членами группы является частичным. Циркон содержит до  $1\%$   $ThSiO_4$  и менее  $5\%$   $USiO_4$  [8].

Теоретический состав циркона (в %):  $ZrO_2$  67,01;  $SiO_2$  32,99. Для природных цирконов характерно присутствие самых разнообразных изоморфных примесей (в %):  $HfO_2$  ( $O, n - 5$ );  $CaO$  ( $O, n - 4,7$ );  $Y_2O_3$  ( $1,5\text{--}6,8$ );  $ThO_2$  ( $O, n - 1,5$ );  $Nb_2O_5$  ( $O, n$ );  $Al_2O_3$  ( $O, n - 5,5$ );  $Fe_2O_3$  ( $O, n - 4,3$ ), кроме того, стронций, титан, марганец и др. [5]. Примесные элементы образуют в структуре циркона ионы с разной степенью окисления, которая может изменяться при нагревании или облучении кристаллов:  $U^{4+} \rightleftharpoons U^{5+}$ ,  $Nb^{4+} \rightleftharpoons Nb^{5+}$  и др. На примере синтетических образцов циркона впервые были определены замещения типа:  $Cr^{5+} \rightarrow Si^{4+}$ ,  $Co^{2+} \rightarrow Si^{4+}$  [12].

Одиночные кристаллы достигают размера до  $10 \text{ см}$  и более. Порядок значимости форм по И. И. Шафрановскому: (111), (100), (311), (331), (101). Кристаллы очень разнообразны, по облику могут быть разделены на две большие группы [8]: 1) призматические; 2) дипирамидальные. Двойники циркона: крестообразные прорастания по (111) и (221), коленчатые и крестообразные по (101).

Спайность несовершенная по (110) и (111). Твердость по шкале Мооса 7,5, микротвердость по классификации С. И. Лебедевой в пределах  $8,24\text{--}14,32 \text{ ГПа}$ ; грани (111) имеют большую твердость, чем грани (110). Плотность около  $4,7 \text{ г/см}^3$ . Коэффициент объемного сжатия  $47,6\text{--}48,3 \text{ нПа}^{-1}$  [8].

Примесь различных ионов-хромофоров окрашивает циркон в разные цвета:  $\text{Fe}^{3+}$  — коричневый,  $\text{Cr}^{3+}$  — зеленый,  $\text{Co}$  — красный,  $\text{V}^{5+}$  — голубой,  $\text{Mn}^{2+}$  — розовый,  $\text{Nd}$  — бледно-пурпурный,  $\text{Pr}$  — бледно-желтый,  $\text{Cu}$  — зеленый [8]. Оптические свойства кристаллов:  $n_o = 1,940 - 1,960$ ;  $n_e = 2,000 - 2,010$ ; двупреломление по базисной грани  $0,0594 - 0,10$ ; дисперсия  $0,043$ .

Циркон является типичным диэлектриком: удельное электрическое сопротивление в интервале температур  $20 - 200^\circ \text{C}$  составляет  $10^{14} - 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , относительная диэлектрическая проницаемость при  $20^\circ \text{C}$   $12,6 - 12,8$  [12]. Термолюминесцирует; интенсивность термолюминесценции зависит от элементов-примесей:  $\text{Mn}$  и  $\text{Sr}$  способствуют свечению, примесь  $\text{Fe}$  ослабляет термолюминесценцию [8].

Тонко измельченный циркон слабо разлагается концентрированной серной кислотой, травится парами фтористоводородной кислоты. Инертен при высоких температурах по отношению к платине. Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур  $20 - 1000^\circ \text{C}$  параллельно удлинению кристаллов составляет  $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , перпендикулярно к удлинению —  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Кристаллы не разрушаются при резком изменении температуры (тепловом ударе) [12].

Степень разложения циркона на  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  зависит от температуры и времени нагревания; полная диссоциация происходит при  $1800^\circ \text{C}$  в течение 6 ч. Продукты диссоциации: моноклинная форма  $\text{ZrO}_2$  и кристобалит (или стекло). По данным В. Буттермана и В. Фостера, верхний предел устойчивости циркона  $1669 - 1683^\circ \text{C}$ . При температуре выше  $1800^\circ \text{C}$  Н. А. Тороповым и Ф. Я. Галаховым наблюдалась диссоциация с появлением стекла и микрокристаллов с последующей ликвацией и образованием двух несмешивающихся жидкостей.

Циркон обладает комплексом свойств, позволяющих изготавливать из него оптические линзы, высокотемпературные окна, электрические изоляторы, химически устойчивые изделия и огнеупоры специального назначения. Циркон легко легируется многими элементами и поэтому может найти широкое применение в электронике, в качестве поляризаторов в оптических и квантовых генераторах; кристаллы пригодны для использования в качестве люминесцирующих сред. По интенсивности игры света циркон почти не уступает алмазу, поэтому его применяют в качестве ювелирного сырья [1].

Монокристаллы ортосиликата циркония и гафния размером до 3 мм получил Ф. Хуллигер с помощью реакции переноса компонентов галлоидными соединениями. Использовались летучие фториды циркония, гафния и кремния. Опыты проводились в проточной системе, имеющей определенный температурный градиент.

Возможности гидротермального метода синтеза ограничены необходимостью создания высоких параметров (температура более  $600^\circ \text{C}$ , давление  $0,1 - 0,2 \text{ ГПа}$ ) в автоклаве. Дефектные кристаллы циркона размером более 1 см выращены Р. Белтом и другими на затравочных пластинах природного циркона в гидротермальных условиях.

При отсутствии природных кристаллов-затравок хорошего качества наиболее перспективной является методика кристаллизации из раствора в расплаве, обеспечивающая при спонтанном зарождении получение ограненных монокристаллов. Успех выращивания кристаллов раствор-расплавным методом во многом определяется правильным выбором флюса.

Имеющиеся данные о генезисе природного циркона свидетельствуют о том, что акцессорный циркон в рудоносных гранитах является одним из главных концентраторов фтора. В парагенезисе с цирконом встречается топаз и литийсодержащий биотит.

При получении кристаллов циркона спонтанного зарождения использовались различные смеси флюсов. А. Баллман и Р. Лодиз применяли  $\text{Na}_2\text{O} + 3\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + 3\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$ ; последний состав использовали также А. Чейз и Дж. Осмер, М. Абрахам и др., Р. Рейнолдс и др. Растворители  $\text{Li}_2\text{O} + 2\text{WO}_3$  и  $2\text{Li}_2\text{O} + 3\text{V}_2\text{O}_5$  испытывались Р. Дармараяном, Р. Белтом и Р. Путтбахом, показавшими, что шихта циркона из оксидов циркония хорошо растворяется в смесях на основе  $\text{PbO}$  или  $\text{PbF}_2$ . Ванадатные растворители типа  $\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$  и  $3\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  применили Д. Белл и Б. Ванклин. Фторидные флюсы  $\text{PbO} + \text{PbF}_2$  и  $\text{MoO} + \text{PbF}_3$  использовала в своих опытах Б. Ванклин [49]. В качестве возможных растворителей и кристаллизационных сред были изучены двойные системы  $\text{MeF} - \text{Э}_x\text{O}_y$ , где Me — щелочной металл; Э — комплексообразующий элемент (V, Mo, W) [12]. Определено, что в системах, содержащих тяжелые щелочные металлы (K, Rb, Cs), кристаллизуются цирконаты этих элементов.

Экспериментально установлено, что фторидные расплавы по сравнению с оксидными обладают большей способностью растворять циркон (рис. 14). Это объясняется образованием циркония в комплексе со фтором в высокотемпературных растворах. Для выращивания кристаллов важен высокий температурный коэффициент растворимости. К достоинствам фторидных растворителей относится также легкая отмывка кристаллов водой вследствие хорошей растворимости

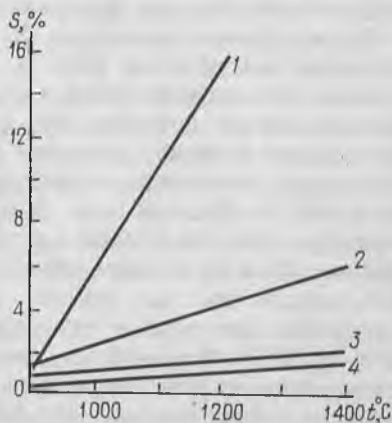


Рис. 14. Зависимость растворимости циркона ( $S$ , %) в расплавах солей от температуры [12]:  
 1 —  $1,5\text{LiF} \cdot \text{MoO}_3$ ; 2 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ ;  
 3 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ ; 4 —  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$

галоидов щелочей. Кроме того, фторидные расплавы меньше корродируют платиновый тигель, чем оксидные растворители.

Наилучшие кристаллы циркона в опытах А. Баллмана и Р. Лодиза выращены при охлаждении расплавов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}$  или  $\text{Li}_2 \cdot 3\text{MoO}_3$ , насыщенных  $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$ , от температуры 1400 до 900° С со скоростью 2° С/ч. Получены кристаллы величиной 0,7 см. Опыты по наращиванию на затравку природного циркона проводились в диапазоне температуры 900—1000° С. Избыток природного циркона помещался на дно тигля, температура которого была на 40—80° С выше температуры верха тигля с затравочными кристаллами. Нарост наблюдался на гранях (110), (111) и (001). Скорость роста в молибдатных флюсах—0,1 мм/сут, в ванадатных флюсах—2 мм/сут. В основном соотношение скоростей роста по разным направлениям составляло:  $\langle 001 \rangle > \langle 110 \rangle \approx \langle 111 \rangle$ .

Б. Ванклин [49] вырастила кристаллы циркона размером  $3 \times 1 \times 1$  мм на поверхности расплава (объем 20 см<sup>3</sup>) состава (в %): ZrO 12,7; SiO<sub>2</sub> 36,5; PbF<sub>2</sub> 47,9; MoO<sub>3</sub> 2,9. Расплав охлаждался от температуры 1250° С в течение 24 ч со скоростью 3° С/ч и далее 4° С/ч до 630° С. Более крупные кристаллы (5×5×5 мм) получены в тиглях объемом 50 см<sup>3</sup> из состава (в %): ZrO<sub>2</sub> 11,1; SiO<sub>2</sub> 28,1; PbO 3,1; PbF<sub>2</sub> 43,7; MoO<sub>3</sub> 2,5; VO<sub>2,5</sub> 11,5.

Окрашенные кристаллы циркона получили Д. Белл и Б. Ванклин медленным охлаждением раствора в расплаве ванадатов в платиновых тиглях объемом 50 см<sup>3</sup>. Темно-синие цирконы размером 3-4 мм получены в PbO—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кристаллы желто-зеленого цвета размером 2×1,5×1,5 мм выросли на поверхности расплава 3Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Раствор-расплав охлаждали со скоростью 0,6—2° С/ч от температуры 1370 до 850° С.

Монокристаллы циркона выращены А. Чейзом и Дж. Осмером методом спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении расплава в платиновых тиглях объемом 50—100 см<sup>3</sup>. Циркон получили из состава (в %): ZrO<sub>2</sub> 3; Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 3; Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 5—10; MoO<sub>3</sub> 84—89. Расплав выдерживался при 1250° С в течение 2—8 ч и охлаждали со скоростью 2—4° С/ч до 1000° С. Полученные кристаллы имели грани (110) и (111). При добавлении в расплав примеси лантаноидов грани (111) увеличивались, а грани (110) уменьшались и исчезали при соотношении в расплаве оксидов лантаноидов к оксиду циркония 1:3.

Влияние примесей и условий кристаллизации на свойства циркона изучали Б. В. Шульгин и др. В расплав молибдата лития и циркона вводились добавки гафния, иттрия, урана, тория, РЗЭ и другие примеси. Кристаллизацию проводили по описанной выше методике. Установлено, что при добавке примесей калия, титана и ниобия образуются кристаллы с удлинением более 5, имеющие грани (111), (110) и (311). При добавке ванадия и кобальта кристаллизуются изометричные цирконы с гранями (111), (101), (311), (511), (110) и (100), а в присутствии свинца—копьевидные кристаллы с гранями (311).

Кристаллы циркона и гафнона, легированные гадолинием, выращены М. Абрахамом и другими методом температурного перепада на воздухе из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ . Шихту оксидов помещали на дно платинового тигля (высота 12 см, диаметр 2,5 см). При использовании вольфрамата лития шихта циркона всплывает. Температурный перепад  $25-40^\circ\text{C}$  сохранялся в течение 1—2 недель при поддержании постоянной температуры в зоне растворения  $1125-1190^\circ\text{C}$  и зоне роста  $1085-1165^\circ\text{C}$ . Рост происходит лучше в литий-молибдатной системе; лучшие по качеству кристаллы растут со скоростью менее 2 мм в неделю.

Способом плавающей зоны С. Масатоси выращивал монокристаллы циркона из стехиометрической смеси оксидов циркония и кремния с добавкой оксида и порошкообразного металла (Cr, Fe, Ni, Cu, Co). Смесь формуют в стержень и спекают. Выращивание производят на кристалле-затравке.

Соотношение компонентов в составе растворителя  $\text{LiF} + \text{MoO}_3$  сильно влияет на выход и габитус кристаллов циркона [12]. В области оптимальных составов с 15—50% LiF выход кристаллов циркона то отношению к общей нерасщелаченной массе составляет 80—95%. Циркон образуется в виде тетрагональных призм с удлинением 1-2. При уменьшении содержания LiF в нерасщелаченной массе преобладают непрозрачные дендритные образования, представленные нерастворившимися компонентами шихты циркона. Мелкие кристаллы циркона имеют игольчатый либо пластинчатый габитус. При увеличении содержания LiF (более 75%) в растворителе продукты синтеза представлены аморфной фазой в виде стекла и остатков нерастворенной шихты циркона. Циркон представлен изометричными единичными мелкими кристаллами. Оптимальный состав растворителя  $1,5\text{LiF} \cdot \text{MoO}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 815^\circ\text{C}$ ). В опытах использовались навески шихты массой до 3 кг. Применялось прессование шихты и последующее наплавление.

Для ограничения числа спонтанных зародышей использовалась методика температурных скачков [15]. Для разрачивания полученных кристаллов применяли следующий режим охлаждения: от  $1250$  до  $1150^\circ\text{C}$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ ; от  $1150$  до  $1000^\circ\text{C}$  —  $1,5^\circ\text{C}/\text{ч}$ ; от  $1000$  до  $850^\circ\text{C}$  —  $2^\circ\text{C}/\text{ч}$ , после чего печь отключали. Многочисленные кристаллы зарождались и росли на стенках и дне платинового тигля. Цирконы бесцветны, прозрачны, огранены гранями призмы (100) и пирамиды (101) (рис. 15). Наиболее крупные кристаллы первой генерации (5—7 мм) более дефектны, чем цирконы позднего зарождения. Общий выход кристаллов циркона при спонтанной кристаллизации составляет 60—70%, в том числе выход кристаллов размером более 2 мм — 6—10%.

Помещение затравки во фторидный расплав, насыщенного цирконом при  $1250^\circ\text{C}$ , осуществлялось двумя способами [12]. В первом случае кристаллы-затравки опускались на дно тигля и по мере охлаждения росли совместно с кристаллами спонтанного зарождения.



Рис. 15. Кристаллы циркона спонтанного зарождения. Ув. 5. Фото В. П. Голенко

Во втором способе кристаллы на платиновой проволочке опускали в расплав на разную глубину. В качестве затравок использовались кристаллы без видимых включений с удлинением 1:3, полученные в результате опытов по спонтанной кристаллизации. Подготовка расплава и режим кристаллизации проводились таким же образом, как при спонтанной кристаллизации.

При опускании затравок на дно тигля получают дефектные сростки кристаллов, характерной чертой которых является многоглавый рост, часто встречающийся у природного циркона. Затравки на проволочках разрастаются, сохраняя первоначальное огранение. Плохая «зарастаемость» платиновой проволочки приводит к образованию «тали» в месте крепления затравки. Размер выращенных на затравку ( $2 \times 2 \times 5$  мм) цирконов— $4 \times 5 \times 10$  мм. Средняя скорость монокристалльного роста для разных граней составляет 0,02—0,05 мм/ч. При выращивании кристаллов на затравку в статическом режиме образовались спонтанно зародившиеся кристаллы на стенках тигля и подвеске. Применение реверсивного перемешивания расплава с помощью мешалки пропеллерного типа позволило уменьшить число паразитных кристаллов.

Химический анализ чистых кристаллов циркона, полученных при спонтанной кристаллизации из расплава  $\text{LiF—MoO}_3$ , дает следующее распределение компонентов (в %):  $\text{SiO}_2$  32,7;  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  66,83;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,03;  $\text{Li}_2\text{O}$  0,08;  $\text{MoO}_3$  0,005; F—следы. Габитус кристаллов призматический и дипирамидальный, встречаются неправильные образования и зерна. Распространение простых форм (101) и (100) зависит от химического состава среды кристаллизации и скорости охлаждения, которая определяет степень пересыщения. Химический состав раствора-расплава определяет кристаллохимические факторы роста—наличие определенных структурных форм и примесей, контролирующих скорость роста отдельных граней кристалла. В зависимости от скорости охлаждения разные грани находятся в более или менее благоприятных условиях для доступа к ним питающего

вещества. При этом важное значение имеет соотношение скоростей встраивания строительных комплексов в разные грани. Длиннопризматические цирконы образуются при преимущественном росте граней (101) относительно граней (100); при равенстве скоростей роста этих граней кристаллизуются изометричные короткопризматические кристаллы; в случае увеличения скорости роста граней (100) они выклиниваются и образуются бипирамидальные кристаллы. Увеличение кислотности раствора-расплава путем замены компонентов флюса, например  $\text{Li}_2\text{O}$  на  $\text{LiF}$ , либо увеличение содержания кислотного оксида ( $\text{MoO}_3$ ) приводит к кристаллизации длиннопризматических цирконов. Введение фтора (или увеличение содержания  $\text{MoO}_3$ ) способствует деполимеризации расплава и увеличивает подвижность его компонентов. При этом образуются комплексы, по своему размеру и форме благоприятствующие более интенсивному росту граней бипирамиды. Увеличение скорости охлаждения раствора-расплава также способствует образованию удлиненных кристаллов циркона, причем эта тенденция проявляется при относительно высоких скоростях охлаждения (более  $20^\circ\text{C}/\text{ч}$ ). Увеличение кремнекислотности путем добавки диоксида кремния приводит к образованию короткопризматических кристаллов. Повышение содержания кремнезема увеличивает степень полимеризации расплава и повышает его вязкость. В совокупности это приводит к выравниванию скоростей роста главных простых форм (101) и (100).

Примеси, введенные в расплав, также активно влияют на габитус кристаллов циркона. Например, при добавке 1% меди в виде  $\text{CuO}$  циркон кристаллизуется в виде идеально ограненных короткопризматических кристаллов. Механизм действия примеси может быть объяснен наличием на растущих гранях адсорбционного слоя, который нивелирует анизотропию скоростей роста разных габитусных граней, что приводит к наблюдаемой огранке кристаллов. Неполное растворение шихты циркона, составленной из оксидов циркония и кремния, способствует образованию скелетных и дендритных кристаллов циркона. Такие кристаллы представлены округлыми либо реберными образованиями (иногда более 1 см в поперечнике), центральная часть которых заполнена включениями растворителя.

Для циркона характерны автоэпитаксиальные формы роста, когда происходит ориентированное нарастание (или срастание) одного кристалла на другом. По мере роста эти кристаллы могут образовывать общую простую форму (100) и иметь разные головки дипирамиды. Встречаются ориентированные сростки циркона, образованные кристаллами различного габитуса, например, длиннопризматического и изометрического. Кроме ориентированного многоглавого роста при спонтанной кристаллизации образуются разноориентированные сростки кристаллов. Внешними дефектами кристаллов циркона являются сложные индукционные поверхности прирастания их к стенкам тигля и друг к другу. На отдельных гранях призмы наблюдается поперечная штриховка в виде мелкой ребристости.

## ТОРИТ. ХАТТОНИТ

Тетрагональная модификация  $\text{ThSiO}_4$  — торит — относится к минералам группы циркона. Природные ториты могут содержать до 10%  $\text{ZrSiO}_4$  и до 20%  $\text{USiO}_4$  [8]. Теоретический состав торита (в %):  $\text{ThO}_2$  81,42;  $\text{SiO}_2$  18,58. Состав варьирует в широких пределах, обычны примеси  $\text{UO}_2$  (до 10%), Fe, Ca, Al, P, Ti.

Облик кристаллов дипирамидальный, столбчатый, близкий к облику кристаллов циркона. Известны находки кристаллов размером до 6 см.

Спайность по (110) заметная. Хрупок, твердость по шкале Мооса 4,5—5. Плотность около  $6,7 \text{ г/см}^3$ . Цвет черный, бурый, оранжевый, иногда прозрачен. Показатели преломления торита существенно варьируют. Кристаллы парамагнитны [8].

Соляной кислотой торит легко разлагается с выделением студневидного кремнезема.

Синтетический торит при нагревании переходит в моноклинную модификацию — хаттонит; ориентировочная температура превращения по данным К. Финча и других  $1225 \pm 10^\circ \text{ C}$  при атмосферном давлении. Ортосиликат тория диссоциирует до температуры плавления или плавится инконгруэнтно, разлагаясь на оксиды тория и кремния. Устойчивой формой при температуре ликвидуса, по данным А. Пабста, является хаттонит.

Хаттонит — редкий минерал, имеет плотность  $7,1 \text{ г/см}^3$ . Не растворяется в концентрированной соляной кислоте. Хаттонит, синтезированный Л. Харрисом при изучении системы  $\text{ThO}_2$ — $\text{SiO}_2$ , плавится инконгруэнтно при  $1975 \pm 50^\circ \text{ C}$  с образованием  $\text{ThO}_2$  и жидкости.

Ортосиликат тория впервые был синтезирован в 1887 г. Троостом и Уваром при нагревании на воздухе смеси  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCl}_2$  до температуры белого каления [8]. Тетрагональную и моноклинную модификации  $\text{ThSiO}_4$  получил К. Фрондел при нагревании смеси  $\text{ThO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  на воздухе до  $900^\circ \text{ C}$  и выше.

Кристаллы торита до 1 мм в диаметре получил Л. Фуч из эвтектической смеси  $\text{ThF}_4$ — $\text{KThF}_5$  ( $T_{\text{пл}} = 875^\circ \text{ C}$ ). В качестве шихты использовалась смесь оксида тория с порошком кварцевого стекла. Тигель с расплавом выдерживался 13 сут при  $920^\circ \text{ C}$  и медленно охлаждался до комнатной температуры в течение 2 сут. Прозрачные неокрашенные кристаллы имели хорошо развитые грани тетрагональной дипирамиды и слабо развитые грани призмы. Плотность синтетических кристаллов, измеренная при  $25^\circ \text{ C}$ , составляет  $6,7, \pm 0,1 \text{ г/см}^3$ .

Б. Ванклин [49] синтезировала кристаллы  $\text{ThSiO}_4$  размером  $2,5 \times 2 \times 1,5 \text{ мм}$  в платиновых тиглях объемом  $50 \text{ см}^3$  путем охлаждения раствора-расплава от  $1270$  до  $800 \text{ C}$  со скоростью  $1,5^\circ \text{ C/ч}$  в течение 30 ч, затем со скоростью  $4^\circ \text{ C/ч}$ . В качестве растворителя использовалась смесь  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$  и  $\text{MoO}_3$ . Была выращена только моноклинная модификация силиката тория в виде призматических кристаллов при содержании в расплаве 43—52%  $\text{SiO}_2$ , и пластинчатых кристаллов (на поверхности расплава) при содержании до 40%  $\text{SiO}_2$ .

Монокристаллы торита выращены А. Чейзом и Дж. Осмером при охлаждении раствора-расплава объемом 50—100 см<sup>3</sup>. Кристаллы получены из состава (в %): ThO<sub>2</sub> 3; SiO<sub>2</sub> 3; Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 74; MoO<sub>3</sub> 20. Расплав выдерживался при 1220° С в течение 2—8 ч и охлаждался со скоростью 2—4° С/ч до 900° С.

Кристаллы хаттонита размером 2—7 мм получили из состава (в %): ThO<sub>2</sub> 5; SiO<sub>2</sub> 5; Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 70; MoO<sub>3</sub> 20 при охлаждении от температуры 1250° С. Большинство кристаллов образовалось на дне тигля; выход составил 60—80% от массы загруженной шихты оксидов тория и кремния.

Кристаллы ортосиликата тория К. Финч и другие выращивали из щелочных (Li, Na) вольфраматов и молибдатов на воздухе в платиновых цилиндрических тиглях диаметром 10 см. Использовался метод температурного перепада; на дно тигля помещали таблетированную шихту из смеси оксидов тория и кремния, взятых в равных пропорциях, сверху помещался растворитель состава: Li<sub>2</sub>O·2WO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O·2MoO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>O·2WO<sub>3</sub>. В течение 3—7 сут температура в зоне роста поддерживалась равной 1150±10° С с перепадом температуры 10—20° С. Кристаллы торита размером до 5×2×2 мм вырастали при температуре ниже 1225° С. Они имели развитые грани (110) и (111), содержали менее 0,1% примеси Mo(W); пикнометрическая плотность 6,63±0,1 г/см<sup>3</sup>.

Кристаллы хаттонита размером до 2×2×2 мм вырастали при температуре 1250±10° С. Они огранены хорошо развитыми гранями (100), содержали около 1% примеси Mo(W); пикнометрическая плотность 7,20±0,1 г/см<sup>3</sup>.

Кристаллы ортосиликата тория, легированные ионами гадолиния, М. Абрахам и другие синтезировали из раствора в расплаве молибдата и вольфрамата лития. Использовалась методика прямого температурного перепада в платиновых пробирках (высота 12 см, диаметр 2,5 см). Распределение температуры: в зоне растворения шихты оксидов (взятых в соотношении 1:1)—1125—1190, в зоне роста (верх тигля)—1085—1165, температурный перепад 25—40° С. Примесь оксида гадолиния вводилась в соотношении 0,7% к шихте оксидов тория и кремния. Лучшие по качеству кристаллы росли со скоростью менее 2 мм в неделю, рост происходил быстрее в литий-молибдатном растворителе. При наличии примеси гадолиния отмечалось образование двух кристаллических фаз (торита и хаттонита) в одном опыте при температуре в зоне роста не более 1165° С. С повышением содержания примеси гадолиния в расплаве уменьшается температура фазового перехода торит-хаттонит.

## ФЕНАКИТ

В основе структуры фенакита Be<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] лежат бесконечные цепочки, в которых чередуются два тетраэдра BeO<sub>4</sub> и один тетраэдр SiO<sub>4</sub>. Три такие цепочки сцеплены вершинами тетраэдров

в тригональные ленты-призмы; группы  $\text{SiO}_4$  располагаются по спирали. Каркас структуры образован тригональными лентами-призмами, сцепленными в гексагональные призмы. В зависимости от направления закручивания спирали из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  различаются «левые» и «правые» ленты, чередование которых в гексагональных кольцах приводит к тригональности всей структуры [8].

Теоретический состав фенакита (в %)  $\text{BeO}$  45,53;  $\text{SiO}_2$  54,47. Примеси в природном фенаките ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) не превышают 1%; отмечаются примеси TR и B (до 0,015%) [5, 8].

Встречаются природные кристаллы размером до 10—15 см; облик различен — от чечевицеобразного до призматического. Спайность несовершенная от (1120). Твердость по шкале Мооса 7,5—8. Микротвердость 12,45—16,16 ГПа. Плотность 2,96—3,00 г/см<sup>3</sup>. Цвет желтый, розовый, коричневый; иногда кристаллы бесцветные. Показатели преломления  $n_c = 1,670 - 1,676$ ;  $n_o = 1,667 - 1,656$  [8]. Молярная энтропия рассчитана Р. Роби и др.:  $S_{298} = 64,30 + 0,32 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Температурный коэффициент линейного расширения  $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  в интервале 20—1000° С. Фенакит плавится при 1760° С. Прозрачные кристаллы фенакита используются в ювелирном деле.

Одна из причин затрудняющих развитие исследований по синтезу фенакита, заключается в высокой токсичности оксида бериллия. П. П. Будников и А. М. Черепанов получили фенакит в смеси с другими соединениями из  $\text{BeO}$  и  $\text{SiO}_2$  с минерализатором  $\text{MnO}_2$  при температуре выше 1300° С.

Экспериментальные исследования показали, что фенакит не образуется из оксидов бериллия и кремния даже при 1400—1600° С. В то же время он легко синтезируется в присутствии фторбериллатов и фторида кремния, причем при более низких температурах (650—900° С) [8]. Фенакит был синтезирован также пропусканием  $\text{SiF}_4$  над  $\text{BeO}$ . В гидротермальных растворах ниже 550—580° С фенакит переходит в бертрандит  $\text{Be}_8 [\text{Si}_2\text{O}_7]_2 (\text{OH})_4$ . При достаточном количестве в минералообразующей среде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  вместо фенакита возникает берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  [5].

В качестве минерализаторов при температуре 1350° С и выше Е. Н. Исупова и Э. Н. Келер использовали  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

При активации оксида бериллия различными примесями К. Пийр и А. Хаав выяснили, что присутствие в шихте редкоземельных оксидов вызывает во время нагревания реакцию оксидов бериллия и кремния (кварцевая ампула) уже при температуре 1150—1200° С. В результате образуются призматические кристаллы фенакита размером 0,8 × 0,8 × 2,0 мм. Смеси  $\text{BeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Er}$ ) прокаливали при 1150—1200° С либо на воздухе в кварцевых пробирках, либо в эвакуированных (~ 5 Па) кварцевых ампулах. Градиент температуры вдоль ампулы или пробирки не превышал 3° С/см. Продолжительность прокалики варьировала от

1 до 7 ч. Установлено, что реакция образования фенакита в открытой пробирке не идет, и для протекания реакции в закрытой системе необходима концентрация примеси  $R_2O_3$  не менее  $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ . Образование кристаллов происходит на основе гетерогенных реакций с участием газовой фазы, причем более крупные кристаллы образовались при взаимодействии безкремниевой пихты с кварцевыми стенками ампулы. При прокаливании стехиометрической смеси оксидов бериллия и кремния с примесью  $R_2O_3$  образуется мелкокристаллический порошок фенакита с размерами отдельных кристалликов  $0,02 \times 0,02 \times 0,2$  мм. Полученные кристаллы, активированные примесями редких земель, люминесцируют, причем спектральный состав свечения характерен для данного редкоземельного иона.

Синтез с помощью химических транспортных реакций, как считают А. В. Новоселова и др., является наиболее удобным способом получения фенакита. Навески тщательно осушенных оксидов с постоянным отношением  $BeO: SiO_2 = 2:1$  (моли) и добавкой фторбериллата натрия состава  $Na_2BeF_4$  (2—5% от массы оксидов) помещались в кварцевые ампулы с вакуумными рубашками и запаивались при откачке под разрежением 0,01 Па. Ампулы нагревались в горизонтальном положении трубчатой электрической печью, снабженной двумя обмотками для создания градиента температуры. При этом навески находились в зоне при более высокой температуре (1000—1050 °С), свободная от осадка часть ампулы — при более низкой (800—850 °С). Градиент температур составлял около 150 °С, температура измерялась Pt—PtRh-термопарой, продолжительность опыта 4—6 ч. В более холодной части на стенках вырастали кристаллы фенакита, что подтверждалось рентгенофазовым и кристаллооптическими анализами (рис. 16). В массе оксидов также находился мелкокристаллический фенакит.

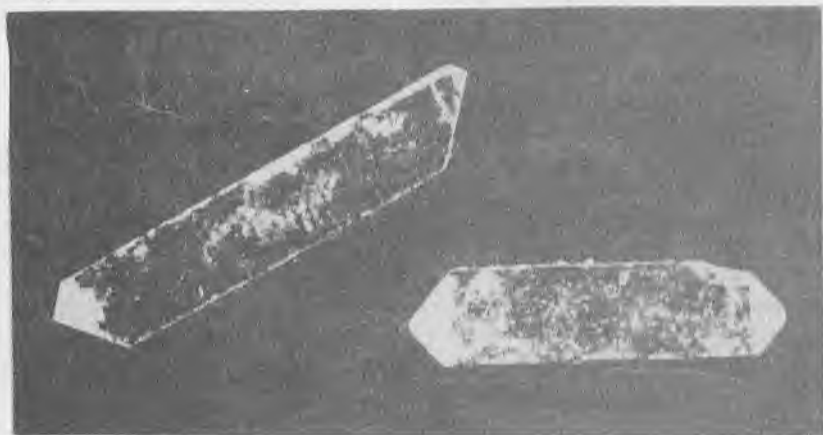
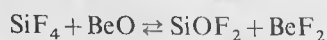
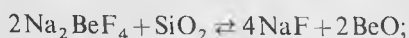


Рис. 16. Кристаллы фенакита, выращенные из газовой фазы. Ув. 5. Фото В. П. Голенко

Для исследования газовой фазы к кварцевой ампуле через специальный переход припаивалась стеклянная ампула-ловушка, которая во время опыта охлаждалась в сосуде Дьюара жидким азотом. В ней собиралось белое твердое вещество, моментально испаряющееся при комнатной температуре. После окончания реакции охлаждения ампула отпаивалась и снимался масс-спектр полученного газа. С помощью масс-спектрального анализа А. В. Новоселова и другие установили наличие фторсилоксанов в газовой фазе, образующейся в системе  $\text{BeO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{BeF}_4$ . В масс-спектре фторсилоксанов обнаружены ионы, указывающие на присутствие в газовой фазе молекул  $\text{Si}_2\text{OF}_6$  и  $\text{SiOF}_2$ .

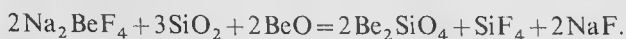
Проведение реакции в замкнутом объеме приводит к созданию гетерогенных равновесий между газовой фазой и осадком в каждой температурной зоне. Перенос фенакита из горячей зоны в холодную происходит через газовую фазу с помощью диффузии. В результате распада газообразных комплексных соединений в более холодной части ампулы осаждаются кристаллы, а освобождающиеся при этом тетрафторид кремния и фторид натрия возвращаются в реакцию и взаимодействуют с новыми порциями оксидов. Таким путем можно осуществить перенос больших количеств фенакита. Предлагается следующий механизм переноса фенакита через газовую фазу, выраженный в виде уравнений реакции



или  $(2\text{SiF}_4 + \text{BeO} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{OF}_6 + \text{BeF}_2)$ ;



Итоговой реакцией является:



При температуре выше  $1300^\circ\text{C}$  идет разложение фенакита тетрафторидом кремния, т. е. протекает реакция, обратная итоговой. Проведенный А. В. Новоселовой и другими химический анализ газа, собранного в ловушку при реакции разложения фенакита тетрафторидом кремния, показал, что в образующихся газообразных продуктах соотношение кремния к фтору равно 1:2,1 (атомное), что указывает на образование фторсилоксанов общей формулы:  $(\text{SiOF}_2)_n$ .

Спонтанная кристаллизация фенакита выполнена Г. В. Букиным и А. Я. Родионовым методом химических газотранспортных реакций при температуре  $900 - 1150^\circ\text{C}$  и общем давлении от 0,1 Па до 0,5 мПа. В качестве транспортирующих агентов использовались галогениды. Транспорт осуществлен как из смеси оксидов, так и при перекристаллизации природного фенакита. Выращены кристаллы, окрашенные ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ . При транспорте из смеси оксидов

мономинеральный выход достигается подбором температур в зоне растворения, градиента температур, количественного соотношения и размера фракции в шихте. Перечисленные параметры позволяют регулировать скорость насыщения газовой фазы компонентами оксидов и создавать в зоне роста необходимые их соотношения.

Кристаллизация фенакита может быть проведена как в ампулах из кварцевого стекла, футерованных слоем пирографита, при остаточном давлении 0,1—1 гПа, так и в контейнерах из жаропрочных сплавов при давлении, большем 0,1 МПа. А. Я. Родионов и В. Г. Махов вырастили газотранспортным методом кристаллы с основными габитусными гранями призмы (10 $\bar{1}$ 0) и ромбоэдра (11 $\bar{2}$ 0). Кристаллы фенакита изотермичного габитуса образуются в системе с избыточным парциальным давлением оксида кремния, а длиннопризматического — оксида бериллия относительно стехиометричного соотношения парциальных давления оксидов. При температуре в зоне растворения 1000—1150° С и перепаде температуры 5—130° С выявлена следующая последовательность скоростей роста отдельных граней фенакита: (11 $\bar{2}$ 1) > (10 $\bar{1}$ 0) > (11 $\bar{2}$ 0). Наличие метастабильной области (~5° С) дало возможность кристаллизовать фенакит на затравки без образования спонтанных кристаллов.

Образование фенакита в виде бесцветных кристаллов, имеющих характерные двойники сростания, наблюдал Г. Эспиг, когда помещал над оксидом бериллия слой молибдата лития, а сверху на флюс кусочки кварцевого стекла.

Монокристаллы фенакита размером 1,5 см выращены А. Баллманом и Р. Лодизом из расплавов ванадатов и молибдатов лития и натрия. Лучшие кристаллы получены при медленном охлаждении расплавов Na<sub>2</sub>O·3MoO<sub>3</sub> или Li<sub>2</sub>O·3MoO<sub>3</sub>, насыщенных фенакитом, от 1400 до 900° С со скоростью 2° С/ч. Кристаллы фенакита спонтанного зарождения имели ромбоэдрический габитус, когда росли при температуре выше 1000° С, и кристаллизовались в виде гексагональных игл ниже этой температуры. Ростовые эксперименты проводились в платиновых тиглях емкостью 100 см<sup>3</sup>, вмещающих 110 г флюса. В экспериментах с разращиванием затравочных кристаллов синтетического фенакита избыток шихты помещали на дно тигля, причем перепад температуры между дном и верхом тигля, где устанавливали затравки, составлял от 40 до 80° С, (при более горячем дне тигля). Опыты с затравками проводили в интервале 900—1000° С. Скорости роста составляли от 0,1 мм/сут в молибдатных флюсах до 2 мм/сут в ванадатных, когда перепад температуры был выше. В выращенных кристаллах наблюдались включения платины. Методом пробных затравок определена растворимость фенакита в расплавленных солях (рис. 17); установлено, что растворимость в ванадатных флюсах выше, чем в молибдатных. Недостатком ванадатных флюсов является вхождение ванадия в кристаллы, приводящие к появлению голубой окраски фенакита.

Д. Осмер и А. Чейз [38] при выращивании фенакита методом испарения флюса из расплава Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>—MoO<sub>3</sub> показали, что габитус

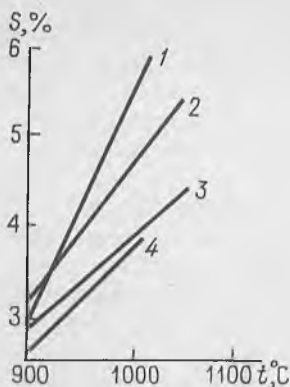


Рис. 17. Зависимость растворимости фенакита ( $S$ , %) в расплавах солей от температуры. По А. А. Баллану и Р. А. Лодизу: 1— $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ ; 2— $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ ; 3— $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ ; 4— $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$

кристаллов зависит не только от температуры роста, но и от состава раствора-расплава. Опыты проводились в платиновых тиглях емкостью  $50 \text{ см}^3$ , в которых плавилась шихта состава (в %):  $(\text{BeO} + \text{SiO}_2)$  15;  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  5;  $\text{MoO}_3$  80. Расплав выдерживался в течение 5 сут при температуре  $1165^\circ \text{C}$ , далее охлаждался до  $900^\circ \text{C}$  в течение 1 ч и затем температура быстро снижалась до комнатной. Из-за испарения в конце опытов потери оксида молибдена составляли от 68 до 79% к первоначальному количеству  $\text{MoO}_3$ , отношение компонентов флюса  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 : \text{MoO}_3 = 1 : 16$  изменилось до  $1 : 3,5$ . Кристаллы отмывались от флюса путем последовательной обработки в горячих растворах 30%  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 ч) и 25%  $\text{HCl}$ .

Выращены кристаллы размером от 1 до 7 мм трех различных габитусов: 1) призматические иглы с развитыми простыми формами  $(11\bar{2}0) > (12\bar{3}2) > (10\bar{1}0)$ ; 2) ромбоэдрической огранки с большими  $(11\bar{2}0)$  и меньшими  $(1341)$  гранями; 3) призматические стержни, sdвойникованные по грани  $(10\bar{1}0)$ . Рост игл и стержней наблюдался на периферии зоны кристаллизации, большинство изометричных кристаллов образовалось в средней части зоны. Установлено [38], что выход и габитус кристаллов фенакита зависят от соотношения содержаний оксидов бериллия и кремния  $(\text{BeO} : \text{SiO}_2)$  в высокотемпературном растворе. С увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  (от сверхстехиометрии) наблюдается уменьшение выхода и переход от изометрической к удлиненной форме кристаллов. При величине  $\text{BeO} : \text{SiO}_2 \leq 0,2$  кристаллы фенакита не образуются; с увеличением содержания  $\text{BeO}$  (от стехиометрии) также снижается выход и начинают преобладать столбчатые кристаллы. С увеличением содержания оксида кремния отмечается повышение оптического качества фенакита.

## ВИЛЛЕМИТ

Структура виллемита  $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$  аналогична структуре фенакита (места атомов  $\text{Be}$ , заняты атомами  $\text{Zn}$ ). Теоретический состав виллемита (в %):  $\text{ZnO}$  72,96;  $\text{SiO}_2$  27,04. В минерале определены

возможные изоморфные примеси не более, %:  $MnO$  12,6;  $FeO$  5,4;  $MgO$  2,9;  $CaO$  2,2. Согласно экспериментальным исследованиям, виллемит и фенакит, благодаря их изоструктурности, образуют твердые растворы с наибольшим содержанием  $Be_2SiO_4$ —30% [8]. Экспериментально установлено, что  $Zn_2SiO_4$  и  $Zn_2GeO_4$  образуют серию смешанных кристаллов.

Искусственным путем получены три полиморфные модификации  $Zn_2SiO_4$ — $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Природный виллемит отвечает искусственной  $\alpha$ -модификации. Кристаллы принадлежат к тригональной сингонии, удлиненнопризматические, короткостолбчатые, пластинчатые по (0001), ромбоэдрические. Спайность по (1120) совершенная, по (0001) несовершенная. Твердость по шкале Мооса 5,5, плотность 3,89—4,18 г/см<sup>3</sup>. Цвет белый с оттенками желтого и коричневого, иногда бесцветный.

Термодинамические характеристики вычислены Р. А. Роби и др.: энтальпия молярная  $\Delta H_{298} = -1636,5 \pm 2,5$  кДж/моль; энтропия молярная  $S_{298}^0 = 131,4 \pm 0,8$  Дж/(моль · К).

Различно окрашенные виллемиты люминесцируют в катодных и ультрафиолетовых лучах даже при небольшой примеси марганца. Цвет свечения у  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$ —ярко-зеленый (максимум свечения при 525 нм),  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$ —желтый,  $\gamma$ -фазы—красноватый. При нагревании способность минерала люминесцировать в катодных лучах утрачивается, при остывании—восстанавливается [8].

Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 20—100° С равен  $(1,4—1,6) \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Плавится при 1465 С. При нагревании  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации переходят в  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$ :  $\beta$ —около 900° С,  $\gamma$ —в интервале 300—400° С [8].

Разлагается в растворах соляной кислоты и гидроксид калия.

Окрашенные прозрачные кристаллы используются в ювелирной промышленности. Синтетические виллемиты с изоморфными примесями марганца и бериллия используются как люминофоры. Виллемитовая керамика применяется в качестве огнеупора, в высокотемпературной ВЧ-технике.

Виллемит без примесей марганца и бериллия впервые синтезирован Г. А. Добрэ в 1854 г. при пропускании паров  $SiCl_4$  над  $ZnO$ . Позднее он был получен в результате взаимодействия  $SiF_4$ — $ZnO$  и  $SiO_2$ — $ZnF_2$  и другими способами [8].

Ограненные монокристаллы виллемита длиной 6 мм (в поперечнике 1 мм) выращены Б. П. Соболевым и И. П. Клягиной из газовой фазы. Использовались оксиды кремния и цинка, а в качестве минерализаторов—фториды натрия, бериллия и фторбериллат натрия. Наиболее низкотемпературная реакция (при 620° С) наблюдалась при использовании фторидов натрия и бериллия. Опыты проводились в запаянных кварцевых ампулах, горячий конец которых с шихтой нагревался до 1200° С. Перенос вещества происходил через газовую фазу в холодный конец ампулы, где выростали кристаллы. При мольном отношении  $ZnO:BeO$  от 0,5:1 кристаллизовался фенакит, при  $ZnO:BeO=3:1$  выростали кристаллы твердого раствора ( $Zn,$

$\text{Be}_2\text{SiO}_4$ . Установлено, что вхождение бериллия в кристаллы сдвигает максимум излучения в длинноволновую область спектра.

Аналогичным методом А. В. Новоселова, В. Н. Бабин и Б. П. Соболев получали монокристаллы, активированные марганцем. В кварцевую ампулу (длиной 10—15 см) помещали смесь веществ, откачивали воздух до вакуума 0,1 Па, нагревали заполненный конец ампулы до  $1200^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 6 ч. Наблюдался рост друзообразных кристаллов в пустом конце, причем размеры кристаллов увеличивались в направлении возрастания градиента температуры. В качестве основной шихты применялись оксиды  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  в мольном отношении, соответственно, 3:1:2. Минерализатором служил  $\text{LiZnF}_3$  (5%). Источник активатора люминесценции в виде  $\text{MnF}_2$  вводили в количестве 1% к массе смеси оксидов. В ампуле одновременно вырастали кристаллы  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (Mn и  $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4$ ) Mn размером 5—6 мм (отдельные кристаллы до 10 мм). Максимумы излучения для состава  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$  приходятся на длину волны 525, а для  $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$  на 531 мкм.

Кристаллы чистого виллемита при изотермической выдержке получены Г. Эспигом из раствора оксида цинка и кварца в расплаве молибдата лития, причем оксид цинка помещался на дно платинового тигля, а кусочки кварца плавали сверху. Кристаллы силиката цинка образовались на кварце.

Медленное охлаждение раствора-расплава использовала Б. Ванклин. Расплав смеси (в %):  $\text{ZnO}$  24,4;  $\text{SiO}_2$  44,0;  $\text{PbO}$  26,8;  $\text{PbF}_2$  4,8 выдерживался в течение 13 ч при температуре  $1270^\circ\text{C}$ , после чего проводилось охлаждение со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $600^\circ\text{C}$ . В платиновом тигле объемом  $20\text{ см}^3$  на поверхности расплава вырастали столбчатые кристаллы виллемита длиной несколько миллиметров и до 0,5 мм в диаметре.

Кристаллы виллемита можно вырастить из раствора в расплаве ванадата натрия, как это показал Б. Гегенхеймер и др. [50]. Кристаллы в форме гексагональных призм размером несколько миллиметров были выращены в интервале температур 1300 и  $960^\circ\text{C}$  путем охлаждения ( $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) раствора оксидов (моль):  $13\text{ ZnO} + 6\text{ PbO} + 11\text{ SiO}_2$  [50] в расплаве фторида цинка. В качестве активирующих примесей использовались добавки фторида марганца и оксида мышьяка ( $\text{AsO}_{2,5}$ ). Из-за различия в плотностях кристаллы виллемита на ранних стадиях роста плавают на поверхности расплава. Более крупные кристаллы лучшего качества образовались позже в объеме расплава. Распространенными дефектами в кристаллах являются вытянутые вдоль оси  $C$  пустоты капиллярного типа. При изучении химического состава определена нестехиометричность полученных кристаллов  $\text{Zn}_{1,96}\text{Si}_{1,04}\text{O}_{4,04}$ . При относительно низких ростовых температурах значительные количества марганца могут замещать цинк в структуре виллемита, в то время как примесь мышьяка обнаружена в незначительном количестве.

Г. К. Перкинсом и М. Ж. Сиенко методом Чохральского получены кристаллы виллемита, которые при сравнении по оптическим и кристаллографическим свойствам оказались идентичны кристаллам, син-

тезированным гидротермальным путем. Выращивание проводилось из расплава, содержащего избыток 5% оксида кремния и 0,03—0,7% марганца. Полученные кристаллы использовались для спектроскопических исследований.

## ОЛИВИН

К группе оливина относятся минералы с общей формулой  $Me_2^{2+} [SiO_4]$ . Главными катионами в них выступают Mg (форстерит), Fe (фаялит), Mn (тефроит). Наиболее часто встречаются представители ряда форстерит—фаялит (собственно, оливины), реже—ряда фаялит—тефроит. Кальциооливин, отвечающий одной из полиморфных модификаций  $Ca_2SiO_4$  и часто наблюдаемый среди синтетических продуктов, лишь недавно обнаружен как минерал [8].

В виде изоморфных примесей определены не более, %:  $Al_2O_3$  9,95; (допускается частичное замещение  $Si \rightarrow Al$ ),  $Fe_2O_3$  3,2 в фаялите;  $Cr_2O_3$  0, *n*; CaO (обычно меньше 1; NiO 0,6); CoO 0,0*n*. Известен титанооливин (до 2%  $TiO_2$ ), цинкосодержащий тефроит (до 19% ZnO). Установлена положительная корреляция в содержании Fe—Mn, Mg—Ni, Ni—Cr, Mn—Co [5].

Для структуры оливина характерна близкая к гексагональной двуслойная плотнейшая упаковка из атомов кислорода, расположенных параллельно (100). Вдоль оси *c* идут зигзагообразные цепи  $MeO_6$ -октаэдров, связанные  $SiO_4$ -тетраэдрами. Наличие общих ребер у октаэдров и тетраэдров вызывает искажение структуры—сокращение длины общих ребер и удлинение тетраэдров в направлении оси *a*. Распределение катионов по искаженным полиэдрам чаще беспорядочное.

С оливином изоструктурны следующие искусственные соединения:  $Co_2SiO_4$ ,  $Ni_2SiO_4$ ,  $Cr_2SiO_4$ ,  $Cd_2SiO_4$ ,  $Sr_2SiO_4$  и др. Установлена более плотная β-модификация  $Mg_2[SiO_4]$  со структурой шпинели, образующаяся при 10—13 ГПа и 700—1100°С [5].

Экспериментально доказано существование непрерывных изоморфных рядов  $Mg_2SiO_4—Fe_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4—Mn_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4—Ni_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4—Zn_2SiO_4$ ,  $Fe_2SiO_4—Mn_2SiO_4$ . Смешимость ограничена в рядах  $Ca_2SiO_4—Fe_2SiO_4$  и  $Ca_2SiO_4—Mn_2SiO_4$  [8].

Известны кристаллы оливина ромбической сингонии короткостолбчатого, уплощенного по (010) или (100) облика. Двойники прорастания по (011) и (031).

Спайность проявляется в различной степени по (100), (010) и (010); у тефроита спайность по этим плоскостям более совершенная. Твердость форстерита по шкале Мооса 7, фаялита 6—6,5, тефроита 5,5—6, кальциооливина 5—6. Плотность от 3 у кальциооливина, 3,2 у форстерита до 4,3 у тефроита и 4,4 г/см<sup>3</sup> у фаялита [8].

Цвет от белого, желтоватого, сероватого у форстерита до темно-зеленого и черного у фаялита; пепельно-серый у тефроита. Прозрачный зеленый оливин называется хризолитом.

Оптические свойства зависят от состава. Показатели преломления в ряду  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  понижаются, в ряду  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  возрастают по мере увеличения содержания марганца; самые низкие показатели преломления у  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . У синтезированных кристаллов [8]:

	$n_y$	$n_m$	$n_p$	$2V$
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	1,875	1,864	1,824	47
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4$	1,82	1,805	1,78	~ 50
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	1,670	1,651	1,635	81
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	1,654	1,645	1,640	60

Модуль упругости форстерита 200 ГПа, модуль сдвига 80 ГПа, коэффициент Пуассона 0,24 [8].

Оливин парамагнитен; магнитность возрастает в соответствии с повышением содержания железа. Фаялит при температурах ниже  $-108^\circ\text{C}$  становится антиферромагнитным. Тефроит слабо магнитен и ниже  $-223^\circ\text{C}$  становится антиферромагнитным.

Относительная диэлектрическая проницаемость оливина 6,77. Одновременно с содержанием железа увеличивается его удельная проводимость.

Термодинамические характеристики соединений, синтезированных из элементов [8]:

	$-\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/(моль · К)
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	2175	95
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	1475	148
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4$	1730	163

Форстерит начинает плавиться при атмосферном давлении при  $1890$ — $1895^\circ\text{C}$ ; температура его плавления возрастает по мере увеличения давления:  $1905^\circ\text{C}$  при давлении 0,55 МПа,  $1950^\circ\text{C}$  при 1,25 МПа,  $2080^\circ\text{C}$  при 3,95 МПа,  $2105^\circ\text{C}$  при 4,65 МПа. Фаялит плавится инконгруэнтно при  $1205 \pm 5^\circ\text{C}$ . Тефроит плавится при  $1345^\circ\text{C}$ . Кальциооливин ( $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ) устойчив до  $675^\circ\text{C}$  выше этой температуры переходит в ларнит ( $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ) [5, 8].

В интервале температур  $25$ — $1098^\circ\text{C}$  температурный коэффициент линейного расширения синтетического форстерита  $11,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . При нагревании оливина значение  $b_0$  возрастает быстрее, чем  $c_0$ .

В результате нагревания оливинов разного состава под высоким давлением образуются шпинелевые фазы соответствующего состава с большей плотностью, чем у оливинов. Для  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  отмечен переход в шпинель с  $a_0 = 0,809$  нм при  $900^\circ\text{C}$  и давлении 17 МПа; для  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  переход в шпинель с  $a_0 = 0,824$  нм при  $600^\circ\text{C}$  и давлении 3,9 МПа [8].

Установлено явление диффузии железа в синтетический твердый форстерит при  $1000$ — $1200^\circ\text{C}$ .

Минералы группы оливина находят практическое применение. Форстерит является одним из основных силикатных огнеупоров. Хризолит—драгоценный и поделочный камень. Синтетический каль-

циооливин имеет весьма важное значение в производстве портланд-цемента и высокоогнеупорных материалов. Оливины могут быть использованы в качестве микроволновых резонаторов и перспективны в качестве кристаллических матриц для оптических лазерных генераторов.

Минералы группы оливина могут быть синтезированы различными пирогенными способами.

Форстерит в виде мелкокристаллического продукта синтезирован из гелей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$  при 500 и 675° С. Поликристаллические булы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  получались путем прокаливания при 2000° С спрессованных смесей порошков  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ , взятых в стехиометрических соотношениях в присутствии стеариновой кислоты, растворенной в хлористом углероде. Форстеритовые массы синтезируются при обжиге смесей магнезита с монтмориллонитом (10—40%) [8].

Поликристаллы форстерита с различным содержанием никеля получали сплавлением  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$  в присутствии борной кислоты с добавлением разного количества  $\text{NiO}$ .

Массовая кристаллизация форстерита ( $\text{FeO}$ —1,6%) из газовой фазы наблюдалась в герметичном контейнере, заполненным на 3/4 объема фторсиликатным расплавом состава (в %): К 9,3; Mg 17,2; Al 6,4; Si 20,0; O 38,1; F 9,0. Процессы газового переноса и осаждения протекали в верхней части контейнера при равномерном охлаждении фторсиликатного расплава при максимальной температуре в зоне испарения 1400° С и градиенте температуры между зонами испарения и осаждения 40° С.

На первом этапе происходит интенсивный вынос в газовую фазу всех компонентов расплава в виде сложных комплексов со фтором. Высокая электропроводность паров свидетельствует о переносе вещества в ионной форме. В зоне осаждения образуются друзовидные сростки кристаллов фторфлогопита (рис. 18). Обеднение поверхностных слоев расплава легколетучими фторидами алюминия и калия приводит к увеличению в составе газовой фазы доли магниевого компонента. Следствием этого является зарождение кристаллов форстерита на сформировавшейся ранее в зоне осаждения слюдяной подложке. Кристаллы форстерита нарастают на всей поверхности подложки, увеличиваясь в размерах (до 6 см) от ее краевых частей к центру по принципу геометрического отбора (см. рис. 1). В этом же направлении упрощается габитус кристаллов: от изометричного, с хорошо развитыми гранями призмы, пинакоида и ромбической пирамиды к удлиненно-призматическому с габитусными гранями призмы (010) и (110).

Преимущественный рост форстерита происходил в направлении (100). Кристаллы бесцветные, прозрачные, с преобладающим размером 2,5—3 см и удлинением 1:20. Наблюдается сокристаллизация форстерита с гранными и скелетными формами металлического железа. Большинство кристаллов форстерита—трубчатые; часть полостей выполнена тонкозернистым агрегатом, представленным соединениями

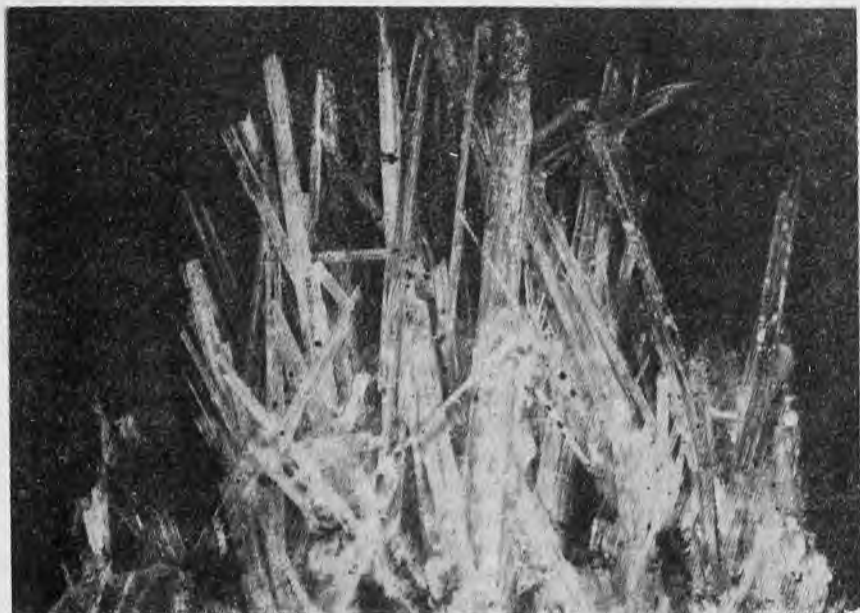


Рис. 18. Друза игольчатых кристаллов форстерита. Ув. 3. Фото В. П. Голенко

$\text{KMgF}_3$  и  $\text{MgF}_2$ , с температурой гомогенизации  $1120\text{—}1140^\circ\text{C}$ . Кроме того, в плоскости преимущественного роста имеются газовые включения. У кристаллов заливчатые границы, а их поверхность носит следы интенсивного растворения.

При исследовании механизма образования ортосиликатов в закрытой ампуле А. В. Новоселовой и другими показано, что перенос щелочных и щелочно-земельных металлов в газовой фазе происходит в форме летучих фторидов, а кремния в виде оксифторида  $\text{SiOF}_2$ , устойчивость которого выше устойчивости  $\text{SiF}_4$ . Перенос вещества и образование форстерита можно описать посредством химической реакции  $2\text{KMgF}_{3\text{газ}} + 4\text{SiOF}_{2\text{газ}} = \text{Mg}_2\text{SiO}_{4\text{тв}} + 3\text{SiF}_{4\text{газ}} + 2\text{KF}_{\text{ж}}$ . Одновременно с ростом кристаллы подвергались травлению газообразными и жидкими фторидами, часть которых была законсервирована во включениях.

Кристаллы форстерита были выращены из раствора в расплаве различных флюсов методом медленного охлаждения. В. Х. Гродкиевич и Л. Ван Витерт синтезировали кристаллы размером до 2 мм из раствора оксидных компонентов  $\text{MgSiO}_3$  в расплаве  $\text{PbO}$ , взятых в соотношении 1:4, при охлаждении платинового тигля с расплавом от  $1350^\circ\text{C}$  со скоростью  $2^\circ\text{C/ч}$ . Более мелкие кристаллы были получены Б. Ванклин [49] при охлаждении расплава состава (в молях): 3  $\text{MgO}$ ; 5,6  $\text{SiO}_2$ ; 14  $\text{PbO}$ ; 0,25  $\text{MoO}_3$  со скоростью  $5^\circ\text{C/ч}$  от температуры  $1270^\circ\text{C}$ . Для синтеза подобным методом может быть

использован более сложный растворитель состава  $\text{Li}_2\text{O}—\text{MoO}_3—\text{V}_2\text{O}_5$ . При сплавлении методом Вернейля при  $1400^\circ\text{C}$  смесей  $\text{SiO}_2$  с  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  форстерит был выращен Т. Ж. Шанкландом в виде напряженных булек размером до 10 мм, содержащих примеси периклаза и тридимита.

Наиболее крупные и чистые кристаллы форстерита выращены из расплава. Попытки получить кристаллы методом Бриджмена в графитовых и молибденовых тиглях были неудачны из-за появления газовых включений в первом случае и взаимодействия молибдена с расплавом во втором.

Монокристаллы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  диаметром 8 и длиной 30 мм выращены К. Финчем и Г. Кларком методом Чохральского на воздухе при температуре  $1900^\circ\text{C}$ . Опыты проводились на установке с ВЧ-нагревом (мощность генератора 10 кВт, частота 450 кГц). Использовались оксиды магния и кремния в стехиометрических соотношениях; плавление производили в иридиевом тигле объемом  $20\text{ см}^3$ . Затравку получали из поликристалла, полученного на конце иридиевой проволоки, опущенной в расплав. Путем геометрического отбора получены затравочные кристаллы размером  $3 \times 3 \times 8$  мм с ориентацией [100], [010], [001]. Кристаллы форстерита оптического качества К. Финч и Г. Кларк вырастили при скорости вытягивания 12 мм/ч, скорости вращения  $10—25\text{ мин}^{-1}$  и в условиях однородного температурного поля. Монокристаллы подвергались отжигу в кислороде при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч с целью удаления с поверхности кристаллов налета металлического иридия. Подобным образом выращены були форстерита с добавками 0,1%  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Введение  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  вызвало появление окраски и ухудшение качества кристаллов.

Прозрачные кристаллы форстерита диаметром 25 и длиной 80 мм (рис. 19) выращены Х. Такеи и Т. Кобаяши [46] методом Чохральского на установке с ВЧ-нагревом (мощность генератора 18 кВт, 200 кГц). Использовался иридиевый тигель объемом  $25\text{ см}^3$ , вмещающий 200 г расплава стехиометрической смеси оксидов. Затравку получали спонтанной кристаллизацией на иридиевую проволоку диаметром 1 мм. Для разрачивания использовались затравки с ориентацией [100] и [001]. Були форстерита массой 40 г выращены при следующих условиях: скорость вытягивания 3—10 мм/ч, скорость вращения  $20—30\text{ мин}^{-1}$ , подача азота в печь 1—3 л/мин, скорость охлаждения  $300^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Основными дефектами являются газовые включения, локализованные в центральной части кристаллов. По аналитическим данным, в форстерите имеется небольшой избыток  $\text{MgO}$  (0,7—2,4%) сверхстехиометрии.

Кристаллы форстерита с примесью никеля диаметром 5 и длиной 12 мм получены методом плавающей зоны в печи с инфракрасным нагревом. Выращивание велось в воздушном потоке (1 л/мин) со скоростью 1,6—12,3 мм/ч. Кроме этих кристаллов, С. Хосои и Х. Рагер вырастили методом Чохральского в атмосфере аргона при  $1900^\circ\text{C}$  кристаллы форстерита с примесью 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  диаметром

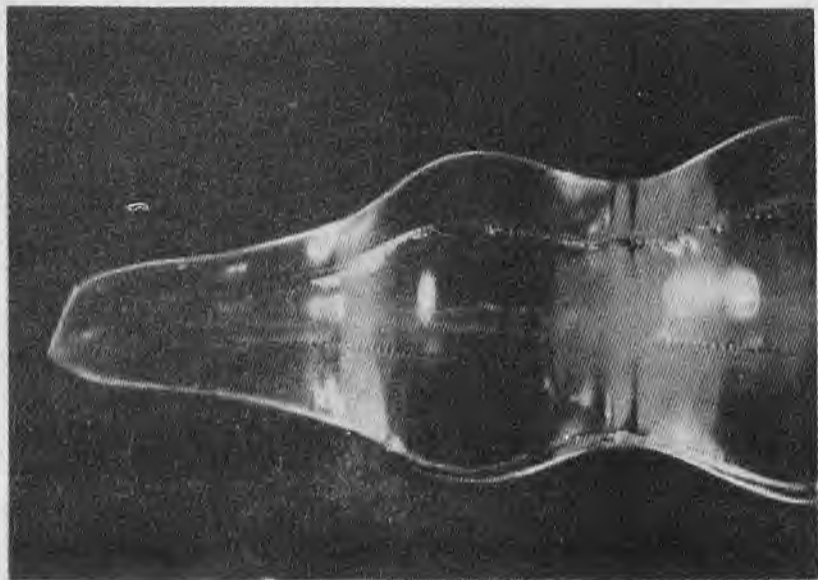


Рис. 19. Монокристалл форстерита, выращенный методом Чохральского [46].  
Ув. 2

15 и длиной 20 мм. Кристаллы вытягивались из иридиевого тигля со скоростью 3,5 мм/ч.

Фаялит синтезирован из смеси  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ , взятых в стехиометрических количествах, после выдержки в течение 24 ч при  $800^\circ\text{C}$  и давлении 100 МПа.

Основными трудностями выращивания качественных монокристаллов фаялита являются: 1) наличие защитной атмосферы с контролируемым парциальным давлением кислорода в ростовой камере для поддержания равновесия  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ ; 2) низкая теплопроводность кристаллов, не обеспечивающая геометрию теплового поля, способствующую эффективному росту. Упомянутые проблемы были успешно преодолены К. Финчем, Г. Кларком и О. Коппом, вырастившими методом Чохральского були фаялита диаметром 10 и длиной до 40 мм [24].

Исходную шихту прессовали из порошков  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  при обжиге в восстановительной атмосфере. Гомогенный расплав получали путем выдержки в атмосфере  $\text{Ar} + 4\% \text{H}_2$  в течение 10 ч; при этом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  восстанавливался до  $\text{FeO}$ . В ростовой камере поддерживалось постоянное парциальное давление кислорода 0,1 МПа—0,1 мкПа при скорости потока газовой смеси ( $\text{Ar} + 4\% \text{H}_2 + 1,5\% \text{H}_2\text{O}$ ) 5—10  $\text{cm}^3/\text{c}$  [24].

Использовался модифицированный метод Чохральского с индукционным нагревом (450 кГц). Платиновый тигель объемом 10  $\text{cm}^3$  термоизолировался  $\text{ZrO}_2$ . В атмосфере кислорода платиновый тигель абсорбировав значительное количество железа.

Кристаллы фаялита росли при температурах поверхности расплава 1180—1185, стенки тигля 1210—1250° С, температурном градиенте в направлении роста 80—90° С/см. Наилучшие кристаллы получали при ориентации затравки [100], скоростях подъема менее 3 мм/ч и вращения 10—30 мин<sup>-1</sup> и соотношении оксидов Fe:Si в расплаве 2,10:1. Полученные кристаллы подвергали изотермическому отжигу в течение 10 ч при 1000° С и затем охлаждали со скоростью 100° С/ч.

С увеличением скорости газового потока повышалась скорость роста, но при этом в кристалле возникали обширные дефектные области. Содержание Fe<sup>3+</sup> в кристаллах возрастает по мере увеличения парциального давления кислорода от 0,27% при P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,1 мкПа до 0,86% при P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,1 мПа [24].

Прозрачные монокристаллы фаялита коричневого или желто-коричневого цвета диаметром 8—10 и длиной 50—60 мм вырастил Х. Такеи [43] методом плавающей зоны в печи с оптическим нагревом. Предварительно изготавливался стержень из шихты диаметром 10 и высотой 80 мм. Для этого смесь оксидов железа и аморфного диоксида кремния, взятых в стехиометрическом соотношении, обжигали в течение 1 ч при 1000° С в атмосфере СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub> (скорость потока 200 см<sup>3</sup>/мин). Затем обожженную шихту прессовали в стержень, который помещался в верхнюю часть печи и служил для подпитки затравки через зону расплава. В качестве затравки использовались кристаллы форстерита.

Атмосфера в печи состояла из смеси СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> с соответствующими скоростями потока 300, 15 и 400 см<sup>3</sup>/мин. Скорости движения зоны расплава 1,2—2 мм/ч; затравка и стержень вращались в разные стороны со скоростью 30 мин<sup>-1</sup>. Длина расплавленной зоны 10 мм, температура 1180±5° С.

Выращенные кристаллы по составу близки к стехиометрии; измеренная плотность 4,393 г/см<sup>3</sup>. Температурный коэффициент линейного расширения при 500° С в направлениях [100] и [010] составляет 0,6·10<sup>-5</sup> К<sup>-1</sup> и 1,5·10<sup>-5</sup> К<sup>-1</sup> по оси [001] [43].

По методике вертикальной зонной плавки, описанной выше, Х. Такеи и С. Хосоя вырастили монокристаллы ряда ортосиликатов и твердых растворов (табл. 15).

Тефроит Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> получен в виде ромбических кристаллов путем сплавления MnO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> в отношении 2:1. Тефроит образуется также при продолжительном воздействии насыщенного водяными парами водорода или СО<sub>2</sub> на доведенную до красного каления смесь 10 частей MnCl<sub>2</sub> и одной части SiO<sub>2</sub>; при непродолжительном воздействии из такой смеси кристаллизуется родонит. Тефроит синтезирован также путем выдерживания смеси MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и аморфного кремнезема при 800° С и давлении около 100 МПа в течение суток или смеси SiO<sub>2</sub> и карбонатов при 950° С в течение 90 мин в струе азота с последующим медленным охлаждением. По данным Ф. Глассера, тефроит образует эвтектику с родонитом при 1251, с манганитом — при 1317° С.

## Условия выращивания монокристаллов ортосиликатов методом вертикальной зонной плавки [44]

Кристалл	Скорость		Направ- ление роста	Расход газа, см <sup>3</sup> /мин	Размеры кристал- лов, мм
	протяж- ки, мм/ч	враще- ния, мин <sup>-1</sup>			
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1,2—2	30	[100], [010] [001]	CO <sub>2</sub> —300 H <sub>2</sub> —15 N <sub>2</sub> —400	∅8—10 l=50—60
Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1	30	[100]	N <sub>2</sub> или Ar—400	∅5—8 l=20—50
Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1,5—5	30	[100], [010]	CO <sub>2</sub> —200—300	∅5—10 l=20—70
(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Менее 1	30	[100]	CO <sub>2</sub> —100—200 H <sub>2</sub> —40—100 Ar—200	d=6—8 l=40—70
(Mg, Mn) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0,5—2	15—60	[100], [010]	N <sub>2</sub> или Ar 200—40	d=6—7 l=40—70
[Mn, Co] <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1	30	[010]	N или Ar 200—300	d=5—9 l=20—50

Монокристаллы тефроита диаметром 20 и длиной 200 мм (масса 70 г) выращены Х. Такеи методом Чохральского в печи с ВЧ-нагревом (мощность 6 кВт, 200 кГц). Исходные компоненты MnCO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, взятые в стехиометрическом соотношении, предварительно прокаливали при 1000° С в течение нескольких часов в атмосфере азота.

Ростовую камеру продували чистым N<sub>2</sub> или смесью N<sub>2</sub>: H<sub>2</sub> = 500:1 со скоростью 1 л/мин. В качестве затравок использовались кристаллы форстерита в ориентации [100] и [001]. Кристаллы вытягивались из иридиевого тигля (диаметр и высота 40 мм) со скоростью 3—8 мм/ч и скоростью вращения 10—15 мин<sup>-1</sup>.

Полученные кристаллы охлаждали со скоростью менее 200° С/ч. Цвет кристаллов зависит от содержания Mn<sup>3+</sup> (в среднем 0,1%).

Кристаллы тефроита оптического качества диаметром 1 и длиной 3 см получены К. Финчем и др. [25] методом Чохральского при температуре 1315±5° С. Были использованы платиновые тигли в атмосфере аргона с 4% H<sub>2</sub> (P<sub>O<sub>2</sub></sub> ≈ 10 мкПа). Температура расплава поддерживалась в пределах 1420—1460° С. Скорость вытягивания 3—6 мм/ч при скорости вращения 10—20 мин<sup>-1</sup>.

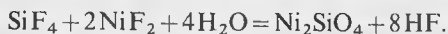
Важность поддержания стехиометрического соотношения MnO:SiO<sub>2</sub> = 2:1 в расплаве при росте кристаллов была доказана при выращивании методом питающего слоя. Рост происходил на затравку через слой расплава, поднимающегося через платиновую трубку (диаметром 5 мм) из тигля с расплавом за счет сил поверхностного натяжения. Скорость вытягивания круглых стержней

через *Pt*-формообразователь 1 см/ч при отсутствии вращения затравки обеспечивала получение кристаллов оптического качества [25].

Твердофазовый синтез ортосиликата никеля  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  длится в течение нескольких часов при  $900^\circ\text{C}$  при условии добавки в шихту из оксидов никеля и кремния 1%  $\text{LiF}$ . Синтезированный  $\text{Ni}$ -оливин устойчив до  $1545$  и плавится инконгруэнтно при  $1575^\circ\text{C}$  [8].

Небольшие монокристаллы ортосиликата никеля получены методом химических транспортных реакций [28]. Эксперименты проводились со смесью оксида никеля и порошка кварца, взятых в различных мольных соотношениях (1 : 1; 3 : 2; 1 : 2), при температурах  $450$ — $1400^\circ\text{C}$  в закрытой платиновой ампуле в присутствии  $\text{KHF}_2$  в качестве минерализатора. Продуктом реакции, протекающей при температурах выше  $900^\circ\text{C}$ , во всех изученных составах является  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ .

Опыты по синтезу из газовой фазы проводились в вакуумированной трубе из кварцевого стекла длиной от 6 до 13 см. Оксид никеля помещался в платиновой трубке в одном конце кварцевой ампулы, служившей источником диоксида кремния. Транспортирующим агентом является  $\text{SiF}_4$ , образовавшийся при высокотемпературном разложении  $\text{BaSiF}_6$ . Зона с оксидом никеля нагревалась во всех опытах до более высокой температуры, чем остальные части ампулы. Перенос никеля в зону образования силиката происходит за счет обменной реакции  $2\text{NiO} + \text{SiF}_4 = 2\text{NiF}_2 + \text{SiO}_2$ . В присутствии небольших количеств водяных паров возможно образование ортосиликата никеля по реакции [28]



Размер отдельных синтезированных кристаллов  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  не превышает 1 мм.

Мелкие монокристаллы  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  также получены при использовании метода химических газотранспортных реакций [42].

Монокристаллы  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  размером до 10 мм выращены М. Озимой раствором-расплавным методом в платиновых тиглях объемом  $50\text{ см}^3$ . Смесь  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{NiO}$  нагревалась до  $1400$  в течение 20 ч и охлаждалась до  $800^\circ\text{C}$  со скоростью  $3,8^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Кристаллы  $\text{Ni}$ -оливина отделялись от флюса в горячей воде.

Кристаллы оливина возможно вырастить только в случае использования флюса состава  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ; одновременно с ними выделяются кристаллы  $\text{NiO}$  и силиката лития. Если растворителями являются  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  или  $\text{Li}_4\text{Mo}_3\text{O}_{11}$  при охлаждении выделяются фазы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{O}_{12}$ . Габитус кристаллов оливина зависит от состава исходных компонентов.

Монокристаллы  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  прозрачны, окрашены в изумрудно-зеленый цвет. При температуре ниже  $-243^\circ\text{C}$  они становятся антиферромагнитными.

Получение монокристаллов  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  также осуществлялось по методике выращивания из раствора в расплаве [49]. Использовались различные растворители, среди которых наиболее перспективными

оказались  $\text{PbF}_2$ — $\text{MoO}_3$ — $\text{SiO}_2$  и  $\text{PbF}_2$ — $\text{PbO}$ — $\text{SiO}_2$ . В первом случае смесь исходных компонентов (в %):  $\text{CoO}$  26;  $\text{SiO}_2$  33;  $\text{PbF}_2$  39;  $\text{MoO}_3$  2 плавилась в платиновом тигле объемом  $20 \text{ см}^3$ , выдерживалась при  $1270^\circ \text{C}$  в течение 11 ч и охлаждалась со скоростью  $4^\circ \text{C/ч}$  до  $750^\circ \text{C}$ . В результате получены чистые кристаллы Со-оливина в виде стержней размером  $10 \times 3 \times 1 \text{ мм}$ .

В другой серии опытов смесь (в %):  $\text{CoO}$  35,3;  $\text{SiO}_2$  39;  $\text{PbF}_2$  3,4;  $\text{PbO}$  22,3 в тигле объемом  $50 \text{ см}^3$  выдерживалась при  $1270^\circ \text{C}$  в течение 21 ч и охлаждалась со скоростью  $1,5^\circ \text{C/ч}$  до  $490^\circ \text{C}$ . Выращены призматические кристаллы размером  $10 \times 5 \times 5 \text{ мм}$ .

Пределы смесимости и устойчивости  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  изучены в очень многих системах. Данные о системе  $\text{Mg}$ — $\text{FeO}$ — $\text{SiO}_2$ , впервые рассмотренной Н. Боузом и Ж. Шайрером, уточнялись неоднократно. Выращивание кристаллов  $\text{Mg}$ — $\text{Fe}$  оливина связано с теми же трудностями, что и при синтезе фаялита. Кроме того, при кристаллизации состав твердой фазы не соответствует составу расплава.

Прозрачные монокристаллы оливина  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2[\text{SiO}_4]$  (где  $x=0$ — $1,0$ ) диаметром 7 и длиной 70 мм выращены методом плавающей зоны в печи с оптическим нагревом [44]. Расплавленная зона, питающий стержень и растущий кристалл экранировались трубкой из кварцевого стекла, через которую непрерывно подавалась защитно-восстановительная газовая смесь (в  $\text{см}^3/\text{мин}$ ):  $\text{CO}_2$  100—200,  $\text{H}_2$  40—100,  $\text{Ar}$  200. Исходный материал из смеси порошков форстерита и фаялита прессовался в стержень диаметром 10 и длиной 80 мм, который затем подвергался обжигу. Скорость перемещения зоны 1 мм/ч при скорости вращения  $30 \text{ мин}^{-1}$ . Кристаллы выращивали в ориентации  $[100]$ ; их размер ограничивается размерами стержня, мощностью оптического нагрева и величиной температурного градиента по высоте зоны расплава.

Цвет кристаллов зависит от содержания железа  $x$ : при  $x < 0,1$  кристаллы слабо окрашены в желто-зеленый цвет, при  $x=1$  цвет темно-коричневый.

Качество кристаллов сильно зависит от соотношения  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  в атмосфере ростовой камеры. При увеличении содержания  $\text{H}_2$  в периферийных частях кристалла наблюдалось осаждение частиц металлического железа. При недостаточном содержании  $\text{H}_2$  в кристаллы входит  $\text{Fe}^{3+}$ , влияющий на основные свойства кристаллов. Газовые включения в кристаллах—следствие использования пористого питающего материала; в случае более плотнопеченного стержня количество газовых пузырьков уменьшалось [44].

Монокристаллы твердых растворов  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ —15 мол. долей  $\text{MnO}$  (в %) и  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ —29 мол. долей  $\text{MnO}$  (в %) диаметром 5 и длиной 30 мм выращены К. Финчем и другими путем вытягивания расплава через платиновый формообразователь—трубку диаметром 5 мм с капиллярами в нижней части, опущенной в расплав [25].

В качестве затравки использовались кристаллы, ориентированные по  $[100]$ . Скорость вытягивания 3—30 мм/ч. Температура роста

1340—1360 при температуре расплава 1510—1530° С. Выращенные кристаллы имели зеленый цвет.

Кальциооливин, как и другие полиморфные модификации  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , синтезируется путем сплавления  $\text{CaO}$  и геля  $\text{SiO}_2$  или кварца. Он является устойчивой низкотемпературной модификацией  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , в которую при охлаждении легко переходит ларнит ( $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ )—неустойчивая высокотемпературная модификация. Введение добавок  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и других оксидов способствует стабилизации ларнита [8].

## ТОПАЗ

Топаз является фторсиликатом алюминия  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$ . Основные колебания состава связаны с изоморфизмом  $\text{F} \rightleftharpoons \text{OH}^-$  ( $\text{H}_2\text{O}$  0—3,25%; F 20,7—15%). В виде изоморфных примесей, общее количество которых в пересчете на оксиды не превышает 1%, отмечаются  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Cr, Mg, Ti, V, иногда до 0,12% Ge. В синтетических топазах наблюдался изоморфизм  $\text{Al}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-}$  [5].

Структура топаза—четырехслойная плотнейшая упаковка, в которой слои атомов кислорода чередуются со смешанными слоями из фтора и кислорода с соотношением F:O=2:1. Ослабление связи между слоями за счет замены части кислорода на фтор приводит к совершенной спайности по (001).

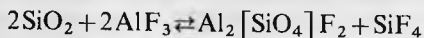
Топаз кристаллизуется в ромбической сингонии, в ромбодипирамидальном классе симметрии. Облик кристаллов призматический. Отмечается более 140 простых форм, из них самые распространенные (110), (120), (121), (041), дипирамиды (111) и (223), пинакоид (001) и др. Найдены природные кристаллы топаза массой в десятки и сотни килограммов [8].

Окраска топазов очень разнообразна: желтая с разными оттенками, голубая, синевато-зеленая, розовая, красная, фиолетовая, зеленая; отмечаются и бесцветные камни. Обычно кристаллы прозрачны, иногда с облачным эффектом или эффектом «кошачьего глаза». Окраска часто секториальная, зональная. Топаз—минерал двуосный, положительный,  $2v=45\text{—}66^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g=1,618\text{—}1,643$ ,  $n_m=1,610\text{—}1,636$ ;  $n_p=1,607\text{—}1,632$ ,  $n_g-n_p=0,003\text{—}0,011$ . Значения показателей преломления меняются в зависимости от содержания гидроксильной группы. Твердость кристаллов по шкале Мооса 8, микротвердость 1400 МПа. Плотность 3,4—3,6 г/см<sup>3</sup>. Топаз легко электризуется от трения, сжатия и нагревания. Пироэлектрические свойства у топазов (пироэлектрический коэффициент  $27,5 \cdot 10^{-6}$  К/м<sup>2</sup>·К) проявлены сильнее, чем у турмалинов. Пироэлектричество возникает при медленном охлаждении нагретых топазов. При этом кристаллы могут оставаться электропроводящими в течение нескольких часов [8].

Прозрачные, бесцветные или красиво окрашенные топазы используются в качестве ювелирных камней. Особенно ценятся розовые, голубые и темно-желтые кристаллы [15].

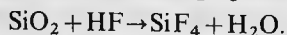
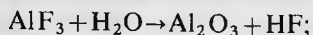
При нагревании на воздухе гидроксилсодержащий топаз теряет воду при 300, затем при 830—850° С выделяется фтор (в виде SiF<sub>4</sub>). При дальнейшем нагревании (до 1100—1250° С) топаз разлагается с образованием муллита. Таким образом, в сухих условиях топаз неустойчив выше 1100—1250° С. Однако под давлением H<sub>2</sub>O и SiF<sub>4</sub> (до 200 МПа) его удалось синтезировать при 300—970° С. Увеличение парциального давления паров воды приводит к гидролизу фтор-топаза  $2\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiF}_4$  [5]. Для сдвига этой реакции влево требуется увеличение парциального давления тетрафторида кремния, возрастающего по мере снижения температуры. Отношение F<sup>-</sup>:OH<sup>-</sup> в природных топазах должно уменьшаться по мере снижения температуры, что имеет место при переходе от пегматитовых топазов к гидротермальным. Большая роль тетрафторида кремния в процессах образования топаза объясняет тесную его ассоциацию с фторсодержащими слюдами (циннвальдит, лепидолит), флюоритом. Температура образования топаза в пегматитах оценивается около 700° С, а давление —  $n \cdot 10^2$  МПа [5].

При дериватографическом изучении твердофазных реакций в системе SiO<sub>2</sub>—AlF<sub>3</sub> установлено [39] образование топаза при температуре 760° С. Эндотермическая реакция сопровождается улетучиванием тетрафторида кремния. В смесях с избыточным количеством фторида алюминия эндотермическая реакция образования топаза



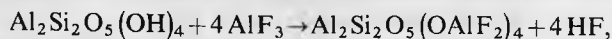
происходит при 780° С, причем при избытке 25% AlF<sub>3</sub> образуются топаз и муллит, а при избытке 50% AlF<sub>3</sub> — только топаз. В стехиометрической смеси SiO<sub>2</sub> и AlF<sub>3</sub> топаз кристаллизуется при 760 и разлагается с образованием муллита при 1000° С [39]. В смесях с избытком фторида алюминия топаз разлагается при 960° С с образованием корунда и муллита.

Образование топаза в системе SiO<sub>2</sub>—AlF<sub>3</sub>. Б. Лечи объясняет минерализующим действием паров воды, вызывающих пирогидролиз фторида алюминия и образование тетрафторида кремния



По данным Б. Лечи, образование топаза происходит в интервале температур 700—900, выше 900° С топаз разлагается с образованием муллита.

Микрокристаллы топаза в смеси каолина и фторида алюминия при 872° С получили А. Бин и В. Кайзер. По мнению Б. Лечи, реакция образования топаза в смеси каолинита с фторидом алюминия протекает в две стадии. В интервале температур 450—575° С образуется специфический продукт



который при длительном прокаливании распадается с образованием топаза.

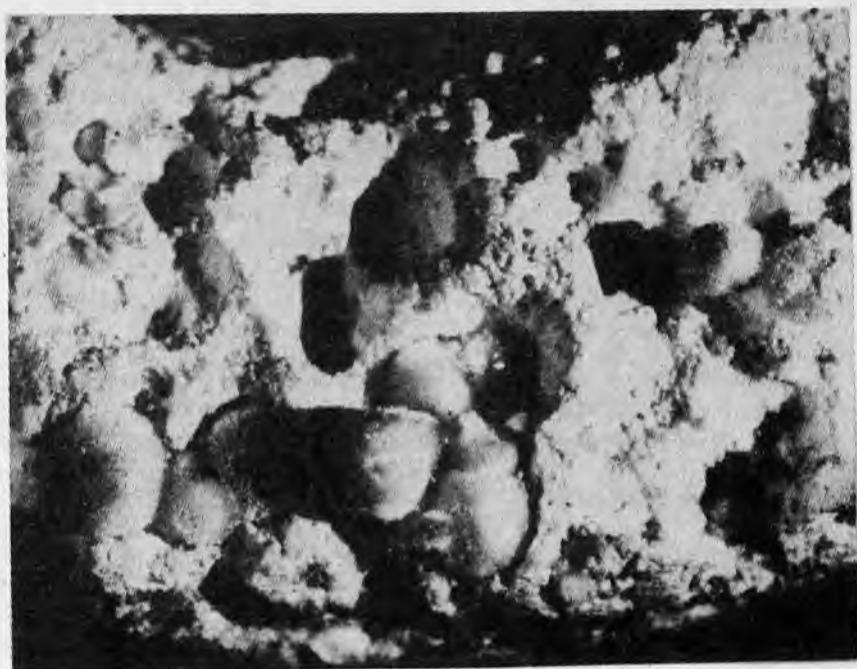


Рис. 20. Сферолиты муллита в поликристаллической массе топаза. Ув. 2.  
Фото В. Г. Яроцкого

Наиболее детальные исследования по синтезу топаза проведены в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3 - \text{SiO}_2$ . Призматические кристаллы размером  $5 \times 30 \times 50$  мкм синтезировал Ю. И. Гончаров в температурном интервале  $500 - 1000^\circ \text{C}$ . Низкотемпературная гидроксилсодержащая модификация топаза синтезирована при  $500^\circ \text{C}$  из шихты с небольшим содержанием фторида алюминия. Источником воды служили непрокаленные оксиды алюминия и кремния, взятые в аморфной форме. При нагревании до  $900^\circ \text{C}$  гидроксилсодержащий топаз разлагается с образованием кристобаллита, корунда, муллита.

Высокотемпературная фторсодержащая модификация топаза получена Ю. И. Гончаровым при  $700^\circ \text{C}$  шихты с высоким содержанием фтора. Фтортопаз разлагается при  $1100^\circ \text{C}$  с образованием муллита.

Топаз — основной промежуточный продукт в процессе синтеза муллита из шихты  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{AlF}_3$  [12]. При спонтанном зарождении кристаллов в смеси порошков компонентов шихты при участии жидкой и паровой фаз при температурах до  $1060^\circ \text{C}$  образуется тонкозернистая масса, представленная сферолитами топаза с радиальнолучистым расположением отдельных короткостолбчатых кристаллов микроскопического размера. При температуре выше  $1080^\circ \text{C}$  идет реакция муллитообразования, причем кристаллы муллита сначала образуются в виде сферолитовых гнезд в массе топаза (рис. 20).

Синтез достаточно крупных кристаллов топаза затрудняется необходимостью поддержания определенного давления паров фторидов в присутствии затравочных кристаллов топаза. Кристаллы топаза максимального размера 2—3 мм (призмы с удлинением 2—3) были получены В. Г. Яроцким и другими при длительной выдержке герметизированных стальных тиглей в атмосфере водорода при температуре не выше 1060° С. Использовалась шихта, составленная из оксидов алюминия, кремния и фторида алюминия.

## ТИТАНИТ

Титанит (синоним—сфен)  $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$  относится к силикатам с одиночными кремнекислородными тетраэдрами и дополнительными анионами. Теоретический состав (в %):  $\text{CaO}$  28,6;  $\text{TiO}_2$  40,8;  $\text{SiO}_2$  30,6. Содержит изоморфные примеси; количество которых в редких случаях значительно.

Обычны примеси различных элементов, замещающих (не более, %) [5]:

кальций:

$\text{TR}_2\text{O}_3$ .....	12
$\text{MnO}$ .....	4,
а также стронцием и барием	

титан:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	2,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	3,8
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	10
$\text{Ta}_2\text{O}_5$ .....	16
$\text{Sn}_2\text{O}_5$ .....	10,
а также хромом	

кислород:

$\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ .....	0,9
$\text{F}$ .....	1,4,
а также хлором.	

Замещение титана алюминием и железом идет по следующей схеме:  $\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow (\text{Al}, \text{Fe})^{3+} + (\text{OH}, \text{F})^-$ .

Титанит относится к моноклинной сингонии, имеет субкаркасную структуру из цепочек, связанных  $\text{TiO}_6$ -октаэдров, которые стягиваются  $\text{SiO}_4$ -тетраэдрами [8]. Катионы Ca находятся в семерном окружении, образуя вытянутые вдоль оси *c* колонки Ca-семивершинников. Послойное расположение этих колонок приводит к субслоистости структуры титанита. Анионы различаются кристаллохимически: четыре из каждых пяти на формулу связаны с Si, а пятый—мостиковый между двумя  $\text{TiO}$ -октаэдрами (может замещаться на F и Cl).

Кристаллы конвертовидные, таблитчатые, реже—призматические, иногда—столбчатые до игольчатых. Двойники по (100) срастания и прорастания, реже—по (001); полисинтетические двойники давления с плоскостью срастания, близкой к (221).

Спайность совершенная по (110), менее совершенная—по (100) и (112), иногда по (111). Твердость по шкале Мооса 5—6. Микротвер-

дость 7,25—8,10 ГПа. Плотность 3,45—3,60 г/см<sup>3</sup>. Цвет коричневый разных оттенков до черного (РЗЭ), оранжевый, серый, травяно-зеленый (Сг). Иногда прозрачен. Диэлектрическая постоянная 5,63. После нагревания и охлаждения кристаллов появляется положительный заряд на гранях ромбических призм и отрицательный—на (001), (102) и (100) [8].

Показатели преломления:  $n_g = 2,12—1,94$ ,  $n_m = 2,04—1,87$ ,  $n_p = 1,95—1,84$ . Двупреломление 0,105—0,135, дисперсия для интервала  $B—G$  0,051.

Люминесцирует в ультрафиолете при длине волн от 350 до 210 нм. Максимальная полоса поглощения в видимой части спектра при 520 нм. Для ИК-спектров характерны полосы 460, 570, 890 и 910 см<sup>-1</sup> [8].

При нагревании до 900° С показатель преломления не изменяется, при дальнейшем повышении температуры немного увеличивается. Характер плавления конгруэнтный; температура плавления зависит от химического состава и колеблется от 1127 до 1386° С.

Чистые прозрачные кристаллы титанита в ограненном виде используются в ювелирном деле [15].

Синтетический титанит получен сплавлением при температурах 1200—1400° С кремнезема, рутила (ильменита) с различными солями кальция. Кристаллы всегда вытянуты по оси  $c$ , цвет при добавлении  $MnCl_2$ —розовый [8].

В системе  $BaTiO_3—SiO_2$  при 1400° С Д. Рейзом и Р. Роем был получен бариевый аналог титанита  $BaTi[SiO_4]O$ .

Выращивание крупных кристаллов титанита из стехиометрического расплава затруднено из-за высокой вязкости и склонности расплава к переохлаждению.

Прозрачные монокристаллы титанита длиной 25 и диаметром 10 мм выращены методом Чохральского, В. Бровером и К. Роббинсом на установке с ВЧ-нагревом из расплава, помещенного в иридиевый тигель (высота 2,54, диаметр 2,54 см), при скоростях вытягивания заправки 1,5 мм/ч и вращения 100—150 мин<sup>-1</sup>. Шихта из высококачественных (99,9%) оксидов  $CaO:TiO_2:SiO_4 = 1:1:1$  перетиралась со спиртом в агатовой ступке.

Цвет полученных кристаллов от светло-желтого до светло-коричневого. Кристаллы оптически положительные, моноклинной сингонии с параметрами решетки (в нм):  $a \neq 0,657$ ,  $b = 0,872$ ,  $c = 0,745$ ,  $\beta = 119^\circ 50'$ .

## МЕЛИЛИТ

Окерманит  $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ , мелилит  $(Ca, Na)_2(Mg, Al)[(Si, Al)_2O_7]$  и геленит  $CaAl[AlSiO_7]$  по составу являются членами непрерывного изоморфного ряда твердых растворов. Название «мелилит» часто применяют ко всем этим кристаллам независимо от состава; крайние члены ряда—соответственно окерманит и собственно геленит—в природе не найдены.

Для тетрагональной структуры минералов группы мелилита характерны параллельные сетки тетраэдров, чередующихся со слоями Са-полиэдров. Сетки образованы сдвоенными  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ - или  $[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$ -тетраэдрами и связывающими их тетраэдрами, содержащими Mg, Al, Zn или Be. Са-полиэдры представляют собой деформированные кубы с неравными расстояниями Са—О.

Известны синтетические силикаты, изоструктурные с мелилитом:  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$ —ферроокерманит,  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlSiO}_7$ —ферригеленит [8]. Структуру мелилита также имеют соединения:  $\text{Sr}_2\text{MSi}_2\text{O}_7$  при  $M=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}$ ;  $\text{Ba}_2\text{MSi}_2\text{O}_7$  при  $M=\text{Fe}, \text{Mn}$ ;  $(\text{Ca}, \text{TR})_2(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaTRAl}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и др.

Установлены неограниченные твердые растворы: окерманит—геленит, геленит— $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$ , окерманит—гюгиаит [8].

Мелилиты, близкие к окерманиту, и мелилиты промежуточного состава являются породообразующими минералами щелочных ультраосновных и основных пород.

Теоретический состав окерманита (в %): СаО 41,20; MgO 14,77; SiO<sub>2</sub> 44,03; геленита: СаО 40,94; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 37,19; SiO<sub>2</sub> 21,87. В мелилитах широко проявлены изоморфные замещения и присутствуют примеси  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Mn, Ti, Co (до 1,2%), Na, K.

Природные кристаллы—короткопризматические, толстотаблитчатые, иногда изометрические псевдокубического облика, встречаются редко. Отмечались находки крестообразных двойников с углом около 50° между вертикальными осями и четверники по (250) с общей вертикальной осью [8]. Кристаллы часто имеют зональное строение.

Спайность по (001) совершенная, по (100) несовершенная. Твердость по шкале Мооса у окерманита более 4, мелилита 5—5,5, геленита 5,5—6. Кристаллы хрупкие. Плотность возрастает от окерманита (2,94 г/см<sup>3</sup>) к гелениту (3,038 г/см<sup>3</sup>).

Цвет кристаллов белый с оттенками желтого; Со-содержащий мелилит голубой. Синтезированные кристаллы изоморфного ряда четко различимы по оптическому знаку: окерманит (+), геленит (—); при 55% окерманитовой и 45% геленитовой молекул вещество изотропно; ферроокерманит, ферригеленит и натромелилит оптически (—) [8]. Показатели преломления искусственных соединений со структурой мелилита, по данным А. Н. Винчелла:

	$n_g$	$n_p$
Окерманит	1,632	1,639
Геленит	1,669	1,658
Ферроокерманит	1,690	1,673
Ферригеленит	1,726	1,723
Натромелилит	1,580	1,575

Вхождение Na в общем понижает, вхождение Fe—повышает показатели преломления. Двупреломление варьирует в пределах 0,012—0,000. С помощью электронного микронзонда Т. Сахама показал, что в зональных кристаллах двупреломляющими являются участки с повышенным содержанием  $\text{Fe}^{2+}$  и пониженным содержанием Mg.

В соляной кислоте мелилиты растворяются с образованием студенистого диоксида кремния.

Искусственный геленит плавится конгруэнтно при 1590, искусственный окерманит — при 1454—1458° С [8].

Удельная теплоемкость окерманита, по данным К. Нивонена, 1,01, геленита — 0,809 Дж/(кг·К). Теплота образования окерманита из оксидов при 25° С ( $-\Delta H_{298}$ ) = 183,38, геленита — 142,92 кДж/моль. По данным Р. Роби и Д. Валдбаума, теплота образования из элементов окерманита ( $-\Delta H_{298}$ ) = 3876,1, геленита — 3986,1 кДж/моль; изобарный потенциал образования (химическое сродство)  $-\Delta Z_{298} = 3679,4$  и 3784,0 кДж/моль соответственно; энтропия окерманита  $S_{298}^0 = 209,32$ , геленита 198,32 Дж/(моль·К). Энергия кристаллической решетки, рассчитанная К. Нивоненом, составляет — 38,3254 МДж/моль.

Мелилиты — обычные минералы доменных шлаков (окерманит) и цементных клинкеров (геленит). Структура кристаллов благоприятствует осуществлению изоморфных замещений в широких пределах, что открывает перспективы управления свойствами кристаллов в зависимости от их состава. Отсутствие центра симметрии в структуре мелилита позволяет рассматривать монокристаллы в качестве перспективных лазерных и оптических материалов.

Поликристаллический окерманит с примесью церия является эффективным люминофором, используемым при производстве телевизионной техники.

Синтез минералов ряда окерманит — геленит осуществим различными методами. Из расплава кремнезёма с оксидами или карбонатами соответствующего состава получены поликристаллы конечных и промежуточных соединений ряда окерманит — геленит, а также Na-мелилит, ферроокерманит и др. [8]. Из стекла соответствующего состава К. Нивонен получил окерманит при 1325° С, ниже этой температуры кристаллы не образуются. Геленит образуется из стекла гроссулярового состава в пределах 1028—1355° С при давлении 126—422 МПа.

Совместно с анортитом и кристобалитом геленит синтезирован Г. Перинетом при 870—1100° С из смеси каолинита и кальцита. Мелилит получен Л. Н. Овчинниковым из расплава смеси базальта и известняка (1:1), нагретой до 1500° С.

Попытки В. Бауэра и И. Гордона вырастить монокристаллы геленита и окерманита методом Вернейля окончились неудачей из-за растрескивания образующихся единичных кристаллов геленита, а также из-за сложного состава поликристаллических булей, включающих наряду с окерманитом диоксид и стеклофазу.

Ф. Гродкиевич и другие вырастили кристаллы окерманита из раствора-расплава, содержащего 80% PbO и 20% оксидных компонентов, соответствующих составу  $\text{Ca}_3\text{MgSiO}_8$ , при температуре 1000—1350° С методом медленного охлаждения при спонтанном зарождении кристаллов.

По данным Р. Оэстена и Х. Бёма, геленит плавится инконгруэнтно, поэтому этими исследователями был выбран раствор-расплавный

метод синтеза монокристаллов мелилита различного химического состава. Эксперименты проводились в платиновых тиглях с крышками. Исходными компонентами служили карбонаты кальция, стронция и бария, которые нагревали в атмосфере азота до  $1200^{\circ}\text{C}$  и выдерживали в течение 6 ч, после чего в тигли добавляли флюс; раствор-расплав гомогенизировался и охлаждался со скоростью  $1-2^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ . Использовались разные флюсы (табл. 16); приемлемым для синтеза мелилитов оказалась только система  $\text{PbO}-\text{PbF}_2$  с температурой эвтектики около  $500^{\circ}\text{C}$ . Синтезированные щелочноземельные мелилиты содержали 0,030—0,120%  $\text{PbO}$ . Кристаллы обычно образовывали крупные агрегаты на поверхности расплава. Кристаллы геленита в виде тетрагональных бесцветных призм размером  $3 \times 3 \times 1$  мм успешно росли при стехиометрическом соотношении оксидов в шихте. Полученные кристаллы Sr-окерманита в виде тетрагональных призм имели средний размер  $1 \times 1 \times 0,5$  мм. Тонкие пластинки кристаллов Sr-геленита срастались в виде больших агрегатов. Р. Оэстен и Х. Бём показали, что при использовании в качестве растворителя  $\text{PbO}-\text{PbF}_2$  невозможно синтезировать кристаллы мелилита, содержащие Mn, Co,  $\text{Fe}^{2+}$ , из-за окислительных условий в растворе.

Ф. Мишель и другие вырастили монокристаллы окерманита из расплава оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ , взятых в стехиометрическом соотношении. Использованный модифицированный метод Чохральского позволил получить однородные по качеству кристаллы с  $\text{TKLP} = 5,56 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Выращенные монокристаллы окерманита служили в качестве подложек для полупроводников.

Таблица 16

Условия и результаты синтеза щелочноземельных меллитов из высокотемпературных растворов. По данным Р. Оэстена и Х. Бёма

Состав растворов			Температура синтеза, $^{\circ}\text{C}$	Синтезированные кристаллы
Мелилит	Флюс	Мелилит: флюс, мол. содержание, %		
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	40 : 60	1100—990	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{CaF}_2$
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$\text{PbO}-\text{PbF}_2$	59 : 41	1200—960	$\text{CaMgSiO}_4$
$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	$\text{PbO}-\text{PbF}_2$	59 : 41	1200—960	Мелилит
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	$\text{PbO}-\text{PbF}_2$	55 : 45	1200—990	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2(?)$
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	66 : 34	1200—960	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{CaF}_2$
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\text{PbO}-\text{PbF}_2$	53 : 47	1200—960	Мелилит
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$\text{PbO}-\text{PbF}_2$	52 : 48	1200—960	То же
$\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	$\text{PbO}-\text{PbF}_2$	58 : 48	1200—960	»
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\text{KF}-\text{LiF}$	8 : 92	1200—900	$\gamma\text{-LiAlO}_2$ , $\text{SrF}_2$
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\text{KF}-\text{LiF}-\text{B}_2\text{O}_3$	10 : 90	1200—1000	$\gamma\text{-LiAlO}_2$ , $\text{SrF}_2$
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\text{PbO}-\text{PbF}_2$	46 : 54	1200—960	Мелилит
$\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$\text{PbO}-\text{PbF}_2$	48 : 52	1200—960	$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$

Прозрачные монокристаллы окерманита оптического качества выращены методом Чохральского [30]. Выращивание из силикатных расплавов, обладающих высокой вязкостью, связано с определенными трудностями, так как при низких скоростях вытягивания возможно образование фазы стекла. Применяемая аппаратура состояла из вытягивающего устройства и генератора мощностью в 25 кВт и частотой 410 кГц.

Высокоочистные оксиды CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, предварительно прокаленные в течение 10 ч при температуре 1050°С в атмосфере, свободной от CO<sub>2</sub>, взвешивали в соотношении 2:1:2. Порошки тщательно смешивали, из них готовились таблетки, помещались в Pt-тигель и плавилась. Обычно метод Чохральского использовался для получения затравки поликристалльного окерманита, осаждаемого на Pt-проволоке, которую погружали в расплав, а затем отводили со скоростью 0,5 см/ч; по мере того, как затравочный поликристалл выклинивался, он становился на конце монокристалльным. Кристалл ориентировали и отрезали от поликристалла монокристалл-затравку, чтобы предотвратить в дальнейшем рост паразитных кристаллов. Прозрачные монокристаллы оптического качества получены при скорости вытягивания 3 мм/ч и меньше, в токе аргона или азота (расход ~ 50 см<sup>3</sup>/мин).

Частота вращения затравки 10—20 мин<sup>-1</sup>, хотя ее величина не оказывала влияния на качество кристалла. Кристаллы оптического качества вырастали из расплава при температуре ~ 1520°С, а температура кристалла (возвышающегося на 5 мм над поверхностью расплава) была 1460—1470°С; таким образом, температурный градиент вблизи поверхности роста составлял 100°С/см. При быстром (в течение 15 мин) охлаждении кристалла до комнатной температуры растрескивания не наблюдалось, но, как правило, для снятия термических напряжений кристалл охлаждали в течение 15 ч. Выращены кристаллы окерманита диаметром 8 и длиной 20 мм. Этим методом получают кристаллы и больших размеров. Для оптимального роста кристаллов необходимо выполнение следующих условий: чистота исходных компонентов, постоянный температурный контроль, медленная скорость роста и геометрия теплового поля, обеспечивающая необходимые температурные градиенты. Параметры кристаллической решетки полученных кристаллов следующие (в нм):  $a_0 = 0,7827$ ;  $c_0 = 0,4998$ ;  $c/a = 0,638$ ; плотность  $2,94 \pm 0,04$  г/см<sup>3</sup>; твердость по шкале Мооса на грани (001)—4,0. Кристалл содержал примеси (в %): Al 5; Fe 1,5; Ni 0,2; Na 0,2; Pt 0,1; Ti 0,2; Zr 1,0 [30].

Авторами [30] выращены кристаллы со строго определенными количествами добавок: Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup>. Для сохранения стехиометричности состава расплава примеси вводились в форме Ca<sub>2</sub>T<sup>2+</sup>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> или NaP<sup>3+</sup>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, где T<sup>2+</sup>—ион переходного элемента; R<sup>3+</sup>—ион РЗЭ. В некоторые образцы совместно вводились ионы переходных и редкоземельных элементов. Переходные ионы имеют заряд и ионные радиусы (0,069—0,080 нм),

позволяющие замещать  $Mg^{2+}$  (ионный радиус 0,06 нм) в тетраэдрической координации. Редкоземельные элементы (ионный радиус 0,097—0,104 нм) более легко внедряются на место крупных ионов  $Ca^{2+}$  (с размером ионного радиуса 0,099 нм) с компенсацией заряда путем введения  $Na^+$ . Спектрохимический и оптический абсорбционный анализы подтвердили, что окерманит — подходящий материал для совместного и раздельного введения добавок переходных и редкоземельных элементов. При введении небольших количеств добавок для всех элементов при скоростях роста 3 мм/ч и выше, качество получаемых кристаллов было высоким. Образцы с добавками  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  проявляют дихроизм (голубой—лавандовый цвет). Образцы с  $Nd^{3+}$  (лавандового цвета) и с  $Eu^{3+}$  (желтого цвета) не проявляют дихроизм. Образцы с  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Cd^{3-}$  — бесцветны. Кристаллы с введенными в них  $Eu^{2+}$  и  $Eu^{3+}$  — проявляют флуоресценцию, что предполагает широкое применение окерманита в качестве люминоформа или лазерной матрицы.

Авторы [30] полагают, что перечисленные выше методы синтеза окерманита обладают рядом недостатков: методом Вернейля возможно вырастить небольшое количество кристаллов, при раствор-расплавном методе кристалл загрязнен растворителем; метод Чохральского более эффективен, но выбор подходящего материала тигля и атмосферы является строго ограниченным и наиболее приемлем для плавящихся конгруэнтно веществ. Они предлагают применять для получения крупных монокристаллов окерманита и геленита метод плавающей зоны, который перспективен для выращивания крупных качественных монокристаллов инконгруэнтноплавящихся соединений и твердых растворов. В качестве исходных материалов при выращивании окерманита и геленита использовали  $CaCO_3$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , их смешивали в стехиометрическом соотношении соответственно составу каждого из синтезируемых соединений, смесь помещали в корундовый тигель и обжигали при  $1000^\circ C$  в течение 6 ч до полного разложения  $CaCO_3$ . После охлаждения смесь прессовали под давлением 100 кПа с получением стержня-заготовки нужного размера. Стержень отжигали в течение 2 ч в атмосфере кислорода при температуре  $1413^\circ C$  для окерманита и  $1575^\circ C$  для геленита. При выращивании скорость продвижения зоны составляла 1—4 мм/ч, а частота вращения 30—45 мин<sup>-1</sup>. Были получены прозрачные (без видимых газовых включений) крупные монокристаллы. На качество кристаллов окерманита влияла скорость роста; при значении скорости ниже 3,5 мм/ч расплав захватывался растущим кристаллом, что вызвало появление мутных включений в центральной части кристалла; при скоростях выше 3 мм/ч в кристалле после охлаждения до комнатной температуры возникала трещиноватость, как правило, на границе раздела фаз; при скоростях ниже 2,5 мм/ч при охлаждении кристалла до комнатной температуры трещины отсутствовали. Велико значение атмосферы, в которой происходит выращивание монокристалла. Атмосфера кислорода вызывает появление большого количест-

ва газовых включений. В атмосфере азота, аргона или воздуха газовые включения в кристалле отсутствовали. Оптимальной оказалась атмосфера чистого аргона или азота (табл. 17).

Таблица 17

Условия роста кристаллов окерманита и геленита [30]

Условия роста	Окерманит	Геленит
Скорость роста, мм/ч	2; 2,5; 3,0	1,0
Частота вращения, мин <sup>-1</sup>	30—40	30—45
Расход газа, л/мин	2 (воздух, азот)	2 (воздух)
Ширина зоны, мм	6—7	6—7
Диаметр кристалла, мм	4—5	4—5
Длина кристалла, мм	30	30

Выращенные монокристаллы геленита были также прозрачными и крупными. Затравочный кристалл имел размеры  $3 \times 3 \times 10$  мм. Трешиноватость возникала в кристалле, если скорость роста была 1 мм/ч. Как и в случае с окерманитом, большое значение имела атмосфера в ростовой камере. Если атмосфера была кислородной, кристаллы имели крупные полости в центре, хотя кристалл, выращенный на воздухе, был свободен от этих недостатков. Лучшей для выращивания кристаллов геленита признана атмосфера воздуха (см. табл. 17).

При выращивании методом плавающей зоны используется установка зонной плавки и ИК-нагрев с помощью галогенной лампы.

К. Финч и другие выращивали монокристаллы геленита методом Чохральского из иридиевых или платино-родиевых тиглей из расплава стехиометрического состава при температуре  $1600^\circ\text{C}$  и давлении  $10^5$  Па с применением индукционного нагрева. Атмосфера, в которой росли кристаллы, состояла либо из воздуха ( $P_{\text{O}_2} = 0,2 \cdot 10^4$  Па), либо из аргона (10 Па), либо газовых смесей следующего состава  $\text{Ar} + 50\% \text{CO}_2 + 2\% \text{H}_2$  ( $10^{-2}$  Па) и  $\text{Ar} + 4\% \text{H}_2 + 1,5\% \text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-4}$  Па). В атмосфере аргона при скорости роста 1,5 мм/ч и менее были получены бесцветные прозрачные монокристаллы диаметром 8 и длиной 15 мм. Рост при скорости выше 2 мм/ч или при высоком содержании кислорода в ростовой атмосфере (на воздухе) приводил к образованию газовых пузырьков и включений, расположенных преимущественно в центральной части кристалла. Полученные кристаллы представляют интерес для использования в качестве лазерных кристаллов.

В работе [2] описан синтез бериллиево-кальциевого диортосиликата  $(\text{Be}, \text{Ca})_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , своеобразного аналога редкого природного минерала — гюгита  $\text{Ca}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . По первому способу берилл сплавляли с кальцитом и при медленном охлаждении аморфной твердой фазы вырастали кристаллы  $(\text{Be}, \text{Ca})_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . Эти же кристаллы можно получить из смеси чистых оксидов  $\text{BeO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  в результате нагрева до  $1350^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения. Конечный продукт имел вид сросшихся призматических кристаллов

изометрической формы размером до 2—3 мм в поперечнике. Кристаллы прозрачные, светло-серого цвета. Твердость по шкале Мооса 4,5, плотность 2,95 г/см<sup>3</sup>, минерал оптически одноосный, тетрагональный сингонии. Показатели преломления  $n_o = 1,676 \pm 0,002$ ;  $n_e = 1,672 \pm 0,002$ . Двупреломление  $n_o - n_e = 0,006 \pm 0,002$ . Химический состав (в %): BeO 15,5; CaO 34,8; SiO<sub>2</sub> 49,7. Главные оптические характеристики близки к характеристикам группы диортосиликатов типа мелилита. Кристаллическая структура бериллиево-кальциевого диортосиликата может быть представлена структурой окерманита, в которой атомы магния замещены атомами бериллия (табл. 18). Кристаллы перспективны для использования в качестве лазерного материала.

Таблица 18

Оптические характеристики кристаллов бериллиево-кальциевого диортосиликата и минералов группы мелилита [2]

Кристаллы	Морфология	Показатели преломления		Двупреломление	Цвета интерференции
		$n_o$	$n_e$		
Ca <sub>2</sub> Al[SiAlO <sub>7</sub> ]	Изометрические и столбчатые формы	1,669	1,658	0,011	Низкие
Ca <sub>2</sub> Mg[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	То же	1,632	1,639	0,007	Очень низкие
(Ca, Na <sub>2</sub> )(Al, Mg) × [(SiAl) <sub>2</sub> , O <sub>7</sub> ]	»	1,658	1,670	0,012	Низкие
Be <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub>	Изометрические формы	1,676	1,672	0,006	Очень низкие

## ФРЕСНОИТ

В структуре фресноита Ba<sub>2</sub>TiO[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] сдвоенные группы [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> связаны между собой TiO-пирамидами и слагают слои, параллельные (001). Между слоями расположены атомы бария в сложных кислородных полиэдрах. Структура сходна со структурой мелилита, но на местах MgO-тетраэдров и атомов кальция в фресноите находятся TiO-пирамиды и атомы бария. Кристаллы относятся к тетрагональной сингонии и имеют параметры решетки (в нм):  $a_0 = 0,8529$ ;  $c_0 = 0,5211$ .

Область гомогенности твердых растворов на основе фресноита находится в пределах 47,5—53,5 мол. долей BaTiO<sub>3</sub> (в %). В качестве примесей в природных кристаллах определены (в %): Mg 0,2, CaO 0,55, SrO 0,3, MnO 0,1, FeO 1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,15. Известен искусственный германиевый аналог фресноита Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> с температурой конгруэнтного плавления 1260°С [8].

Кристаллы фресноита удлинены вдоль оси *c*, с наиболее развитыми гранями (001) и (110) и второстепенными гранями нескольких призм

и дипирамид. Спайность по (001) несовершенная. Твердость по шкале Мооса 3—4, плотность 4,43 г/см<sup>3</sup>. Цвет лимонно- или канареечно-желтый, показатели преломления  $n_o=1,775$ ,  $n_e=1,765$ ; одноосный; оптически отрицательный. Инфракрасный спектр характеризуется полосами поглощения (в см<sup>-1</sup>): 1045, 974, 914, 865, 667 и 590 [8].

Фресноит плавится конгруэнтно при температуре  $1440 \pm 5^\circ \text{C}$ . Разлагается горячей соляной кислотой (1:1) с образованием осадка. Практический интерес представляют сильно выраженные пьезоэлектрические свойства кристаллов, превышающие аналогичные у кварца.

Впервые фресноит синтезирован Ж. Альфорсом и другими при спекании смеси  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , взятых в стехиометрических соотношениях (в %):  $\text{BaO}$  60,52;  $\text{SiO}_2$  23,71;  $\text{TiO}_2$  15,77 ( $T=1350^\circ \text{C}$ ).

Прозрачные монокристаллы фресноита светло-желтого цвета длиной 20 при диаметре 15 мм выращены М. Кимурой и другими методом Чохральского из расплава шихты стехиометрического состава. Использовались химреактивы с чистотой  $\text{BaCO}_3$  99,999%,  $\text{SiO}_2$  99,9;  $\text{TiO}_2$  99,9. Скорости вытягивания 1,0 мм/ч и вращения  $54 \text{ мин}^{-1}$ . Кристалл рос в атмосфере воздуха при осевом температурном градиенте  $100\text{—}150^\circ \text{C}/\text{см}$ . Основными гранями роста являются (100) и (001).

Методом Чохральского выращены также монокристаллы германофресноита  $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  [22] длиной 15 при диаметре 8 мм. Шихтой служили поликристаллы, синтезированные из стехиометрической смеси чистых  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  при  $1000^\circ \text{C}$  в течение 24 ч. Для выращивания применялась установка с ВЧ-нагревом мощностью 25 кВт и рабочей частотой 250 кГц. Кристаллы вытягивались из расплава, помещенного в платиновый тигель (объемом 50 см<sup>3</sup>), заключенный в цилиндр из кварцевого стекла с засыпкой из оксида циркония. Платиновая проволока диаметром 1 мм служила затравкой. При скорости вытягивания 10 мм/ч выросла чечевицеобразная поликристалл. При перетяжке поликристалла до диаметра 1 мм и снижении скорости вытягивания до 2 мм/ч при частоте вращения  $20 \text{ мин}^{-1}$  удалось получить монокристалльный нарост германофресноита желтоватого цвета.

Наиболее высококачественные монокристаллы фресноита длиной 30 и диаметром 15 мм получены В. А. Мурашовым и другими на установке с индукционным нагревом «Донец-1». Шихту синтезировали из  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  в три этапа: 1) 20 ч при  $900^\circ \text{C}$ ; 2) 30 ч при  $1100^\circ \text{C}$ ; 3) 40 ч при  $1250^\circ \text{C}$ . Кристаллы вытягивали из стехиометрического расплава, помещенного в платиновый тигель объемом 25 см<sup>3</sup>. В качестве затравки использовали первоначально платиновую проволоку, а затем полученные кристаллики фресноита, ориентированные по оси  $c$  вертикально. Кристаллизовали при скоростях вытягивания 1 мм/ч и вращения  $60 \text{ мин}^{-1}$ , осевом температурном градиенте  $150^\circ \text{C}/\text{см}$ . Выращенные кристаллы отжигались при  $1380^\circ \text{C}$  в течение 4—6 ч и охлаждались со скоростью  $25^\circ \text{C}/\text{ч}$ .

Попытки увеличить скорость вытягивания успеха не имели из-за растрескивания даже отожженных кристаллов через несколько суток

после опыта. Желтоватый оттенок связан, по-видимому, с наличием в кристаллах ионов  $Ti^{3+}$ . После вторичного отжига в токе кислорода кристаллы полностью обесцвечивались. При исследовании оптических характеристик установлена прозрачность полученных кристаллов фресноита в диапазоне 400—2000 нм.

Монокристаллы фресноита размером  $140 \times 100 \times 60$  мм выращены А. Халлиялом и другими методом Чохральского из стехиометрического расплава в платиновом тигле. Скорость вытягивания вдоль направления  $\langle 001 \rangle$  затравки составляла 1,0 мм/ч при скоростях вращения затравки  $10 - 15 \text{ мин}^{-1}$  и тигля  $5 \text{ мин}^{-1}$ . Полученные бесцветные и прозрачные кристаллы-були имели несколько округленных граней. Проведены исследования свойств кристаллов фресноита и стеклокерамики состава  $2BaO \cdot 3SiO_2 \cdot TiO_2$ , полученной сплавлением оксидов в платиновом тигле при значительном температурном градиенте (табл. 19).

Таблица 19

Свойства фресноита и стеклокерамики при комнатной температуре.  
По А. Халлиялу и др.

Свойства	Монокристалл	Стеклокерамика
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,45	4,01
Диэлектрическая константа	11,0	9,0
Пироэлектрический коэффициент, $10^{-6} \text{ к/м}^2 \text{ К}$	+10	+8
Константы частоты, мгц:		
$N_1$	2350	2250
$N_p$	3500	3500
Коэффициенты электромеханической связи:		
$K_1$	0,25	0,25
$K_p$	0,12	0,14
Добротность	3000	800
Температурный коэффициент резонанса, $10^{-6}/^\circ \text{С}$	100	100

Острый пик значений диэлектрической константы, пироэлектрического коэффициента и коэффициента электромеханической связи наблюдается при 160 для монокристалла и при 120 С для стеклокерамики. Минимум резонансной частоты наблюдается при тех же температурах. Для кристалла пироэлектрический коэффициент положителен в интервале температур от  $-150$  до  $190^\circ \text{С}$ , проходя через максимум при  $160^\circ \text{С}$ ; меняет знак с положительного на отрицательный при температуре около  $190^\circ \text{С}$ . При оценке полезности фресноита как пироэлектрического материала А. Халлиял и другие установили, что характеристики фресноита при  $160^\circ \text{С}$  сравнимы с таковыми для кристалла  $LiTaO_3$  (при  $25^\circ \text{С}$ ), являющимся распространенным пироэлектриком.

На основании изученных свойств фресноита А. Халлиялом и другими доказываается перспективность использования монокристаллов в качестве материала для высокотемпературных пироэлектрических детекторов и некоторых пьезоэлектрических приборов, подобных гидрофонам.

## БЕРИЛЛ

Берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  относится к островным силикатам кольцевого типа. Его кристаллическая структура состоит из вытянутых полых каналов диаметром до 0,51 нм, выстроенных из расположенных друг над другом и несколько развернутых друг относительно друга колец из шести  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров. Каналы связаны в общую кристаллическую решетку катионами алюминия и бериллия в шестерном и четверном, соответственно, окружении ионов кислорода.

Теоретический состав (в %):  $\text{BeO}$  13,96;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18,97;  $\text{SiO}_2$  67,07. В природных бериллах всегда содержатся в тех или иных количествах щелочные металлы, Fe, Mn, Mg, Ca, Cr,  $\text{H}_2\text{O}$  и др. Предложены различные классификации бериллов, построенные по химическому или кристалло-химическому подобию [8]. Например, разделяют бериллы на две группы: А—бесщелочные, сумма щелочей менее 0,5% и Б—щелочные, сумма щелочей более 0,5%.

Встречаются отдельные кристаллы длиной до нескольких метров; на о. Мадагаскар обнаружен величайший монокристалл берилла длиной 18 м, диаметром 3,5 м, массой 380 т.

Кристаллы берилла главным образом призматические, в поперечном сечении шестиугольные. Наиболее развиты грани призмы ( $10\bar{1}0$ ) и пинакоида (0001), гораздо реже грани дипирамид ( $10\bar{1}1$ ) и ( $11\bar{2}1$ ). Известно около 80 простых форм [8].

Спайность по (0001) несовершенная до совершенной. Твердость по шкале Мооса 7,5—8. Модуль объемного сжатия по А. С. Поваренных и другим 187,5 ГПа. Плотность 2,6—2,9 г/см<sup>3</sup>. Берилл имеет различную окраску, обусловленную вхождением ионов-хромофоров: бесцветный, зеленый и голубой ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ), розовый и красный (Mn), травяно-зеленый (Cr, V). В берилле наблюдается переливчатый блеск и астеризм, обусловленный ориентированным расположением кристаллических включений. Показатели преломления:  $n_o = 1,567 - 1,608$ ;  $n_e = 1,561 - 1,585$ .

Теплопроводность берилла по К. Хораи и Г. Симмонсу 3,98 Вт/(м·К). Температурный коэффициент линейного расширения по данным Б. Моросина: берилла в интервале 25—800° С вдоль оси  $a$ — $2,6 \cdot 10^{-6}$ , вдоль оси  $c$ — $2,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ; изумруда в интервале от -200 до 800° С вдоль оси  $a$ — $1,7 \cdot 10^{-6}$ , вдоль оси  $c$ — $0,16 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

По данным Н. Дилакторского, берилл плавится при 1420° С, по данным А. А. Годовикова,—инконгруэнтно при 1507° С с образованием хризоберилла, фенакита и жидкой фазы; полное расплавление происходит при 1627° С. При давлении ~4 ГПа берилл плавится конгруэнтно, что обуславливает его выращивание непосредственно из расплава [5]. Исследования газовой-жидких включений в берилле показывают, что основная его масса образуется в природе при 300—450° С.

Прозрачные окрашенные бериллы являются драгоценными камнями.

Изумруд — перспективный материал для СВЧ-усилителей, резонаторных мазеров, работающих в диапазоне 3 см, а также для лазеров бегущей волны.

Берилл неоднократно синтезировался различными способами, в том числе в гидротермальных условиях при 400—850° С и давлениях от 40—150 до 300 МПа. Присутствие летучих фтористых соединений кремния и фторбериллатных комплексов способствует его синтезу в условиях средней кислотности или щелочности, повышение которых приводит к растворению берилла. При недостатке в системе  $Al_2O_3$ , наряду с бериллом или вместо него, образуется фенакит [5].

Спонтанная кристаллизация берилла выполнена Г. В. Букиным и А. Я. Родионовым методом химических газотранспортных реакций при температуре 900—1150° С и давлении от 0,1 Па до 0,5 МПа с применением галогенидов в качестве транспортирующих агентов. Транспорт осуществлялся из смесей оксидов и при перекристаллизации природного берилла.

Полный габитусный ряд берилла получен только в системах без избытка пересыщения паров оксида кремния в зоне кристаллизации при изменении соотношения парциальных давлений паров оксидов бериллия и алюминия. Увеличение парциального давления паров оксида алюминия приводит сначала к мономинеральной кристаллизации призматического берилла, а затем в ассоциации с хризобериллом пластинчатого габитуса. Кристаллы берилла сплюснутого габитуса образуются в системах с некоторым избытком парциального давления паров оксида бериллия. При высоком парциальном давлении паров кремния из габитусного ряда выпадает берилл уплощенной формы.

Анализ фазового состава берилла, кристаллизовавшегося в контейнерах из жаропрочных сплавов при давлении больше 0,1 МПа, показал, что для мономинеральной кристаллизации берилла необходимо высокое парциальное давление паров оксида кремния. Введение в контейнер дополнительного к стехиометрии берилла источника  $SiO_2$  обеспечило эффективный транспорт берилла не только из оксидов Be, Al и Si, но и перекристаллизацию шихты природного берилла.

При кристаллизации в контейнерах из кварцевого стекла чистота образующихся кристаллов определяется чистотой исходных реактивов и компонентов, поскольку материал контейнера посторонних примесей практически не содержит. В таких условиях А. Я. Родионовым и В. Г. Маховым были выращены и исследованы разновидности берилла, окрашенные ионами Cr, V, Ti, Co, Ni, Mn, Fe, Cu.

Берилл на затравке без образования спонтанных кристаллов растет при наличии метастабильной области. Затравки вырезали параллельно граням (10 $\bar{1}0$ ) и (0001) из природных и синтезированных бериллов. Использовались металлические контейнеры и кварцевые ампулы при температуре 1000—1150° С. Парциальное давление кислорода в системе возникало при помещении в ампулы буферных смесей типа  $SiO_2 + Fe - Fe_2SiO_4$  и  $CuO - Cu_2O$ . Отмечена следующая

последовательность скоростей роста отдельных граней:  $(10\bar{1}1) > (10\bar{1}0) > (0001)$ . Линейная скорость роста 0,1 мм/сут при докритических пересыщениях (до образования спонтанных кристаллов) получена на затравке, ориентированной параллельно грани (0001). При увеличении переохлаждения выше критического (до 10—100° С) скорость роста всех граней возрастает, кристаллизация на затравку лимитируется массопереносом. При росте 0,05—1,0 мм/сут А. Я. Родионов и другие получили кристаллы разного габитуса размером от 5×5×5 мм до 30×30×2 мм. С помощью затравки получены бериллы, окрашенные в изумрудный цвет с добавкой ванадия и хрома.

Берилл является одним из самых известных объектов кристаллизации раствор-расплавным методом. Разными авторами [6] исследованы разнообразные системы растворителей: молибдаты, вольфраматы, ванадаты щелочных металлов, оксифторид свинца и другие менее распространенные флюсы. В зависимости от температуры синтеза применяются платиновые либо серебряные тигли. В качестве шихты обычно используют оксиды бериллия, кремния и алюминия, либо кристаллические компоненты: кварц, природный берилл. Поскольку при работе с оксидом бериллия необходимо принимать меры безопасности, А. А. Бобр-Сергеев и другие [21] предложили использовать кордиерит в качестве структурной модели берилла и отрабатывать на этой модели методику синтеза. Таким образом получены кристаллы берилла в виде гексагональных призм с пинакоидом длиной до 5 и толщиной 2—3 мм (рис. 21). При выборе растворителя необходимо учитывать влияние катионного состава флюса на габитус кристаллов берилла. При синтезе из раствора в расплаве  $PbO-V_2O_5$  методом температурного градиента при температурах 950—1150° С В. С. Шацкий и другие установили, что примеси калия и натрия не влияют на габитус, а в присутствии лития, рубидия и цезия образуются кристаллы сплюснутого габитуса. В присутствии магния, кальция и железа ( $Fe^{2+}$ ) растут кристаллы удлиненного габитуса. При добавке оксида бора образуются таблитчатые кристаллы. В том случае, когда в растворе отсутствуют указанные выше примеси, намечается зависимость между габитусом кристаллов и содержанием в растворе кремния. В случае недостатка кремния (по сравнению со стехиометрией берилла) растут сплюснутые кристаллы, а при избытке — удлиненные.

Обзор работ по синтезу изумруда до 1975 г. сделан К. Нассау [36]. Еще в 1948 г. М. Ебелмен получил изумруд в виде мелких призматических кристаллов, нагревая порошок берилла в смеси с борной кислотой. Через 50 лет П. Отефейль и А. Перри вырастили изумруд размером 1 мм. Они первые успешно использовали в качестве флюса литиймолибдатные составы. Кристаллы росли в течение 14 сут при 800° С. При более высокой температуре берилл замещался фенакитом. Следующую по значимости работу провела фирма «ИГ Фарбениндустри» в Германии в период с 1911 г. до начала второй

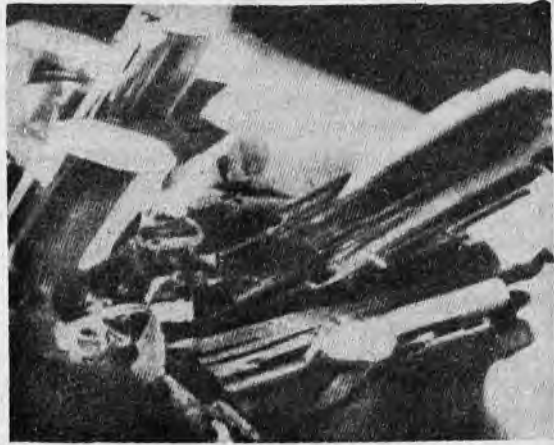


Рис. 21. Друза кристаллов берилла спонтанного зарождения. Ув. 20. Фото В. П. Голенко

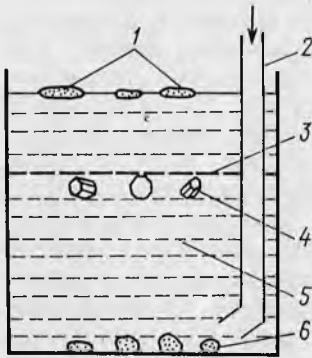


Рис. 22. Схема установки для выращивания кристаллов изумруда. По Г. Эспигу: 1—кварцевое стекло; 2—трубка для введения оксидов бериллия и алюминия; 3—диафрагма; 4—кристаллы изумруда; 5—расплав флюса; 6—шихта оксидов бериллия и алюминия

мировой войны. Детали процесса были опубликованы только в 1960 г. Синтезированный изумруд получил название «Игмеральд», его производили в 1931—1942 гг., но на рынок он не поступал.

Г. Эспиг начал работу по синтезу изумруда в 1921 г. и в результате многочисленных опытов установил условия растворения и синтеза изумруда при использовании молибдата лития. В своих опытах он расположил оксиды бериллия и алюминия на дне платинового тигля, покрыл их слоем расплава молибдата и сверху поместил кусочки кварцевого стекла (рис. 22). При растворении компонентов шихты в расплаве флюса происходили встречная диффузия компонентов и образование кристаллов изумруда на платиновой диафрагме, перегородивающей тигель. Подобное расположение компонентов обусловлено различием в их плотности (в  $\text{г/см}^3$ ):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,0;  $\text{BeO}$  3,0;  $\text{Li}_2\text{O}—\text{MoO}_3$  флюс 2,9; изумруд 2,8; кварцевое стекло 2,0. Реакция с образованием изумруда контролировалась, таким образом, диффузионными процессами; при этом пересыщение в области роста

было незначительным и не вызывало массовую кристаллизацию. Г. Эспиг установил, что в реакции образования изумруда участвуют три оксида и четыре силиката (берилл, фенакит, Ве-петалит, дистен). Ход реакции зависит также от температуры. При 640—750 начинается образование изумруда, при 770—800 затравочные кристаллы растут лучше всего, выше 800 выпадает много спонтанных зародышей и при 900° С образование изумруда прекращается. Из опытов следовало, что самый благоприятный химический состав исходной шихты лежит в узких пределах близко к точке берилла на диаграмме трехкомпонентной системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{BeO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На практике установлена полезность избытка оксида алюминия (10%), подавляющего образование фенакита. Благоприятным минимальным пересыщением, необходимым для роста кристаллов, является 0,25% оксида алюминия. Выращивание кристаллов производилось в платиновом сосуде с плоским дном диаметром 18 и высотой 8,5 см, вмещающим 2,8 кг шихты. Опыт длился 20 сут при 800° С и добавке через каждые 2 сут порции оксидов. Прирост массы затравочных кристаллов составил 20%. Кристаллы длиной до 2 см были выращены в течение одного года чистого роста при проведении 18 циклов роста. Из-за наличия включений в кристаллах масса бездефектных камней не превышала 0,2 г. Г. Эспиг установил, что введение в расплав примеси хрома (в виде  $\text{LiCrO}_4$ ) не дает изумрудов с хорошей окраской.

Впервые промышленный синтез изумруда из раствора в расплаве разработал в 1946 г. К. Чатам в США [36]. Он использовал литиймолибдатные флюсы, в которых выращивал как сростки, так и одиночные кристаллы. Один из крупнейших изумрудов массой 203 г выращивали в течение одного года. Использовалась усовершенствованная методика Г. Эспиго (см. рис. 22). При анализе в кристаллах обнаружены следы молибдена, отсутствие воды и включения, характерные для примененного метода выращивания.

Другим главным производителем изумрудов с 1964 г. является П. Жильсон во Франции [36]. В процессе используются литиймолибдатные флюсы и аппаратура, подобная описанной выше (см. рис. 22). Первоначально разрабатывают затравочные пластины природного берилла, после чего срезают выросший слой изумруда и используют его в ростовых циклах. Кристалл растет со скоростью 1 мм/мес. Заполненные флюсом тигли используются непрерывно в течение нескольких лет. Таким способом выращены как сростки, так и отдельные кристаллы массой 3,6 г ( $14 \times 20$  мм).

Кроме метода изотермической кристаллизации, берилл также выращивают способом температурного перепада. Р. Лайнерс и А. Баллман выявили устойчивость берилла вплоть до 1200° С при использовании флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$  (температура плавления 656° С). Шихта берилла помещалась на дно платинового тигля и удерживалась сетчатой перегородкой, сверху находился флюс. Температуру шихты берилла поддерживали на 50° С выше температуры поверхности расплава. После выдержки в течение 24 ч для того, чтобы расплав

насытился бериллом, в него была введена затравка. Рост происходил на затравочных пластинках различной ориентации. Обнаружено, что температура около  $1050^{\circ}\text{C}$  — наиболее подходящая для разрастания затравок. В течение первых суток наблюдались следующие характерные скорости роста: по оси  $c=1,15$  мм/сут, по оси  $a=0,8$  мм/сут, под углом  $30^{\circ}$  от оси  $a=1,15$  мм/сут. После двух суток скорость по оси  $a$  незначительно уменьшилась. Концентрация примеси парамагнитных ионов хрома и железа регулировалась постоянным введением в расплав оксидов хрома и железа. Во время нагревания и установления равновесия в системе берилл— $\text{V}_2\text{O}_5$  наблюдалось образование стекловидной фазы, прекращающееся после 2 сут опыта. Стекловидная фаза является результатом выделения части оксида кремния во время растворения берилла и уничтожается путем добавления оксидов бериллия и алюминия к исходному раствору. Количество стекловидной фазы увеличивается с повышением температуры, но она легко удаляется с поверхности расплава. После установления равновесия рост продолжается обычным путем.

При проведении ростовых экспериментов Р. Лайнерс выявил серию флюсов с общей формулой  $(1-x)\text{MO}\cdot x\text{R}_2\text{O}_5$ , где  $\text{M}=\text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , а  $\text{R}=\text{V}$  или до 50%  $\text{P}$  или  $\text{Nb}$ . Наиболее перспективной признана система  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ . В опытах по растворимости использовались шихта чистого природного берилла, флюс и примесь  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , для различения по цвету выросших кристаллов от шихты. Во флюсах, содержащих от 15 до 70 мол. долей (в %)  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x=0,15$  до  $0,70$ ), при температурах от  $1100$  до  $700^{\circ}\text{C}$  берилл обнаружен только как кристаллическая фаза. Расплав затвердевает в виде стекла при содержании  $\text{V}_2\text{O}_5$  менее 15%, а при 70% и более наблюдается ликвация расплава. При температурах от  $1250$  до  $1100^{\circ}\text{C}$  фаза берилла найдена в интервале содержаний  $\text{V}_2\text{O}_5$  от 35 до 65% ( $x=0,35-0,65$ ). При более высоких температурах берилл всегда сосуществует с другими кристаллическими фазами: бромеллитом, фенакитом, хризобериллом и т. д. При использовании шихты оксидов Р. Лайнерс определил пределы отклонения состава оксидов от стехиометрии берилла (в %):  $\text{BeO}$  35;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30;  $\text{SiO}_2$  10. За этими пределами во всем интервале температур образование берилла не происходит. Установлено, что кристаллы растут из составов, в которых  $\text{PbO}$  замещен на  $\text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}$  или в которых  $\text{V}_2\text{O}_5$  частично замещен на  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ . Однако при введении  $\text{CaO}, \text{SrO}$  и  $\text{BaO}$  область ликвации расплава увеличивается.

При выращивании кристаллов берилла методами медленного охлаждения и температурного перепада Р. Лайнерс использовал флюсы с содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  от 50 до 66%. Эти растворители обладают следующими свойствами: 1) они относительно нелетучи при высоких температурах; 2) они не склонны ни к ликвации, ни к стеклообразованию; 3) они хорошо растворяют берилл и обладают удовлетворительным температурным коэффициентом растворимости, позволяющим выращивать кристаллы методом температурного перепада.

Медленное охлаждение расплава важно для получения затравочных кристаллов спонтанного зарождения. При скорости охлаждения  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$  от  $1250$  до  $900^\circ\text{C}$  получены кристаллы размером  $2\text{ мм}^3$  из состава  $50\text{ г}$  компонентов берилла и  $200\text{ г}$  флюса. При увеличении массы расплава в  $20$  раз были получены кристаллы размером  $5\text{ мм}^3$ . Бериллы из больших тиглей имели плохое оптическое качество и часто содержали включения бромеллита и хризоберилла, что обусловлено ликвацией вязкого силикатного расплава и существованием различных устойчивых соединений в разных его частях. В этих расплавах берилл выростал в виде гексагональных стержней с удлинением около  $2$ .

При выращивании методом прямого температурного перепада необходимо учитывать, что берилл имеет меньшую плотность, чем флюс. Поэтому надо удерживать шихту берилла на дне тигля с помощью платиновой сетки. Этот прием эффективен при использовании кускового природного берилла. При росте в условиях обратного температурного перепада плавающая сверху шихта берилла находится в более горячей зоне, а кристаллы растут на дне тигля. Таким образом Р. Лайнерс получил на затравочный кристалл нарост  $2,5 \times 1,2 \times 0,3\text{ см}$ .

Берилл выращивают методом температурного перепада в диапазоне от  $750$  до  $1150^\circ\text{C}$ . Наиболее благоприятной температурой в зоне роста является  $1000^\circ\text{C}$ , в зоне растворения  $1050^\circ\text{C}$ . При этих условиях наблюдается изотропный качественный рост со скоростью  $0,2\text{ мм}/\text{сут}$ . Скорость роста не зависит от направления температурного перепада, что свидетельствует о доминирующем диффузионном характере переноса растворенного берилла в расплаве флюса.

Выращивание кристаллов высокого качества достаточно большими скоростями роста возможно лишь из растворов малой вязкости ( $4\text{—}8\text{ мПа}\cdot\text{с}$ ), поэтому кристаллизацию в  $\text{PbO—V}_2\text{O}_5$  желательнее вести при температуре не ниже  $900^\circ\text{C}$  и составах от  $20\text{PbO}+80\text{V}_2\text{O}_5$  до  $60\text{PbO}+40\text{V}_2\text{O}_5$ . Синтез изумруда и рост его кристаллов из раствора путем медленного охлаждения возможен благодаря высокой растворимости изумруда в расплаве  $\text{PbO—V}_2\text{O}_5$  ( $11\%$  при  $1250^\circ\text{C}$ ). Оптимальный температурный интервал охлаждения  $1250\text{—}800^\circ\text{C}$  определяется тем, что берилл в  $\text{PbO—V}_2\text{O}_5$  устойчив до температуры  $1250^\circ\text{C}$ , а также уменьшением растворимости и увеличением вязкости до  $20\text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $800^\circ\text{C}$  [6]. Для насыщения расплава, растворения всех компонентов и гомогенизации достаточно двух-трех суток при температуре, превышающей температуру ликвидуса исходного состава на  $50^\circ\text{C}$ . Охлаждение раствора проводили со скоростями  $0,5\text{—}5^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $800^\circ\text{C}$ , а затем его выдерживали в выключенной печи [6]. Размеры кристаллов изумруда, образующихся при спонтанной кристаллизации, зависят от скорости охлаждения, стабильности поддержания температуры, объема контейнера, но не превышают  $5\text{—}7\text{ мм}$ . Может применяться статический режим опытов либо режим с вращением тигля.

При выращивании на затравку длительность процесса сокращается, так как исключается период медленных скоростей охлаждения, необходимых для зародышеобразования. В целом медленное охлаждение насыщенных растворов на основе  $PbO - V_2O_5$  применимо для синтеза шихты (используемой для последующей перекристаллизации методом температурного перепада), а также для приготовления затравочных кристаллов.

Интенсивное разложение изумруда при температуре выше  $1200^\circ C$  на фенакит, хризоберилл и кристобалит вынуждает кристаллизовать его методом температурного перепада при более низких температурах. Оптимальным является температурный интервал  $1000 - 1200^\circ C$ . В этих условиях образуются друзы из кристаллов изумруда ювелирного качества. Массоперенос увеличивается с возрастанием температурного перепада между зонами растворения шихты и роста кристаллов. Однако при градиенте температуры более  $3^\circ C/мм$  спонтанно возникает большое количество зародышей и образуются плотно сросшиеся агрегаты мелких кристаллов. Вращение с периодическими ускорениями дает возможность увеличивать скорость роста на ориентированных затравках и получать крупные кристаллы [6]. Ориентированный рост ограниченного числа кристаллов можно обеспечить с помощью диафрагмы с отверстиями.

Морфология кристаллов, выращенных на затравку, зависит от формы кривой температуры по высоте гонимы. При постоянном градиенте температуры наблюдается ступенчатый рост граней гексагональной призмы с увеличением диаметра кристалла. Изометричный рост разных граней осуществим при поддержании в растворе плавно уменьшающейся с высотой градиента температуры. При наличии перехода градиента температуры от плавно уменьшающегося к постоянному кристаллы приобретают различные комбинированные плоскоступенчатые формы.

Окраска кристаллов изумруда зависит не только от содержания примеси хромофора  $Cr_2O_3$ , но и от температуры синтеза. Кристаллы, выращенные методом охлаждения, имеют более густую окраску в центре и более светлую по периферии. Кроме того, интенсивность окраски в пирамидах роста гексагональной призмы изумруда выше, чем пинакоида. С увеличением содержания примеси хрома повышаются показатели преломления кристаллов.

Основными дефектами в выращенных кристаллах являются включения флюса, фенакита и хризоберилла. Появлению включений способствует увеличение температурного перепада, при малых перепадах наблюдаются срастания берилла с другими кристаллическими фазами. При использовании платиновых контейнеров в кристаллах обнаружены включения металлической платины в виде игл и пластинок гексагональной формы. Содержание примесей флюса в чистых кристаллах менее 1%.

Общими чертами известных промышленных раствор-расплавных способов синтеза изумруда являются: а) использование в качестве

растворителей двухкомпонентных оксидных расплавов с низкой температурой ликвидуса; б) применение платиновых контейнеров; в) большая длительность циклов синтеза, обусловленная малыми скоростями роста кристаллов.

Свойства синтетических изумрудов весьма близки к свойствам природных камней. Изумруд, выращенный из раствора в расплаве, имеет показатели преломления:  $n_o = 1,556—1,567$ ;  $n_e = 1,556—1,561$ ;  $n_o - n_e = 0,003—0,004$ . Плотность  $2,64—2,65$  г/см<sup>3</sup>. Для него характерны наличие включений флюса и типичных вуалеобразных трещин, поглощение в видимой области с максимумами при 420—425 и 450—455 нм, отсутствие в инфракрасных спектрах полос поглощения воды [6].

## КОРДИЕРИТ

Минералы группы кордиерита образуют непрерывный изоморфный ряд. Ромбический кордиерит  $(Mg, Fe)_2[Al_4Si_5O_{18}]$  характеризуется упорядоченным распределением Al и Si в кристаллической решетке, гексагональный кордиерит (индиалит) — неупорядоченным распределением Al и Si. Структура кордиерита близка к структуре берилла; индиалит изоструктурен с бериллом.

Природные кордиериты можно рассматривать как сложные твердые растворы Mg-, Fe- и Mn-кордиерита. В кристаллах Mg на 50% может замещаться  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , частично Ca [8]. В искусственном Mg-кордиерите по данным В. Шрейера Al может замещаться  $Fe^{3+}$ , Ca, B, In, Cr,  $Ti^{3+}$  и сам частично замещает Mg и Si по схеме  $Mg + Si \rightarrow 2Al$ . В кордиеритах обычны щелочные и щелочноземельные элементы, располагающиеся в каналах структуры: Na, K, реже Ca, Cs, Rb, Zr. Количество воды в кордиерите является индикатором физико-химических условий кристаллизации.

Кристаллы короткопризматические, иногда псевдогексагонального облика, вследствие двойникования по плоскостям (110) и (130). Различаются простые, полисинтетические, крестообразные, секториальные, звездчатые, концентрические двойники.

Спайность совершенная по (010) и несовершенная по (100) и (001), (110). Твердость по шкале Мооса 7—7,5. Микротвердость по Ю. К. Пияру и другим 9,92—10,32 ГПа. Плотность 2,54—2,75 г/см<sup>3</sup>.

Цвет синий, фиолетовый, желтый, бесцветный. Обнаруживает трихроизм: темно-синий на (001), светло-синий на (100) и желтоватосерый на (010) [8].

Измеренные А. С. Поваренных и другими модуль объемного сжатия 56 ГПа, модуль сдвига 28,2 ГПа, модуль Юнга 72,1 ГПа.

Показатели преломления кордиерита довольно изменчивы:  $n_g = 1,538—1,568$ ;  $n_m = 1,532—1,560$ ;  $n_p = 1,527—1,558$ ; двупреломление обычно 0,009—0,010.

Кордиерит частично разлагается в кипящей 30—80%  $H_2SO_4$  и 5—20%  $HCl$ .

По данным В. Шрейера кордиерит плавится инконгруэнтно при  $1465^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении с образованием муллита и жидкости; при  $1225^{\circ}\text{C}$  и давлении 200 МПа образуются муллит, шпинель и жидкость; при  $1090^{\circ}\text{C}$  и 500 МПа — шпинель, сапфирин и жидкость; при  $960^{\circ}\text{C}$  и 1 ГПа — сапфирин и жидкость. Кордиерит, содержащий Fe, плавится конгруэнтно ниже  $1450^{\circ}\text{C}$ . Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур  $20\text{—}1200^{\circ}\text{C}$  составляет  $(0,8\text{—}2,8) \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$  [8]; по оси  $c$  в пределах  $20\text{—}100^{\circ}\text{C}$  происходит сжатие.

Ограниченное значение для ювелирных целей имеет прозрачный синий кордиерит. Кордиеритовая керамика является одной из наиболее широко применяемых силикатных керамик при изготовлении дугостойких электроизоляционных материалов, фильтров для очистки расплавов металлов и выхлопных газов, керамических покрытий и подложек.

Искусственное соединение состава  $\text{Mg}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$  известно в трех модификациях:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\mu$ . Гексагональная  $\alpha$ -модификация синтезирована Г. А. Ранкиным и Х. Е. Мервином при  $950\text{—}1470^{\circ}\text{C}$  из кордиеритового стекла; она стабильна при высоких температурах и соответствует природному высокотемпературному индиалиту.

Гексагональная  $\beta$ -модификация изоструктурна с бериллом. Синтезирована М. Карханавала и Ф. Хамелем при  $775^{\circ}\text{C}$  и давлении паров воды 200 МПа. Длительное нагревание приводит к переходу  $\beta$ -формы в стабильную ромбическую.

Неустойчивая  $\mu$ -модификация изоструктурна с  $\beta$ -сподуменом. Синтезирована Г. А. Ранкиным и Х. Е. Мервином при  $850\text{—}900^{\circ}\text{C}$  из стекла кордиеритового состава. При нагревании выше  $925^{\circ}\text{C}$   $\mu$ -модификация переходит в  $\alpha$ -форму.

Существует несколько способов синтеза кордиерита: прокаливание с последующей раскristализацией стекла, кристаллизация из расплава-расплава, твердофазовый и гидротермальный.

При раскristализации Mg-кордиеритового стекла, особенно на воздухе при температуре ниже  $1300^{\circ}\text{C}$ , Р. Ньютон отмечал возникновение метастабильного индиалита, который при достаточной продолжительности опыта превращается в кордиерит. При реакции  $\text{SiO}_2$  со шпинелью кордиерит образуется при  $1200\text{—}1250^{\circ}\text{C}$ . Твердофазовый синтез кордиерита осуществлялся А. А. Бобр-Сергеевым и Т. В. Деминой из смеси оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , взятых в соответствующей пропорции, с использованием минерализующих добавок (фториды, хлориды) при  $900\text{—}1200^{\circ}\text{C}$  в течение 18—144 ч; выход кордиерита повышается при увеличении выдержки и введении затравок в виде молотого берилла.

Синтез Fe- и Mn-кордиерита обычно осуществляют в гидротермальных условиях в интервале  $550\text{—}600^{\circ}\text{C}$  и давлении 100—200 МПа [8]. Максимальна стабильность Mn-кордиерита при давлении около 100 МПа и температуре около  $400^{\circ}\text{C}$ ; его распад приводит к образованию спессартина, муллита и кварца; Fe-кордиерит стабилен при температурах  $450\text{—}600^{\circ}\text{C}$ .

Кордиерит синтезирован раствор-расплавным методом при медленном охлаждении раствора смеси оксидов в расплаве галогенидов щелочноземельных металлов. В результате проведенных экспериментов А. А. Бобр-Сергеев и др. [21] установили, что присутствие в расплаве примесей В, Ве, Ge и избытка  $Al_2O_3$  относительно стехиометрии приводит к образованию разупорядоченного гексагонального кордиерита, в то время как кордиерит со стандартной формулой  $Mg_2[Al_4Si_5O_{18}]$  кристаллизуется в ромбической сингонии. Получены кристаллы длиной по 1 см и толщиной до 0,5 см гексагонального габитуса. Преобладающими формами кристаллов как гексагонального, так и ромбического кордиеритов являются призма 1 порядка и пинакоид. На заключительном этапе роста появляются грани призмы 2 порядка.

Кристаллы гексагонального и ромбического кордиеритов оптически отрицательны, величина угла  $2V$  в пределах одного кристалла может значительно изменяться (от  $7-10$  до  $89^\circ$ ), что является уникальным свойством. При этом величина  $2V$  по пирамидам роста меняется в зависимости от изоморфных примесей. Обычно одна из пирамид слабо, а другая резко анизотропна. Величина  $2V$  в Ве—Mg кордиеритах находится в обратной зависимости от количества изоморфной примеси ВеО. При введении в кристалл 1,97% ВеО ромбичность кордиерита снижается, а  $2V$  варьирует в одном кристалле от  $8-10$  до  $80^\circ$ ; при введении 4,01% ВеО кордиерит становится гексагональным, а  $2V$  изменяется уже меньше (от  $10$  до  $40^\circ$ ) в пределах одного зерна. При 5,36% ВеО в кристалле обе зоны как призмы, так и пинакоида слабо анизотропны ( $2V \sim 8-20^\circ$ ), секториальное двойникование исчезает, т. е. увеличение содержания изоморфной примеси бериллия вызывает понижение степени ромбичности и переход к гексагональной сингонии.

Сравнение параметров ячейки из разных зон одного кристалла показало их значительную разницу (порядка 0,003 нм); в зоне пинакоида Mg-кордиерита элементарная ячейка крупнее, чем в зоне призмы. Главную причину гетерометрии кордиерита А. А. Бобр-Сергеев и др. [21] связывает с закономерным изменением химического состава минерала, а также с процессом упорядочения структуры при охлаждении кристалла. Гетерометрия Mg-кордиерита почти на два порядка выше, чем у кварца, поэтому выращивание кристаллов следует вести в условиях постоянства химического состава среды и кристалла при отсутствии изоморфных примесей-модификаторов, активно влияющих на гетерометрию кристаллов.

Гексагональный кордиерит является ближайшим кристаллохимическим аналогом берилла. Использование кордиерита в качестве структурной модели позволяет обрабатывать элементы методики синтеза берилла [21].

Раствор-расплавный метод использовали Дж. Ли и Дж. Пентекост [35] при изучении возможности выращивания кордиерита из различных флюсов. Установлено, что из растворов кордиерита

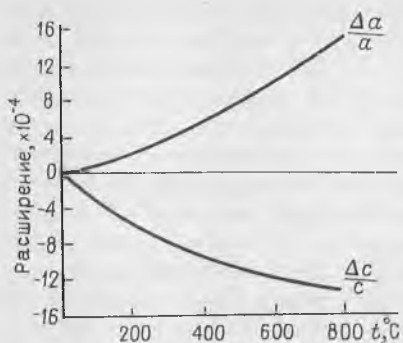


Рис. 23. Зависимость расширения гексагонального кордиерита по кристаллографическим направлениям  $a$  и  $c$  от температуры [35]

в  $\text{H}_2\text{O}—\text{MoO}_3$  кристаллизуется калиевый полевой шпат, в  $\text{Li}_2\text{O}—\text{MoO}_3$  образуется сподумен, а в  $\text{V}_2\text{O}_5$  выделяются кристаллы кристобалита. Кордиерит был получен из флюса  $\text{PbO}—\text{V}_2\text{O}_5$ ; 6 г кордиерита смешивали с 52 г  $\text{PbO}$  и 21 г  $\text{V}_2\text{O}_5$ , шихту расплавляли в платиновом тигле, выдерживали расплав при  $1280^\circ\text{C}$  в течение 6 ч и охлаждали со скоростью  $6^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $950^\circ\text{C}$ . Кристаллы отмывали в горячей азотной кислоте. Кордиерит в виде гексагональных призм с удлинением 2—3 и размером до 6 мм выросал при спонтанном зарождении на поверхности расплава. Кристаллы имели плотность  $2,55—2,57\text{ г}/\text{см}^3$ ; разброс в плотности объясняется наличием примеси свинца (0,5%). У выращенных кристаллов измерено тепловое расширение в диапазоне  $20—800^\circ\text{C}$  (рис. 23). Установлено, что при  $1260^\circ\text{C}$  гексагональный кордиерит переходит в ромбическую модификацию [35].

## ТУРМАЛИН

Турмалин относится к силикатоборатам сложного химического состава, описываемого упрощенной формулой  $\text{NaR}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH}, \text{F})_4$ , где  $R = \text{Mg}$  (дравит),  $\text{Fe}^{2+}$  (шерл),  $\text{Fe}^{3+}$  (бюргерит),  $\text{Li} + \text{Al}$  (эльбаит), а также  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$ . Состав турмалина варьирует в значительных пределах благодаря изоморфным замещениям. Различают два крупных класса турмалинов [8]: 1) с достаточным количеством  $\text{Al}$  при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менее 30—35%; 2) с дефицитом  $\text{Al}$  при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 26%. Повышенное содержание фтора отмечалось в эльбаите; в бюргерите три из четырех групп  $\text{OH}^-$  замещаются на  $\text{O}^{2-}$ , а одна группа  $\text{OH}^-$  на  $\text{F}^-$  [5].

Известны отдельные кристаллы природного турмалина массой до нескольких килограммов, размером до 20 см и более в поперечнике. Для турмалина известно свыше 220 кристаллографических форм. Кристаллы обычно длиннопризматические до игольчатых. Призматические кристаллы имеют тригональный или гексагональный облик.

Призматические грани богаты вициналями. Отчетливо проявляется гемиморфизм.

Спайность обычно весьма несовершенная по (10 $\bar{1}$ 1) и по (11 $\bar{2}$ 0). Кристаллы имеют твердость по шкале Мооса 7—7,5, при раскалывании способны образовывать сферические поверхности. По данным Л. Леони микротвердость возрастает в ряду эльбаит (10,6—13,5 ГПа)—дравит (12,5—13,8 ГПа)—шерл (13,8—15,9 ГПа). Плотность кристаллов 2,9—3,2 г/см<sup>3</sup>.

Разнообразная окраска турмалинов может быть связана с различными ионами-хромофорами, одновременным присутствием этих ионов, вариациями отношений их концентраций, наличием или отсутствием взаимодействий катионов в соседних координационных полиэдрах. Цвет черный, коричневый, желтый, зеленый, синий, розовый, бесцветный. Иногда турмалины полихромны как в направлении тройной оси, так и в поперечном направлении.

Турмалин обладает пьезоэлектрическими свойствами, при нагревании аналогичный полюс кристалла заряжается положительно. Хорошо выражены пьезоэлектрические свойства, при сжатии на аналогичном полюсе появляется отрицательный заряд. Поляризационные свойства турмалина проявляются не только в поляризации светового, но и электронного потока.

Кристалл турмалина имеет две главные магнитные оси: магнитная восприимчивость в направлении вдоль оси *c* меньше, чем по направлению, перпендикулярному этой оси.

Оптические свойства связаны с составом. Показатели преломления в основном контролируются содержанием Mn и суммы Fe и Mg. Двупреломление возрастает с увеличением содержания железа [8].

Температура плавления турмалина, по данным К. А. Куриленко, 1100—1350° С, понижается с увеличением содержания щелочей. Продуктами разложения рубеллита (розовый эльбаит) и темно-зеленого турмалина при нагревании являются фарфоровидная или стекловидная масса из муллита и бесцветное стекло [8].

Турмалин обладает полупроводниковыми, пьезоэлектрическими свойствами, что позволяет из ювелирных кристаллов турмалина изготавливать пьезоэлементы, которые в ряде случаев предпочтительнее кварца. Турмалин может быть использован в качестве высокотемпературного детектора и пьезоэлектрического термометра. Кристаллы сильно электризуются при трении о ткань. Прозрачные окрашенные турмалины—драгоценные камни первого класса [15].

Кристаллы неоднократно синтезировались из гидротермальных растворов оксидов или кианита, андалузита, силлиманита, пиррофиллита с В(ОН)<sub>3</sub>, NaCl и NaF при 670—870 К и давлении до 0,1—0,2 ГПа [5].

Монокристаллы турмалина с примесью Co, Ni, Cr и Mn выращены И. Е. Воскресенской и другими на затравке эльбаита в запаянных медных или платиновых ампулах при 700—750° С и давлении 100—200 МПа. В нижней части ампулы помещались борная кислота

и хлорид натрия, остальное пространство заполнялось кристаллогидратами хлоридов Co, Ni, Cr, Mn. Кварц и корунд вводились в ампулу в виде разделенных в пространстве монокристаллических стержней, над которыми крепилась затравка.

Существование природных минеральных видов, обогащенных фтором (эльбаит) и не имеющих в составе гидроксильных групп (бюргерит), свидетельствует о возможности выращивания кристаллов раствор-расплавным методом. Монокристаллы турмалина без включений получены М. Хитоси [13] из раствора смеси исходных компонентов (оксиды B, Al, Cr) в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , LiOH,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Вначале плавят растворитель в Pt-тигле, разделенном по горизонтали на зоны. В нижнюю зону помещают смесь компонентов, в верхнюю — кварц и между ними кристалл-затравку. Регулируют температуру в каждой зоне, количество раствора и количество исходных минералов. В нижней зоне при  $980^\circ\text{C}$  происходит растворение оксидов и диффузия их в среднюю зону, где при температуре  $850^\circ\text{C}$  расположен кристалл-затравка. В верхней зоне при  $870^\circ\text{C}$  растворяется кварц и также диффундирует к затравке.

Бездефектные кристаллы турмалина получены Т. Коцухиро методом плавающей зоны с применением в качестве растворителя смеси LiOH и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в пропорции 1:1. Исходные компоненты: смесь NaOH, LiOH,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$  переводят в порошок (I), спекают в стержень (II), используемый в качестве заготовки. Растворитель с добавкой 20% порошка I формуют и спекают с получением таблетки (III). Выращивают в установке зонной плавки в условиях ИК-нагрева с помощью галогенной лампы. Кристаллы турмалина растут на затравочном кристалле при плавлении таблетки III, расположенной в фокусе эллиптического зеркала между стержнем II и затравкой.

## ДИОПСИД. ГЕДЕНБЕРГИТ

Диопсид  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  и геденберgit  $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  являются крайними членами непрерывного изоморфного ряда моноклинных пироксенов. Чистые магниевые и железистые разновидности известны лишь как продукты синтеза.

Структура диопсида субслоистая, этажи лент катионных октаэдров чередуются с этажами из попеременно ориентированных вверх и вниз пироксеновых цепочек, вытянутых вдоль оси *c*. Связь внутри цепочек  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$  сильнее, чем между ними, поэтому кристаллы обладают совершенной спайностью по (110).

Теоретический состав крайних членов изоморфного ряда (в %): диопсид  $\text{SiO}_2$  55,6; CaO 25,9; MgO 18,6; геденберgit  $\text{SiO}_2$  48,4; CaO 22,6; FeO 29,0. Из основных изоморфных примесей наблюдаются  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (до 2,3% в хромдиопсиде);  $\text{TiO}_2$  (0, *n*—3%);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 6,4% в диопсиде и до 8% в салите)—изоморфизм идет по схеме  $\text{Mg} + \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na} + \text{Al}$  (переход к омфациту) и  $\text{Mg} + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{Al}$  (переход

к фассаигу); избыток Mg (по экспериментальным данным до 8 мол. дол.  $\text{MgSiO}_3$  (в %) [5]. Диаллаг — диопсид с заметными количествами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Кристаллы призматические (удлинение по оси  $c$ , реже по оси  $a$ ), иногда таблитчатые. Твердость по шкале Мооса 5,5—6,5. Микротвердость диопсидов, по данным Б. И. Пирогова и Р. Т. Штода, 5,04—10,03 ГПа, на плоскостях спайности (110)—8,43 ГПа, на (001)—6,66 ГПа. Плотность 3,21—3,64 г/см<sup>3</sup>, возрастает с увеличением содержания железа [8].

Цвет от белого у диопсида до черного у геденбергита. Наиболее разнообразен цвет диопсида: травяно-зеленый — хромдиопсид ( $\text{Cr}^{3+}$ ), яблочно-зеленый — лавровит ( $\text{V}^{3+}$ ), синий — виолан (Mn) [8]. Показатели преломления зависят от содержания железа: наименьший 1,671—1,699, наибольший 1,702—1,726 при величине двупреломления 0,028—0,024.

На основании измерений теплоемкости диопсида в интервале —223—27° С Е. Кингом вычислена молярная энтропия  $S_{298}^0 = 143,09 \pm 0,83$  Дж/(моль · К). Молярная энтальпия  $\Delta H_{298}^0 = -3206,2 \pm 2,9$  КДж/моль.

Температура конгруэнтного плавления чистого искусственного диопсида при атмосферном давлении 1391—1395° С. В сухих системах температура плавления диопсида увеличивается с повышением давления, а под давлением паров воды — понижается (до 1300° С при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$  ГПа) [5]. Теплота плавления диопсида, по данным С. Хаттена, 389,1—451,8 кДж/кг. Геденбергит при нагревании выше 965—1000° С превращается в низкотемпературный железистый волластонит. Искусственные пироксены ряда диопсид — геденбергит, богатые магнием, плавятся конгруэнтно в определенном температурном интервале; содержащие более 60%  $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  не плавятся, а превращаются в волластониты [8]. Расплав диопсида имеет высокую вязкость и при быстром охлаждении образует стекло с показателем преломления 1,6071. Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 25—1000° С диопсида  $7,79 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (по оси  $a$ ), геденбергита  $7,24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Диопсиды — геденбергиты используются для получения разнообразных ситаллов, обладающих высокими тепло- и баростойкостью. Диопсид применяется в качестве диэлектрика. Прозрачные красиво окрашенные кристаллы используются в ювелирном деле.

При атмосферном давлении из безводных стекол получены представители всего ряда диопсид — геденбергит [8]. Геденбергит получен впервые в сухих системах, содержащих металлическое железо, как более низкотемпературная фаза по сравнению с близким по составу железистым волластонитом. Диопсиды — геденбергиты в искусственных условиях получены Ф. А. Летниковым и другими как продукты взаимодействия гранитного расплава с известняком.

Диопсид в виде монокристаллов синтезирован Х. Е. Эренбергом при выдерживании смеси оксидов кальция, магния и кремния с небольшой добавкой  $\text{CaF}_2$  в течение 525 ч при температуре 620° С.

С повышением температуры скорость реакции резко возрастает, и при 1200—1300° С синтез проходит в течение 2 ч.

Диопсид получен А. Оттенхеймом и другими при обжиге при температурах 1200—1250° С продукта гидротермальной реакции доломита с кремниевой кислотой. Аналогичным путем синтетический поликристаллический диопсид получен М. Г. Манвеляном и др., осуществившими взаимодействие кальций- и магнийсодержащих компонентов с кремнеземными соединениями в низкотемпературных водных растворах с последующим обжигом полученного гидротасиликата. Особенно интенсивно компоненты взаимодействуют при использовании рассола, содержащего ионы кальция, магния и метасиликата натрия при следующем соотношении компонентов:  $\text{SiO}_2 : \text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 2 : (0,95 - 1,0) : (1,05 - 0,95)$ . Реакция проходит при 70—90, обжиг при 800—900° С в течение 0,5—1 ч.

При исследовании процесса охлаждения расплава, полученного из диопсидового стекла, Р. Киркпатрик и Л. Куо [34] обнаружили, что при постоянной скорости охлаждения 10—300° С/ч первой кристаллизующейся фазой является форстерит, а затем при более низких температурах одновременно выделяются диопсид и волластонит  $\text{CaSiO}_3$ . Кристаллизовали на образцах стекла, помещенных в петлю (диаметр 4 мм) из платиновой проволоки. Каплю расплава выдерживали при температуре 1400° С на воздухе в течение 10 мин, после чего охлаждали с постоянной скоростью. При скорости охлаждения менее 50° С/ч вероятность появления диопсида в качестве первичной кристаллической фазы уменьшается, а при скорости охлаждения от 100 до 300° С/ч — увеличивается. В зависимости от скорости охлаждения диопсид и волластонит кристаллизуются после форстерита в диапазоне температур 1209—1150° С. Кристаллы диопсида растут в виде дендритов; между которыми кристаллизуется волластонит.

Впервые монокристаллы диопсида размером до 2 мм выращены В. Х. Гродкиевичем и Л. Ван Витерфоном из раствора в расплаве оксида свинца. Использовалась шихта из оксидов кальция, магния и кремния с небольшой добавкой  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ . Эксперименты проводились в платиновых тиглях. Смесь шихты (5—30% от всей массы) и оксида свинца разогревали до 1350, затем охлаждали до 900° С со скоростью 2° С/ч. Полученный слиток растворяли в азотной кислоте и получали массу кристаллов диопсида зеленого цвета. Установлено частичное изоморфное замещение в кристаллах  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Pb}^{2+}$ .

В расплаве оксида свинца диопсид заметно растворяется при 900, при 1200° С его растворимость достигает около 30 мас. долей (в %). Из расплава оксида свинца, насыщенного при 1200° С природным хромдиопсидом (или шихтой из соответствующих оксидов), методом спонтанной кристаллизации при охлаждении со скоростью 1° С/ч Е. В. Полянским и другими выращены кристаллы хромдиопсида размером до 5 мм. При использовании в качестве растворителя смеси оксидов свинца и бора образования диопсида не наблюдалось.

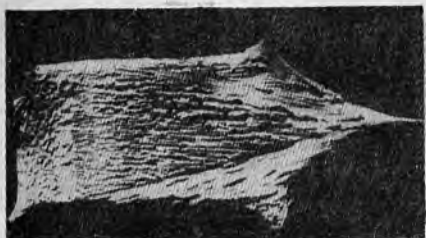


Рис. 24. Поликристаллический слиток диопсида. Ув. 1/2. Фото Е. В. Полянского

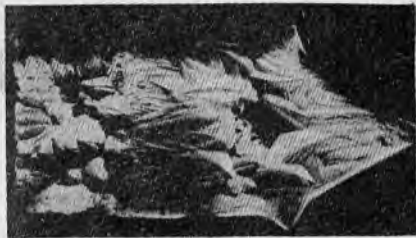


Рис. 25. Характер кристаллизации хромдиопсида методом зонной плавки. Ув. 1/2. Фото Е. В. Полянского

Также сделана попытка вырастить кристаллы хромдиопсида методом горизонтальной зонной плавки в молибденовых лодочках на установке «Протон-1М». Эксперименты проводились с шихтой состава диопсида в вакууме 5 мПа и смеси аргона с водородом при избыточном давлении 50 кПа. Скорость перемещения лодочки составляла 2—8 мм/ч. В вакууме были получены агрегаты шестоватых обесцвеченных кристаллов (рис. 24). Длина отдельных индивидов 4—5 см при сечении до 2 мм<sup>2</sup>. В атмосфере инертного газа получены поликристаллические агрегаты зеленого цвета (рис. 25). По данным РСА, в обоих случаях основной кристаллической фазой является диопсид. В вакууме хром улетучивается из расплава, а в инертной атмосфере сохраняется и входит в кристаллы.

Результатом изучения возможности выращивания кристаллов из расплава методом Чохральского стало использование платиновых и иридиевых тиглей. Затравка помещалась на кристаллах природного хромдиопсида и проволоке типа ВР-20 (сплав вольфрама с рением). Были получены лишь поликристаллические були диопсида, в которых размер отдельных кристаллов составил первые миллиметры.

Методом гарниссажной плавки получены слитки шестоватых кристаллов диопсида серо-зеленого цвета длиной до 30 мм при сечении 1—2 мм<sup>2</sup> и мелких зеленых кристаллов хромдиопсида размером 1×1×3 мм. Использовалась шихта стехиометрического состава из смеси оксидов (50%) и природного хромдиопсида (50%).

Трудности получения монокристаллов диопсида различными методами из расплава обусловлены, по-видимому, очень высокой вязкостью силикатного расплава (2,5—8 Па·с), приводящей к поликристаллическому, дендритно-скелетному росту, а также к стеклованию при высоких скоростях охлаждения.

Прозрачные монокристаллы диопсида (рис. 26) выращены Х. Такеи и Т. Миурой [47] методом Чохральского в иридиевых тиглях (диаметр и высота—40 мм). Исходные компоненты CaCO<sub>3</sub>, MgO и SiO<sub>2</sub> взвешивали в стехиометрической пропорции, смешивали и обжигали при 1000°С в течение нескольких часов на воздухе. Кристаллы росли из расплава массой 120 г в потоке азота, имеющем скорость

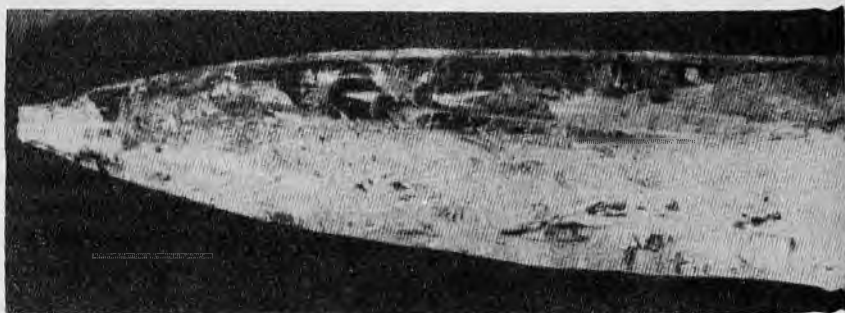


Рис. 26. Монокристалл диопсида, выращенный методом Чохральского [47]. Ув. 2

300 м/ч. Первую затравку получали из булы, которая росла из спеченного диоксидового стержня. Скорость вращения затравки  $40\text{--}70\text{ мин}^{-1}$  при скорости вытягивания менее 1 мм/ч. Во время роста наблюдалось слабое испарение  $\text{SiO}_2$  из расплава.

Из выращенных булей вырезали оптически чистые образцы размером  $10 \times 10 \times 8$  мм состава  $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{1,08}\text{Si}_2\text{O}_6$ . Основными дефектами в кристаллах были трещины и включения окерманита. Появление фазы окерманита связано с нарушением стехиометрии расплава из-за улечуивания  $\text{SiO}_2$ .

Основными условиями получения монокристаллов диопсида методом Чохральского, по мнению авторов работы [47], являются: 1) использование избыточного давления в камере; 2) рост из обогащенного  $\text{SiO}_2$  расплава; 3) низкий температурный градиент вдоль направления вытягивания.

## СПОДУМЕН. ЭВКРИПТИТ

Структура сподумена  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  имеет особенности, отличающие его от других моноклинных пироксенов с той же пространственной группой. Прежде всего, это — шестерная координация для Li (во всех других моноклинных пироксенах этой пространственной группы — восьмерная координация) и самый большой угол ( $170,5^\circ$ ) между атомами кислорода в пироксеновой цепочке [8].

Теоретический состав (в %):  $\text{Li}_2\text{O}$  8,03;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  27,39;  $\text{SiO}_2$  64,58. Содержание примесей в минерале обычно не превышает 2% и лишь в образцах, обогащенных железом (2,75%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) достигает 5%. Возможны изоморфные замещения во всех позициях: Li на Na, K, Mg, Ca, Mn,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; Al на  $\text{Fe}^{3+}$ ; Si на Al; O на  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$  [8].

Кристаллы призматические, часто уплощенные по (100). Встречаются минеральные индивиды длиной до 15 м [8]. Спайность по (110) совершенная. Твердость по шкале Мооса 6,5—7. Установлена

анизотропия микротвердости граней по различным направлениям; отмечено различие микротвердости разных граней от 7,07 до 11,1 ГПа. Плотность 3,01—3,25 г/см<sup>3</sup>. Цвет белый, розовый, голубой, зеленый, бесцветный. Минералогические разновидности сподумена: кунцит — прозрачный, бледно-розовый до густо-лилового, сильно дихроичный; гидденит — прозрачный, ярко-зеленый. Молярная энтропия искусственного  $\alpha$ -сподумена вычислена на основании измерений теплоемкости  $S_{298}^0 = 129,2 \pm 0,8$  Дж/(моль · К). Молярные энтальпии, рассчитанные для  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  $\Delta H_{298}^0 = -3053,5 \pm 2,9$  кДж/моль, и  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $\Delta H_{298}^0 = -3025,3 \pm 2,9$  кДж/моль [8]. Температурный коэффициент линейного расширения для интервала 25—760° С по оси *a*  $3,8 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>.

Известны тетрагональный  $\beta$ -сподумен, образующийся при давлениях до 0,9 ГПа, и гексагональный *H*-сподумен, устойчивый при 1—2 ГПа и выше, образующий твердые растворы с SiO<sub>2</sub>. Природный сподумен переходит в  $\beta$ -форму при атмосферном давлении при 700° С. При 0,03—0,3 ГПа  $\alpha$ — $\beta$  переход происходит при 560—635° С, причем  $\beta$ -фаза богаче Li и Al по сравнению с  $\alpha$ -фазой. Небольшие примеси Na и Fe<sup>3+</sup> расширяют поле устойчивости  $\alpha$ -сподумена [5].

Переход  $\alpha$ -сподумена при нагревании в  $\beta$ -модификацию сопровождается резким увеличением объема кристаллов (до 30%), уменьшением плотности (до 2,4 г/см<sup>3</sup>) и понижением среднего показателя преломления с 1,66 до 1,52. Температура перехода зависит от скорости нагрева, наличия механических и структурных примесей. Глубокие изменения физических свойств минерала при необратимом монотропном превращении тесно связаны с трансформацией структуры моноклинного пироксена в тетрагональную алмосиликатную (предположительно каркасного типа) по схеме  $\alpha$ -LiAl[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] →  $\beta$ -Li[AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>].

В результате полного плавления сподумена при 1430° С образуется прозрачное стекло.

Структура эвкриптита LiAl[SiO<sub>4</sub>] аналогична структурам фенакита и виллемита; Li и Al занимают места Be или Zn. Известно несколько искусственных модификаций LiAl[SiO<sub>4</sub>]: тригональная, моноклинная, триклинная и три гексагональных [8]. Эвкрипитит отвечает искусственной тригональной модификации  $\alpha$ -LiAl[SiO<sub>4</sub>].

Теоретический состав эвкриптита (в %): Li<sub>2</sub>O 11,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40,5; SiO 47,7. В минерале обнаружены небольшие примеси (менее 1%): Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO. На кристаллах наиболее развиты формы (0001), (1010) и (1120). Спайность по (0001) ясная. Твердость по шкале Мооса 5,5—6,5. Микротвердость 5,31—7,34 ГПа. Плотность 2,64—2,66 г/см<sup>3</sup>. Цвет белый, зеленый, бесцветный. Молярная энтальпия  $\Delta H_{298}^0 = -2113,4 \pm 2,3$  кДж/моль. Растворяется в горячей соляной кислоте с образованием студенистой массы [8].

При нагревании до 848 ± 5° С эвкрипитит переходит в высокотемпературную гексагональную модификацию  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>; последний инконгруэнтно плавится при 1400° С. В присутствии H<sub>2</sub>O  $\alpha$  ↔  $\beta$ -превращение при 845 ± 5° С является обратимым, при нагревании без воды происходит необратимое превращение  $\alpha$  →  $\beta$  в интервале

950—980° С, сопровождающееся значительным уменьшением объема кристалла.

Сподумен используется для изготовления ситаллов и стекол с незначительным термическим расширением. Керамика на основе синтетических силикатов лития имеет термический коэффициент линейного расширения от  $-0,6$  до  $0,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , что позволяет выдерживать охлаждение в проточной воде после нагрева до 1000—1100° С. Высокотемпературный  $\beta$ -эвкрипит представляет интерес как ионный проводник. Кунцит и гидденит находят применение как драгоценные камни [15].

$\alpha$ -Сподумен удалось синтезировать в гидротермальных условиях под давлением выше 0,6 ГПа [5]. Частичное замещение Al на  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  снижает предельное давление до 0,3 ГПа; Cr- и Fe-аналоги получены при 0,1 ГПа и 0,25 ГПа соответственно.

Раствор-расплавный метод — один из наиболее известных пирогенных способов выращивания монокристаллов сподумена. Дж. Ли сообщил о получении монокристаллов сподумена из шихты кордиерита в растворителе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ . З. И. Зонн получал  $\beta$ -сподумен из шихты, содержащей оксиды натрия, алюминия и кремния кристаллизацией в платиновых или корундовых тиглях, плотно закрытых крышками. Шихта с растворителем (общей массой 80—100 г) нагревалась до температуры, превышающей температуру плавления выращиваемого соединения на 100—150, а затем охлаждалась со скоростью 20° С/ч до температуры 500—600° С. Полученный продукт представлял чистый  $\beta$ -сподумен в виде плотного мелкокристаллического образования.

У. Крамер описал получение кристаллов  $\beta$ -сподумена размером до нескольких миллиметров. В качестве растворителя использовалась смесь  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в соотношении 1:1, которая образует соединение  $\text{LiVO}_3$ , плавящееся конгруэнтно при 624° С. Шихта, содержащая до 10% сподумена и 90%  $\text{LiVO}_3$ , имеет температуру плавления 825+4° С, что указывает на низкую растворимость сподумена в  $\text{LiVO}_3$ . При повышении температуры до 1250° С растворимость сподумена резко возрастала, кристаллы  $\beta$ -сподумена росли в интервале 1100—1250 с последующим охлаждением до 700° С; затем температура снижалась со скоростью 25° С/сут. В результате были получены сдвойникованные кристаллы размером 1,5—2 мм. При охлаждении расплава от 1200 до 700° С выростали бесцветные, прозрачные кристаллы в форме октаэдров и пластин размером 6—8 мм.

К. Тадаши и другие запатентовали способ получения ориентированной  $\beta$ -сподуменной керамики из расплавов



при их охлаждении в печи с индукционным нагревом со скоростью образования твердой фазы 0,7—17 мм/ч в зоне с температурным градиентом 60—140° С/см. Была получена высокоориентированная керамика, состоящая из цилиндрических кристаллов  $\beta$ -сподумена диаметром 410—750 мкм.

У. Хирози получал  $\beta$ -сподумен при обжиге смеси золы с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при температуре свыше  $1000^\circ\text{C}$ . Полученный  $\beta$ -сподумен с примесью железа применялся в качестве материала, подвергающегося термическому воздействию при изготовлении горелок для печей, лопастей турбин, частей реактивных двигателей.

В. Иоффе и З. Зонн поставили перед собой задачу вырастить монокристаллы  $\beta$ -сподумена и ввести в структуру монокристалла различные парамагнитные ионы. Монокристаллы  $\beta$ -сподумена и  $\beta$ -эвкрипитита выращивались методом кристаллизации из раствора в расплаве флюсов в платиновых тиглях и чашках из шихты состава эвкрипитита с избытком  $\text{LiF}$ . Температурный перепад в тигле по высоте расплава составлял  $15\text{--}20^\circ\text{C}$ . Как показали исследования, изменение температурного режима кристаллизации при одном и том же температурном градиенте влияло на разрашивание определенных граней монокристаллов  $\beta$ -эвкрипитита. Снижение температуры от  $1200$  до  $1100$  со скоростью  $3^\circ\text{C}/\text{ч}$ , выдержка в течение  $24$  ч при этой температуре и дальнейшее снижение температуры до  $700^\circ\text{C}$  приводило к уменьшению размеров кристаллов по гексагональной пирамиде. Вершина монокристалла приобрела размытый вид. При снижении температуры от  $1200$  до  $700$  со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{ч}$  без выдержки при  $1100^\circ\text{C}$  были выращены монокристаллы с гранями гексагональных пирамид и бипирамид с ярко выраженным удлинением по оси  $c$ . Кристаллы массой  $0,6\text{--}0,8$  г достигали размеров до  $10$  мм. Выход  $\beta$ -эвкрипитита составил  $90\text{--}95\%$ . При выращивании на затравку размер полученных кристаллов увеличивался до  $15$  мм.

Монокристаллы  $\beta$ -сподумена выращивали из шихты сподуменного состава методом кристаллизации из раствора в расплаве  $\text{LiVO}_3$  [10]. Ванадат лития синтезировали сплавлением  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Оптимальное соотношение между исходной шихтой и флюсом составляло  $1:10$ . Начало кристаллизации находилось в области температуры  $1190\text{--}1195^\circ\text{C}$ . От  $1220$  до  $800^\circ\text{C}$  температура снижалась со скоростью  $3\text{--}5^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Температурный перепад по высоте расплава составлял  $15\text{--}20^\circ\text{C}$ . Были получены прозрачные, хорошо ограниченные октаэдрические монокристаллы  $\beta$ -сподумена размером до  $6$  мм.

При снижении температуры от  $1220$  до  $700$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$  и температурном перепаде  $25\text{--}30^\circ\text{C}$  В. Иоффе и З. Зонном впервые были получены монокристаллы  $\gamma$ -сподумена. Прозрачные кристаллы ограничены хорошо выраженными гранями гексагональной пирамиды и призмы размером до  $5$  мм. Монокристаллы  $\gamma$ -сподумена изоструктурны  $\beta$ -эвкрипититу. Температура плавления выращенного  $\gamma$ -сподумена  $1510^\circ\text{C}$ . Эти же исследователи [10] вырастили монокристаллы  $\beta$ -эвкрипитита с добавками  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ta}$ , а также  $\beta$ - и  $\gamma$ -сподумена с добавками  $\text{Fe}^{3+}$ . Отмечено ограниченное вхождение примесных ионов в структуры  $\beta$ -эвкрипитита и  $\beta$ - и  $\gamma$ -сподумена. Предельное вхождение  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\beta$ -эвкрипитит составило  $0,5\%$ , в  $\beta$ - и  $\gamma$ -сподумен удалось ввести лишь  $0,01\%$ . Введение в исходную шихту примесных ионов в количестве более  $1,0\%$  вызывало об-

разование второй фазы, состоящей из соответствующих компонентов примеси. Трудность вхождения примесных ионов в  $\beta$ - и  $\gamma$ -сподумец можно объяснить примесью ванадия в монокристаллах.

В работе [40] описан рост монокристаллов  $\beta$ -эвкрипитта из высокотемпературных раствор-расплавов на основе  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ . Исходными материалами служили  $\text{LiF}$ ,  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\beta$ -эвкрипитт. Эвкрипитт предварительно синтезировали из  $\text{LiCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при температуре  $1100-1150^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, расплав сливался в холодный графитовый тигель, измельчался и из порошка прессовали таблетки.

Кристаллы  $\beta$ -эвкрипитта начинали расти после спонтанного зародышеобразования. При однородном температурном поле в тигле кристаллы вырастали преимущественно на дне. В случае более низкого содержания  $\text{AlF}_3$ , в расплаве (8%) скорость спонтанной кристаллизации резко возрастала. Кристаллы большего размера (диаметром 2—8 мм), заключенные в матрицу из мелкокристаллического эвкрипитта, выглядели мутными из-за включений. При повышении температуры у дна тигля относительно температуры поверхности расплава, кристаллы эвкрипитта вырастали на поверхности. Большинство из них содержат включения, имеют воронкообразную форму или растут в виде дендритов. При относительно небольших температурных перепадах ( $\sim 10^\circ\text{C}$ ) на стенках тигля образуются высококачественные монокристаллы. При этом соблюдались следующие условия: температура кристаллизации  $1150$ , исходная температура  $1126$ , скорость охлаждения до  $1073^\circ\text{C}$  составляла  $0,23^\circ\text{C/ч}$ , до  $1018^\circ\text{C}$  расплав охлаждался со скоростью  $0,43^\circ\text{C/ч}$ , температурный градиент по высоте расплава —  $2,6^\circ\text{C/см}$ .

В. Черри и Р. Шмид вырастили кристаллы  $\beta$ -эвкрипитта диаметром до 20 мм из раствор-расплава с минерализатором  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Исходную шихту, содержащую эвкрипитт,  $\text{LiF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , помещали в платиновый тигель объемом 120 мл, разогревали до  $1200$  и плавил; затем температура снижалась до  $1130$  и со скоростью  $0,5-1,0^\circ\text{C/ч}$  до  $1100^\circ\text{C}$ .

Ф. Красек вырастил крупные монокристаллы  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  методом Вернейля. Полученный дисиликат лития плавился incongruently при  $1034^\circ\text{C}$ .

Ортосиликат лития  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  получен сплавлением  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в мольном соотношении 2:1; при быстром охлаждении расплава получился аморфный продукт; медленное охлаждение способствовало его кристаллизации [8]. Температура плавления  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$   $1250^\circ\text{C}$ , плотность кристаллов  $2,33\text{ г/см}^3$ .

Метасиликат лития  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  можно получить сплавлением  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  (в присутствии  $\text{LiCl}$ ). Температура плавления  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$   $1188^\circ\text{C}$ , плотность  $2,52\text{ г/см}^3$  [3].

Получены данные о синтезе кристаллов  $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  [41]. Крупные монокристаллы этих соединений выращивали методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава в платиновом тигле

диаметром 45 мм в вертикальной печи сопротивления. В качестве исходных материалов и растворителей применяли MgO, ZnO, SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub> и LiCl. Исходная шихта Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> или Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, полученная спеканием при 1500° С, помещалась в платиновый тигель, поверх шихты засыпался растворитель Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, смесь нагревали до 1270—1420 С и выдерживали при этой температуре 2—17 ч для прохождения реакции



После этого расплав охлаждали до 900° С со скоростью 3,3—7,6° С/ч. Температурный контроль осуществлялся Pt/Pt—13Rh термопарой с точностью ±2° С. Выращенные кристаллы освобождали от растворителя кипячением в воде. Лучшие кристаллы высокого оптического качества выращены при использовании в качестве растворителя Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и при температуре выдержки 1420° С. Размер пластинчатых кристаллов до 6 мм в поперечнике при толщине 1 мм (табл. 20). Определено существование двух структурных модификаций Li<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub>: ниже 950° С устойчива ромбическая, выше 950° С—тетрагональная. Установлено [41], что тетрагональная модификация LiZnSiO<sub>4</sub> изоморфна с Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>.

Таблица 20

Характеристика кристаллизации Li<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub> из раствора в расплаве

Исходная шихта, г		Выдержка		Скорость охлаждения, С/ч	Температура отжига, С	Размеры кристалла, мм
Растворитель	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	температура, С	время, ч			
Li <sub>2</sub> O · MoO <sub>3</sub> — 106,1	2,8	1370	4,3	3,3	905	2,5 × 2,5 × 1,5
Li <sub>2</sub> O · 2MoO <sub>3</sub> — 85,0	6,9	1420	7,0	5,0	720	2,5 × 2,5 × 0,2
Li <sub>2</sub> O · 3MoO <sub>3</sub> — 120,1	11,7	1335	10,5	3,9	923	2,0 × 2,0 × 0,2
(Li <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> ) <sub>2</sub> O · MoO <sub>3</sub> — 125,0	6,9	1340	16,5	3,9	920	6,0 × 2,0 × 0,2
(Li <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> )O · MoO <sub>3</sub> — 110,0	6,9	1330	15,5	4,0	850	5,0 × 5,0 × 0,5
Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> — 203,1	3,0	1400	15,5	4,2	775	2,5 × 2,5 × 1,2
LiCl — 39,4	1,5	1010	2,0	4,8	740	0,2 × 0,2 × 0,2

Анализ методов выращивания монокристаллов литиевых силикатов свидетельствует о преимуществах раствор-расплавного способа для получения наиболее качественных и достаточно крупных кристаллов.

ЭНСТАТИТ

Энстатит Mg<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] относится к ромбическим пироксенам, структура которых состоит из кремнекислородных тетраэдров с периодом повторяемости в два тетраэдра. Цепочки [SiO<sub>3</sub>]<sub>∞</sub> соединяются цепочками из Mg-октаэдров [MgO<sub>3</sub>]<sub>∞</sub>, образуя слои, параллельные

(100). Кремнекислородные цепочки вытянуты параллельно оси *c*. Свободные вершины тетраэдров каждой цепочки ориентированы одинаково относительно оси *a*; соседние тетраэдрические цепочки имеют противоположную ориентировку тетраэдров и свободных вершинных атомов кислорода [8].

Известно несколько полиморфных модификаций энстатита: ромбические — орто- и протозэнстатит, моноклинные — низкий и высокий клиноэнстатит и моноклинный протозэнстатит, а также гексагональная фаза  $MgSiO_3$ . Характерен следующий общий порядок: низкий клиноэнстатит может метастабильно при  $1250^\circ C$  перейти в высокий клиноэнстатит. Этот порядок сохраняется при содержании менее 8%  $CaSiO_3$ . Высокий клиноэнстатит переходит в протозэнстатит при температуре  $1368^\circ C$ . Все полиморфные превращения в фазах энстатитового состава взаимосвязаны, при этом кристаллографические направления *a*, *b* и *c* остаются неизменными, в отличие от связей  $Mg-O$  и — необязательно —  $Si-O$  [8].

Ортоэнстатит (собственно энстатит) — низкотемпературная самая стабильная форма, устойчивая ниже  $566^\circ C$ .

Протозэнстатит является высокотемпературной модификацией, сохраняющейся при температурах  $1000-1300^\circ C$  и давлении до 400 МПа. Плавится инконгруэнтно при  $1557^\circ C$  и при этой температуре, по Ж. Смиуту, переходит в форстерит и расплав. При комнатной температуре превращается в смесь низкого клиноэнстатита.

Низкий энстатит структурно аналогичен диопсиду, может возникнуть за счет высокого клиноэнстатита в результате закалки и за счет ортоэнстатита при наличии бокового сжатия.

Высокий клиноэнстатит — незакаленная высокотемпературная модификация низкого клиноэнстатита, стабильная выше  $980^\circ C$ . Поле стабильности высокого клиноэнстатита лежит между полем протозэнстатита и точкой инконгруэнтного плавления [8].

Теоретический состав  $Mg_2[Si_2O_6]$  (в %):  $MgO$  40,16;  $SiO_2$  59,84. Содержание изоморфных примесей (не более, %):  $FeO$  7—8;  $Fe_2O_3$  1—1,5;  $Al_2O_3$  5,5;  $CaO$  3. Максимальное содержание  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $V$  (в %):  $TiO_2$  0,39;  $Cr_2O_3$  1,07;  $NiO$  0,26;  $V_2O_5$  0,18 [5].

Хорошо образованные кристаллы редки, в основном, они призматические, иногда уплощенные по (100). Спайность ясная по (110). Твердость по шкале Мооса 5,5. Микротвердость на (110) 5,6 ГПа. Плотность 3,18—3,30 г/см<sup>3</sup>. Усредненное значение модулей продольной упругости 188,8, сдвига 76,0 и объемного сжатия 126,2 ГПа [8].

Цвет белый, зеленый различных оттенков до темно-бурого. Показатели преломления колеблются:  $n_g = 1,657-1,678$ ,  $n_m = 1,656-1,674$ ,  $n_p = 1,649-1,668$ ;  $n_g - n_p = 0,007-0,013$ ;  $2V = 48-87^\circ$ . Драгоценные энстатиты иногда обладают астеризмом [14].

Пьезоэффект отсутствует. В катодных лучах обнаруживает оранжево-красное свечение. В ювелирном деле для диагностики энстатита используются очень сильная линия поглощения при 506 нм и диффузные линии при 455, 488 и 555 нм [14].

Энтальпия образования из оксидов  $\Delta H_{298}^0$  (кДж/моль) — 36,36, из элементов — 1548,96. Энтропия  $S_{298}^0 = 67,86$  Дж/(моль · К). Теплоемкость в диапазоне температуры 298—800 К может быть рассчитана по уравнению  $C_p = [172,30 + 0,10T - 3,40 \cdot 10^{-6}T^{-2}]$  (Дж/(моль · К)) [8].

Температура плавления 1557° С, при давлении 3—4 ГПа до 1800—1900 С; экстраполяция кривой плавления энстатита до давления 140 ГПа, отвечающей границе мантия—ядро, указывает на температуру плавления 3750° С [5].

Прозрачный зеленый энстатит используется как драгоценный камень. В технических целях применяется энстатитовая керамика и композиционные материалы.

Синтез энстатита гидротермальным методом осуществлен Д. В. Калинин и другими из шихты энстатитового состава в присутствии 5%-ного раствора NaCl и *P-T* условиях, отвечающих полю устойчивости минерала. Многочисленные экспериментальные исследования посвящены системе  $MgSiO_3 - Al_2O_3$ , целью их являлось установление пределов растворимости  $Al_2O_3$  в энстатите и, в конечном итоге, *P-T* условий кристаллизации высокоглиноземистых энстатитов в глубинных, мантийных изверженных породах.

Наиболее подходящим для получения высококачественных монокристаллов энстатита является раствор-расплавный метод [32]. В качестве растворителя Ж. Ито использовал состав (в %):  $Li_2O$  51,2;  $MoO_3$  42,8;  $V_2O_5$  6,0.

В подобном растворителе были выращены кристаллы ортоэнстатита размером  $5 \times 2 \times 1$  мм; отдельные кристаллы достигали 10 мм по оси *c* [32]. Преимущественные грани на кристаллах (210), (100) и (010).

Использовалась шихта состава (в г):  $SiO_2$  9,06;  $MgO$  6,06;  $Li_2CO_3$  73,5;  $MoO_3$  117,0;  $V_2O_5$  20,8. В связи с тем, что структура энстатита является стабильной в интервале температуры 650—950, синтезировали при максимальной температуре выдержки расплава 930° С в течение 14 сут. Далее раствор-расплав охлаждали со скоростью 1,5° С/ч до 650° С. После охлаждения кристаллы отмывались от флюса водой. Примесными кристаллическими фазами при синтезе энстатита являются низкий клиноэнстатит и  $Li_2Si_2O_5$  [32]. При повышении температуры (>930° С) в продуктах синтеза увеличивается содержание клиноэнстатита и появляется форстерит. Увеличение в шихте количества растворителя приводило к появлению кристаллов энстатита с желтой окраской, что объясняется изоморфным замещением типа  $Li^+ + V^{5+} \rightleftharpoons Mg^{2+} + Si^{4+}$ . Исключение из состава растворителя  $V_2O_5$  позволяло получать бесцветные кристаллы, однако размеры и выход энстатита значительно уменьшались.

Кроме энстатита в раствор-расплаве состава (в г):  $SiO_2$  20,95;  $MgO$  5,86;  $CoCO_3$  8,43;  $MnCO_3$  9,00;  $Li_2CO_3$  147,0;  $MoO_3$  234,0;  $V_2O_5$  41,6 методом медленного охлаждения выращены монокристаллы ортопироксена  $Mg_{1,562}$ ,  $Mn_{0,175}$ ,  $Co_{0,263}$ ,  $Si_2O_6$  [27]. Температура выдержки — 1020° С.

Монокристаллы ортоэнстатита до 20 мм длиной выращены из высокотемпературного раствора состава (в г):  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  86,20;  $\text{MoO}_3$  140,40;  $\text{V}_2\text{O}_5$  24,86;  $\text{MgO}$  2,91;  $\text{SiO}_2$  4,33 при атомном соотношении  $\text{Mg}/\text{Si}=1:1$  [46]. Опыты проводили в платиновом тигле объемом  $100 \text{ см}^3$  при температуре выдержки 935 в течение 14 сут, после чего медленно охлаждали со скоростью  $0,14^\circ \text{C}/\text{ч}$  в интервале 935—910, затем  $0,3^\circ \text{C}/\text{ч}$  в интервале 910—855 и  $1,3^\circ \text{C}/\text{ч}$  в интервале 855—680° С. Температура закалки 650° С. Если повысить содержание суммы оксидов магния и кремния до 9%, образуется большое количество мелких изометричных кристаллов ортоэнстатита в виде сростка на границе с расплавом, а также кристаллы  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . При уменьшении количества этих компонентов наполовину вырастают несколько крупных удлинённых кристаллов на дне тигля.

Ортоэнстатит часто сокристаллизуется с прозрачными кристаллами  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  в виде вытянутых пластинок до нескольких сантиметров длиной. Непрозрачные кристаллы  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  образуются при быстром охлаждении остаточного расплава.

При охлаждении расплава от 1000° С получили [46] агрегаты клиноэнстатита в виде восьмигранных призм. Образование сростков под углом  $15^\circ$  объясняется двойникованием по (100) при фазовом переходе протоэнстатита в клиноэнстатит.

## ВОЛЛАСТОНИТ

Соединение  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$  известно в природе в двух полиморфных модификациях:  $\alpha$  (высокотемпературная)-псевдоволластонит и  $\beta$  (низкотемпературная)-волластонит. Псевдоволластонит относится к силикатам с кольцами  $\text{SiO}_4^{4-}$  тетраэдров [5].

Волластонит входит в группу цепочечных силикатов—пироксеноидов, отличительным структурным признаком которых является наличие «зигзага» из трех тетраэдров одной  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ -цепи, размещающихся на «посадочной площадке» крупного катиона [8]. Волластонит может быть представлен различными политипами 1T, 4T, 2M, 4M и другими, что связано с субслоистым строением кристаллов.

Теоретический состав волластонита (в %):  $\text{CaO}$  48,27;  $\text{SiO}_2$  51,73. Содержание изоморфных примесей  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$  обычно в сумме не превышает 1%; известны находки минералов, содержащих до 8,1%  $\text{MnO}$ , 0,17%  $\text{FeO}$ , 3%  $\text{TiO}_2$  [5]. Синтетические волластониты могут содержать до 76%  $\text{FeSiO}_3$ , до 45%  $\text{MgSiO}_3$  и около 5%  $\text{SrSiO}_3$ . Размеры элементарной ячейки волластонита уменьшаются с увеличением содержания магния. Между  $\text{CaSiO}_3$  и  $\text{MnSiO}_3$  существует непрерывный ряд твердых растворов со структурой волластонита. Высокожелезистые искусственные соединения имеют структуру волластонита ( $\beta$ - $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ) только при высокой температуре; ниже 940—980° С образуется геденбергит.

Характерные формы кристаллов волластонита—игольчатые, волокнистые агрегаты. Поперечное сечение отдельных кристалликов

$0, n-1 = 2$  мм, длина волокон значительно больше. На всех кристаллах развиты грани зоны (010).

Спайность совершенная по (100), (001). Хрупок, в спутанно-волоконистых массах вязок. Твердость по шкале Мооса 4,5—5. Плотность 2,8—2,9 г/см<sup>3</sup>. Цвет белый, иногда сероватый, кремовый. Прозрачен, в агрегатах просвечивает. Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температуры 25—650° С вдоль [010]  $6,23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , перпендикулярно [010]— $7,77 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [8].

Показатели преломления моноклинной и триклинной модификаций волластонита одинаковы и изменяются незначительно:  $n_g = 1,631—1,636$ ;  $n_m = 1,629—1,633$ ;  $n_p = 1,616—1,621$ ;  $2V = 38—40^\circ$ . С увеличением содержания железа светопреломление линейно возрастает [8].

Некоторые волластониты люминесцируют в ультрафиолетовом свете обычно желто- или красно-оранжевым цветом, иногда проявляется фосфоресценция. При 345° С наблюдается слабая термолюминесценция. Пьезоэлектрический эффект в кристаллах не обнаружен.

Термодинамические константы волластонита:  $\Delta H_{298}^0 = -1635,23$  кДж/моль и  $S_{298}^0 = 80,75$  Дж/(моль · К). К. Келли предлагает уравнение температурной зависимости теплоемкости в интервале 298—1450 К:  $C_p = (\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) = 111,46 + 1,50 \times 10^{-2} T - 2,73 \cdot 10^{-6} T^2$  [8].

При изучении фазовых равновесий в системах с участием СаО и SiO<sub>2</sub> получены разные значения температуры полиморфного перехода  $\beta$ — $\alpha$ : по Н. Боуэну 1150, по Д. Бюкнеру 1120° С. Скорость инверсии очень мала и сильно зависит от температуры. Инверсия сопровождается увеличением температурного коэффициента линейного расширения в интервале 25—800° С от  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Искусственные волластониты с высоким содержанием Mg переходят в  $\alpha$ -модификацию при более высокой температуре (1368° С). Волластонит, содержащий около 20 мол. долей MnSiO<sub>3</sub> (в %), стабилен в виде  $\beta$ -формы при 1374° С. Замещение Si на Ti также повышает температуру инверсии. Температура плавления волластонита, по данным разных авторов, варьирует от 1530 до 1544° С [8].

Доказано существование трех полиморфных модификаций MnSiO<sub>3</sub> ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), которые структурно сопоставляются Ф. Лиебау и другими с псевдоволластонитом, волластонитом и родонитом CaMn<sub>4</sub> [Si<sub>5</sub>O<sub>15</sub>]. Полученная искусственно метастабильная модификация  $\alpha$ -MnSiO<sub>3</sub> при нагревании переходит в  $\gamma$ -форму. Полная серия твердых растворов воздуха лишь для высокотемпературных полиморфных модификаций состава (Mn, Ca) SiO<sub>3</sub> со структурой бустамита Ca<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub> [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sub>2</sub> ( $\beta$ -форма) и псевдоволластонита ( $\alpha$ -форма).

Волластонит находит широкое применение в качестве теплоизолирующего и армирующего материала в производстве электро- и радиотехнической керамики, в абразивных изделиях, в обложке сварочных электродов. В качестве наполнителя применяется в производстве бумаги, красок, резины. Из длиноволокнистого волластонита,

благодаря его более высокой термостойкости, чем у асбеста, получают термостойкие композиты.

Волластонит, пригодный для керамической промышленности, получен Г. Лехманном и другими при дегидратации гидросиликатов Са (ксонотлита и тоберморита) при 800—900° С. Устойчивость волластонита при постоянных давлении и температуре возрастает с увеличением отношения  $H_2O:CO_2$  в газовой фазе. При постоянных парциальных давлениях  $H_2O$  и  $CO_2$  граница устойчивости волластонита с повышением давления смещается в сторону более высоких температур [8].

Волластонит легко образуется при твердофазовых реакциях в смеси оксидов при температуре ниже температуры плавления. Ф. Перес разработал способ обжига смеси карбоната кальция и кремнезема с добавкой 3—5% сульфата меди. Синтез волластонита происходит при 1000—1100° С без образования промежуточной фазы.

С целью снижения температуры твердофазового синтеза волластонита Л. М. Салтевская и другие исследовали влияние минерализаторов, содержащих катионы  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и анион  $F^-$ , в сочетании с различными природными минералами. Применение минерализаторов снижает энергию активации процесса разложения известняка, приводит к появлению дополнительного количества расплава и снижает температуру силикатообразования. С этих позиций был изучен механизм образования волластонита в системе  $CaO-SiO_2-CaF_2$  при содержании 0,5—5%  $CaF_2$ .

Первые сведения об искусственном получении волластонита при кристаллизации расплава из смеси  $CaO-SiO_2$  относятся к XIX в. При закалке расплава псевдоволластонит сохраняется [8].

Призматические бесцветные кристаллы  $\beta$ - $CaSiO_3$  и «параволластонита» длиной 1—2 мм получили Х. Охсато и Т. Сугимура при охлаждении расплава  $K_2Ca_2Si_2O_7$  от 1400 до 1060° С в течение 24 ч. Расплав находился в открытом платиновом тигле диаметром 10 и высотой 30 мм. При охлаждении расплава испарялся оксид калия и образовывалась стеклофаза, на поверхности которой кристаллизовались две структурные модификации волластонита.

## РОДОНИТ

Структура родонита  $CaMn_4 [Si_5O_{15}]$  характеризуется непрерывными параллельными метасиликатными цепочками с периодом идентичности, равным 5 (звенья цепочек состоят из двух диортогрупп  $Si_2O_7$  и одного тетраэдра  $SiO_4$ ). С помощью  $(Fe, Mn, Mg)O_6$ -октаэдров цепочки соединяются в трехмерный каркас.

Природные кристаллы родонита отличаются от  $CaMn_4 [Si_5O_{15}]$  большим содержанием Mn, хотя до  $Mn_5 [Si_5O_{15}]$  никогда не доходит [5]. Чистый Mn-родонит получен экспериментально. В минерале обычны примеси FeO (до 9—12%), изредка MgO (до  $Mg:Mn \sim 1:5$ ).

Экспериментально доказано [5], что при 777—1397° С увеличение давления приводит к переходу обычного родонита в кристаллы

с пироксмангитовой структурой (радикал  $[\text{Si}_7\text{O}_{21}]^{14-}$ ), затем в клинопироксен и, наконец, при 12,5 ГПа в гранат с деформированной структурой. Увеличение плотности при этих переходах составляет 0,5; 1,3 и 13,1%. При образовании граната происходит частичное изменение координационного числа Mn (6—8) и Si (4—6).

Природные кристаллы родонита — таблитчатые, клиновидные, иногда игольчатые. Размер отдельных кристаллов — до 10 см [8]. Спайность по (110) и (110) совершенная, менее совершенная по (001). Твердость по шкале Мооса 5—6,5. Микротвердость 5,42—7,94 ГПа при нагрузке 0,5 Н. Плотность 3,40—3,78 г/см<sup>3</sup>, находится в обратной зависимости от содержания в родоните Fe и Ca, изоморфно замещающих  $\text{Mn}^{2+}$ . Цвет от бледно-розового до красного с различными оттенками — серым, буроватым, зеленоватым. В ультрафиолетовых лучах люминесцирует в красных, розовых или оранжевых тонах; флуоресценция слабая или отсутствует [8].

Диэлектрическая проницаемость 4,68—7,56, повышается при увеличении содержания кальция. Парамагнитен в интервале температур 20—800° С. Пьезоэффекта не обнаруживает. Скорость распространения упругих волн в родоните 6,66 · 10<sup>5</sup> см/с (продольные волны) и 3,68 · 10<sup>5</sup> см/с (поперечные волны) [8].

В порошке частично растворяется в соляной кислоте. В полированных шлифах хорошо травится фтористоводородной кислотой (время травления 5—10 с).

Родонит — поделочный и декоративный камень.

В атмосфере с низким парциальным давлением кислорода, когда  $\text{Mn}^{2+}$  не окисляется, родонит, по данным Ф. Глассера, плавится инконгруэнтно при 1291° С с образованием тридимита и жидкой фазы. На воздухе  $\text{MnSiO}_3$  существует до 1048° С, затем окисляется с образованием  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и тридимита. Ф. Глассер установил устойчивость родонита состава  $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$  до 600° С; при 1100° С очень быстро переходит в минерал со структурой бустамита.

Ж. Ито установил полиморфный переход пироксмангита в родонит в интервале 600—740° С при давлении 200 МПа. Обратный переход родонита в пироксмангит установлен при более высоких температурах (780—1400° С) и давлениях (6—8 ГПа). После отжига при 1150° С в течение 19 ч Ф. Лиебау и другие наблюдали переход искусственного  $\gamma\text{-(Mn, Ca)SiO}_3$  со структурой родонита (отношение  $\text{MnSiO}_3:\text{CaSiO}_3 \geq 4:1$ ) в  $\beta\text{-(Mn, Ca)SiO}_3$  со структурой бустамита.

Родонит и другие пироксеноиды системы  $\text{MnSiO}_3\text{—CaSiO}_3$  синтезированы Ж. Абрехтом и Т. Петерсом из смеси твердых растворов (Mn, Ca)-карбонатов и кварца в атмосфере смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре до 800° С при общем давлении 200 МПа (длительность опытов 14—60 сут).

Родонит получен из смеси пиролюзита  $\text{MnO}_2$ , кремнезёма и хлорида марганца при температуре красного каления; Н. Л. Дилакторский синтезировал его в атмосфере водорода при плавлении шихты из оксидов кремния, магнезия и оксалата марганца. Родонит синтезирован

Ф. Лиебау и другими при нагревании до 800 в атмосфере азота смеси порошков карбонатов кальция, марганца и геля кремнекислоты, а также при прокаливании при 1000° С смеси  $MnO : SiO_2 = 1 : 1$  в течение 30 мин.

Кристаллы  $MnSiO_3$  можно вырастить из обогащенного марганцем расплава, содержащего 52—57%  $MnO$ . Используя  $MnO$  как растворитель, С. Кимура и другие выращивали кристаллы  $MnSiO_3$ , применяя метод зонной плавки с растворителем.

Прозрачные кристаллические стержни диаметром и длиной до 70 мм составов  $MnSiO_3$  и  $(Mn, Mg)SiO_3$  получены методом плавки с растворителем при избытке  $MnO$  или  $MnSiO_3$  [45]. Стержни состояли из нескольких монокристаллических зерен, максимальный размер которых  $5 \times 5 \times 5$  мм.

Исходные компоненты  $SiO_2$ ,  $MgO$  и  $MnCO_3$  перемешивались с этиловым спиртом, затем обжигались при 900° С в течение 1—2 ч в атмосфере аргона, после чего прессовались под давлением 100 МПа в стержни диаметром 10 и длиной 100 мм. Далее стержни отжигались при 1100° С в токе аргона. Кристаллы выращивали в печи с ИК-нагревом с контролируемым парциальным давлением кислорода: для  $MnSiO_3$   $P_{O_2} = 0,1$  МПа, для  $Mn_{0,2}Mg_{0,8}SiO_3$   $P_{O_2} = 5$  МПа. В зону расплава подавалась смесь газов  $CO_2$  и  $H_2$  в соотношении  $CO_2 : H_2 = 1 : 10$ . Скорости движения зоны расплава 1 мм/ч, и вращения питающего стержня и кристалла  $30 \text{ мин}^{-1}$ . Температура расплава изменялась в зависимости от содержания  $MnSiO_3$  и составила 1250 для  $MnSiO_3$  и более 1500° С для  $Mn_{0,1}Mg_{0,9}SiO_3$ .

Кристаллы  $MnSiO_3$  имеют красноватый цвет, переходящий в палевый с увеличением содержания магния в твердом растворе  $(Mn, Mg)SiO_3$  [45].

Твердофазный раствор  $(Mn, Mg)SiO_3$  сосуществует с расплавом при температуре выше 1333° С, содержащим 18—88%  $MnSiO_3$ . Пироксмангит-родонитовая перитектика установлена Ж. Иго при медленном охлаждении расплава при 1350° С (состав  $Mn_{0,67}Mg_{0,33}SiO_3$ ); на фазовой диаграмме составов  $MnSiO_3$ — $MgSiO_3$  выделяется узкая, но четкая область сосуществования пироксмангита с родонитом.

Кристаллы родонита  $MnSiO_3$  длиной до 7 мм выращены Р. Роби и другими из высокотемпературного раствора методом испарения растворителя. Оригинальность опытов состоит в том, что кристаллизацию проводили на воздухе. Предварительно обрабатывали графитовый тигель объемом 11 см<sup>3</sup> плавлением в нем флюса  $MnCl_2$  ( $T_{пл} = 650^\circ \text{C}$ ) и выдержкой при 680° С в течение 45 мин. Расплавленный  $MnCl_2$  покрывал дно и стенки тигля, делая их менее пористыми. После этого в тигель помещали 2 г смеси  $MnO$  (реактив) и  $SiO_2$  (стекло), взятых в стехиометрии  $MnSiO_3$ , 14 г  $MnCl_2$  (с учетом флюса, покрывающего тигель изнутри). Графитовый тигель, плотно закрытый графитовой пробкой, помещался в алундовый тигель объемом 100 см<sup>3</sup> и засыпался равномерно со всех сторон порошком  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Температурный режим синтеза — нагрев до 1040° С в течение 4 ч, выдержка при этой температуре в течение 2 ч, снижение

температуры до 920° С, и выдержка в течение 40 ч. После этого печь охлаждали, вскрывали двойной тигель и остатки флюса растворяли в горячей воде. Кристаллы росли на дне и в нижней части стенок графитового тигля. Кристаллы прозрачные, окрашены в коричнево-красный или розовый цвет, имеют ромбоэдрическую форму. В опытах при 890° С в течение 17—20 ч Р. Роби и другие получили выход кристаллов  $MnSiO_3$  до 80% от массы исходных оксидов. В опытах той же длительности при 920° С выход родонита составил 50%, а при 940° С и выше образовалась смесь фаз, которые включали тефроит и кристобалит, но не родонит. По мнению Р. Роби, родонит кристаллизовался по механизму испарения флюса, поскольку точка кипения  $MnCl_2$  составляет 1190° С, а давление паров при 920° С примерно равно 7,6 кПа.

### СИЛЛИМАНИТ

В структуре силлиманита  $Al[AlSiO_5]$  цепочки  $AlO_6$ -октаэдров, вытянутые параллельно оси  $c$ , соединены сдвоенными цепочками тетраэдров с чередующимися катионами Al и Si, также вытянутыми параллельно оси  $c$  [8].

Теоретический состав силлиманита (в %):  $Al_2O_3$  62,93;  $SiO_2$  37,07. Отклонения от теоретического состава в природных силлиманитах объясняются существованием твердых растворов между силлиманитом и муллитом [8]. Из изоморфных примесей в природном силлиманите важными являются (не более, %):  $Fe_2O_3$  1,8; MgO, FeO, CaO 0,  $n$ ;  $TiO_2$  1,4;  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , иногда  $Cr_2O_3$  0, 0  $n$ —0,  $n$ ;  $H_2O$  0,7 в виде  $OH^-$  групп. Экспериментальные исследования показали [5], что при температуре 1200° С и давлении 2—4 ГПа в структуру силлиманита в небольшом количестве может входить хром.

Кристаллы—удлиненные по оси  $c$  псевдотетрагональные призмы и иглы. Наиболее распространены формы (100), (110) и (010). Микротвердость, по данным А. И. Болдырева, 13,97 ГПа, другие свойства приведены в табл. 21.

Таблица 21

Свойства силлиманита и муллита [8, 12]

Свойства	Силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$		Муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	
	$d$	$I$	$d$	$I$
Межплоскостное расстояние ( $d$ , нм) и интенсивность ( $I$ ) трех наиболее сильных линий на рентгенограмме	0,339	10	0,342	10
	0,220	9	0,221	8
	1,52	7	0,153	8
Сигнония	Ромбическая		Ромбическая	
Показатели преломления	1,657—1,661		1,639—1,651	
	1,658—1,670		1,641—1,654	
	1,677—1,684		1,653—1,668	

Свойства	Силлиманит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Двупреломление $n_q - n_p$	0,020—0,023	0,014—0,017
Параметры кристаллической решетки, нм	$a_0 = 0,744$ $b_0 = 0,760$ $c_0 = 0,575$	$a_0 = 0,758$ $b_0 = 0,768$ $c_0 = 0,288$
Угол оптических осей, град	25—30	45—50
Спайность	(010)	(010)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,23—3,25	3,155—3,158
Твердость по шкале Мооса	6,5—7,5	6—7
Теплопроводность, Вт/(м·К)		
при 20° С	1,6	5,8
1400° С	1,3	3,8
Тепловое расширение при 20—100° С, %		
вдоль оси $a$	0,019	0,024
$b$	0,039	0,024
$c$	0,042	0,032
объемное	0,088	0,088
Температура плавления, ° С	Разлагается при 1550	1830
Максимальная рабочая температура в окислительной среде, ° С	1500	1800

Цвет зеленоватый, серый, синий, бесцветный. Значения молярной энтропии по расчетам С. С. Тодда  $S_{298}^0 = 96,11 \pm 0,42$  Дж/(моль·К), молярной энтальпии по Т. В. Чарли и др.  $\Delta H_{298}^0 = -2585,08 \pm 1,67$  кДж/моль.

Силлиманит при нагревании в интервале температур 1450—1600° С разлагается с образованием муллита и кремнеземистого стекла. Температура превращения в муллит зависит от условий нагревания и содержания в силлиманите различных примесей. Разложение силлиманита при нагревании сопровождается увеличением объема на 7,2% и понижением плотности до 3,02 г/см<sup>3</sup> [8]

Силлиманит интересен как армирующий игольчатый или волокнистый минерал при создании керамических или полимерных композитов. Материалы на основе силлиманита характеризуются высокой огнеупорностью и кислотоустойчивостью. Прозрачные окрашенные разновидности используются как драгоценные камни III класса [15].

Превращение кианит—силлиманит при температуре 1130° С и давлении 1,85 ГПа, по данным А. Б. Слущкого, сопровождается резким изменением электропроводности и энергии активации. Впервые силлиманит синтезирован М. Балкони из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  (в эквимольных пропорциях) с добавками NaF, буры и MgO при нагревании до 950 и последующей выдержке смеси при 850° С в течение 1 сут. М. Мишель-Леви получила гонкие иглы силлиманита из смеси глинозема и кремнезема с добавкой буры при температуре 400—450° С и давлении паров воды 5 МПа. Синтез силлиманита при 700° С и давлении 1 ГПа осуществлен И. Коэсом из каолинита с добавкой фторидов.

Кристаллы силлиманита выращены А. В. Новоселовой и другими методом химических транспортных реакций при использовании в качестве транспортирующего агента фторалюминатов  $\text{Me}_3\text{AlF}_6$  или фторбериллатов  $\text{Me}_2\text{BeF}_4$  щелочных металлов (Me). Предварительно обезвоженные реагенты (табл. 22) запаивались в кварцевые ампулы (диаметром 18—20 мм), вакуумированные до 1 Па, которые помещались в печь с омическим нагревом. Температура горячей зоны печи изменялась от 1100 до 1290 при перепаде температуры по длине ампулы около 50° С. Длительность опытов составляла от 5 до 10 ч.

Таблица 22

Условия кристаллизации силлиманита. По А. В. Новоселовой и др.

Состав шихты, моль	Температура зоны, °С		Время, ч
	горячей	холодной	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{ZnO} + 5\% \text{Na}_3\text{AlF}_6$	1240	1190	7
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{BeO} + 5\% \text{Na}_3\text{AlF}_6$	1100	1050	6
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{BeO} + 5\% \text{Na}_3\text{AlF}_6$	1290	1250	7
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 5\% \text{Na}_3\text{AlF}_6$	1140	1090	5

Нитевидные кристаллы силлиманита длиной до 4—5 мм и диаметром несколько микрометров выростали как в холодном конце ампулы, так и на поверхности исходных компонентов. Процесс характеризуется малым выходом продукта.

## МУЛЛИТ

Формула природного муллита —  $\text{Al}[\text{Al}_x\text{Si}_{2-x}\text{O}_{5,5-0,5x}]$ . Его кристаллическая структура сходна со структурой силлиманита, но отличается от нее беспорядочным распределением Al и Si в тетрадрах и смещением атомов кислорода вокруг катионов [8]. Параметры решетки искусственного муллита зависят от разных факторов: величины отношения Al/Si, содержания примесей  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ , способа термической обработки. Рентгенографическими исследованиями установлено существование в структуре муллита полостей диаметром 0,067 нм, в которые без нарушения структуры могут внедряться меньшие по размеру катионы.

Посторонние катионы (Ti, Cr, Fe) внедряются в структуру муллита при высоких температурах. Вхождение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до образования состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  без разрушения структуры муллита происходит при температуре выше 1700° С. По данным Г. Гелсдорфа и других, попытки внедрения Ca и Mg приводят к разрушению структуры муллита с образованием корунда, анортита и сапфирина.

По данным С. Арамаки и Р. Роя, при давлении до 0,5 ГПа отсутствует непрерывный изоморфный ряд между муллитом и силлиманитом. При повышенных термобарометрических параметрах

степень упорядоченности структуры муллита может меняться без изменения состава. Увеличение давления до 2 ГПа при температуре 800—1500° С, как установили Г. К. Кенеди и др., приводит к непрерывному переходу муллитоподобной структуры в структуру силлиманиита.

Теоретический состав муллита (в %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  71,80;  $\text{SiO}_2$  28,20. В структуру синтетического муллита может входить при высоких температурах до 2—4%  $\text{TiO}_2$ , 10—12%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , до 8—10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [8].

Габитус кристаллов муллита—удлиненно-призматический и игольчатый. Главные формы (001), (010), (100) и (110).

Основные свойства муллита приведены в табл. 21. Искусственный муллит окрашивается хромом в бледно-зеленый цвет, железом—в кремные тона.

По данным калориметрических измерений, проведенных Дж. Холмом и О. Клеппа, молярная энтальпия  $\Delta H_{298}^0 = -6819,9$  кДж/моль.

Модуль упругости при 20° С—27,7 МПа, модуль сдвига при 25—30° С—5,83 Па, а при 1100° С—2,74 Па. Удельное электрическое сопротивление (Ом·м) при 20, 500, 850 и 1000° С соответственно  $1 \cdot 10^{11}$ ;  $6 \cdot 10^4$ ;  $5 \cdot 10^3$  и  $2 \cdot 10^2$  [12]. Относительная диэлектрическая проницаемость синтетического муллита около 7.

Муллит плавится, по мнению одних исследователей, инконгруэнтно с разложением на корунд и стекло, по мнению других—конгруэнтно. И. Эксэй и Дж. Паск показали, что муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) плавится инконгруэнтно при 1828° С, при метастабильном равновесии происходит конгруэнтное плавление при 1890° С. При нагревании искусственного муллита выше 1700° С в токе водорода на поверхности его зерен образуется  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , количество которого со временем возрастает. Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 20—1000° С ( $5,5—5,8$ )  $\cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>.

Наибольшую практическую ценность представляют нитевидные и игольчатые кристаллы муллита. Благодаря высоким армирующим свойствам этих кристаллов муллит используется в различных композиционных материалах на основе стекол, фарфора, керамики, полимеров и резины. Введение нитевидного муллита в стекломассу в количестве 0,1—1% стимулирует кристаллообразование и такая псевдокристаллическая структура обладает более высокими механическими и термическими свойствами, чем стекло. Армирование иглами муллита корундовой керамики повышает ее стойкость к термоудару в 50—100 раз. Муллит применяется в качестве наполнителя при производстве электроизоляционных масс для высоковольтных высокочастотных кабелей. В последнее время муллит нашел применение при создании фторопластов и резин повышенной прочности и износостойкости.

Существует несколько методов синтеза кристаллов муллита. Нитевидные и игольчатые кристаллы муллита, преимущественно состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  получают при обжиге природных алюмосиликатов и твердофазовом синтезе из оксидов.

При обжиге каолинита муллит образуется при температуре выше 950—1000° С и является составной частью фаянса и фарфора; в фарфоре

минерал состава  $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  впервые установлен в 1890 г. В. И. Вернадским. Муллит возникает также при обжиге накрита, кианита, андалузита, силлиманита, дюмортьевита, топаза, пирофиллита [8].

В промышленных масштабах за рубежом кристаллы муллита короткопризматического габитуса получают высокотемпературным ( $1800^\circ\text{C}$ ) обжигом каолинита. В США фирмы «International Basines Machines Corp.» и «Combustion Engineering Inc.» получают такой муллит в виде спеков, которые размалывают до крупности частиц  $0,05\text{—}30$  мкм. Этим же методом получают муллит в Польше, Великобритании, Франции.

С. И. Шмитт-Фогелевич изучал процесс образования муллита при обжиге смесей каолиновой глины с техническим глиноземом. Состав получаемого муллита зависит от содержания глинозема в шихте и температуры обжига, а границами состава служат муллиты  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . При содержании глинозема менее 50% состав муллита близок к  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , а при увеличении количества глинозема до 68—72% возможно образование муллита состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Такое же воздействие при наличии свободного глинозема оказывает и повышение температуры; средние данные по составу муллита при  $1500^\circ\text{C}$  отвечают отношению в нем  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1,45 : 1$ , при  $1600^\circ\text{C}$ — $1,78 : 1$  и при  $1700^\circ\text{C}$ — $1,96 : 1$ .

В Японии организовано производство синтетического муллитового порошка, осуществляемого обжигом смеси каолиновой глины с оксидом алюминия. Увлажненное сырье смешивают, обрабатывают на шаровой мельнице, затем обезвоживают на фильтр-прессе и вакуумном ленточном прессе. Выходящий брус разрезают на брикеты, сушат и обжигают во вращающейся печи при  $1800^\circ\text{C}$ . При термообработке происходит образование клинкера с кристаллами муллита размером  $50\text{—}60$  мкм. Конечный продукт содержит от 87 до 99% муллита.

Из смеси кварца или кремнекислоты с глиноземом или гидроксидом алюминия муллит образуется при температуре  $1300^\circ\text{C}$  и выше. Ю. П. Дыбань и А. Г. Меркулов показали, что при твердофазовом синтезе муллита из аморфного кремнезема и кристаллического корунда давление ( $4,9$  МПа) понижает температуру образования муллита до  $1400^\circ\text{C}$  (вместо  $1540^\circ\text{C}$  без давления).

Кристаллизацию алюмосиликатного геля, полученного совместным осаждением гелей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , изучали П. П. Будников и др. Гель спектральной чистоты начинает кристаллизоваться выше  $850^\circ\text{C}$  с образованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , фаза муллита состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  обнаружена выше  $1140^\circ\text{C}$ . Выход муллита (до 50%) зависит от минерализатора.

Примером твердофазового образования муллита является муллитизация фарфора. В фарфоре различают первичный муллит, образующийся при обжиге глинистых минералов, и вторичный, кристаллизующийся при более высокой температуре из алюмосиликатного расплава.

Образование муллита при нагревании шихты стехиометрического состава зависит от температуры и продолжительности обжига, а также от формы введения в шихту исходных компонентов.

Влияние минерализаторов на процесс муллитообразования подробно изучен П. П. Будниковым, М. Ф. Назаренко, А. Шортером, Х. Окудой, К. Муром, Р. Хауссоном, В. Де Кейзером и другими исследователями. Влияние минерализаторов на степень муллитизации в стехиометрических составах увеличивается в ряду:  $\text{TiO}_2$ — $\text{NaCl}$ — $\text{CaCO}_3$ — $\text{MnO}_2$ — $\text{LiCl}$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{LiF}$ . Добавка  $\text{LiF}$  при  $1400^\circ\text{C}$  приводит к синтезу 100% муллита. Значительно ускоряют процесс муллитообразования добавки катионов II группы периодической системы химических элементов, введение  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$  и  $\text{Mn}$  существенного влияния не оказывают, добавки  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  замедляют синтез. Габитус кристаллов муллита зависит от введенного в шихту минерализатора: при добавке  $\text{BeO}$  образуются игольчатые кристаллы, введение  $\text{V}_2\text{O}_5$  приводит к появлению волокнистых агрегатов, а добавка 5%  $\text{CaO}$  вызывает образование изометрических кристаллов муллита.

Впервые соединение состава муллита получено в 1865 г. Сен-Клер Девиллем и Катонем, пропускавшими  $\text{SiF}_4$  над разогретым до высокой температуры глиноземом.

Газообразный тетрафторид кремния участвует в синтезе муллита в тройной оксифторидной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{AlF}_3$  по реакции [12]:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{AlF}_3 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiF}_4$ .

Размеры синтезируемых кристаллов муллита зависят от температуры обжига шихты и количества фторида алюминия в ней. При температуре обжига до  $1100^\circ\text{C}$  образуются нитевидные кристаллы муллита; при повышении температуры габитус кристаллов становится игольчатым. Установлено, что увеличение содержания фторида алюминия в шихте позволяет получать более удлиненные кристаллы муллита в виде сферолитов (рис. 27).

Исследования кинетики муллитообразования были проведены в интервале температур  $1100$ — $1350^\circ\text{C}$  в воздушной среде. Термографирование проводили с помощью платиновых термопар, помещенных в алундовых чехлах в алундовый тигель с шихтой объемом до  $5\text{ дм}^3$ . В процессе термографических исследований отмечены две эндотермические реакции (рис. 28).

Первая эндотермическая реакция отвечает образованию фтортопаза при температуре около  $887^\circ\text{C}$ . Наличие фтортопаза подтверждено результатами электронномикроскопического и рентгенофазового анализов. В результате второй эндотермической реакции при  $1027$ — $1077^\circ\text{C}$  образуется муллит состава, близкого к  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ . Время, необходимое для образования муллита, уменьшается с повышением температуры и увеличением содержания фторида алюминия в шихте.

Зависимость энергии активации (кДж/моль) процесса синтеза муллита от количества фторида алюминия в шихте описывается уравнением

$$E = 141,0 + 117,6 \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{AlF}_3},$$

где  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlF}_3$ — содержание компонентов в шихте в молях.

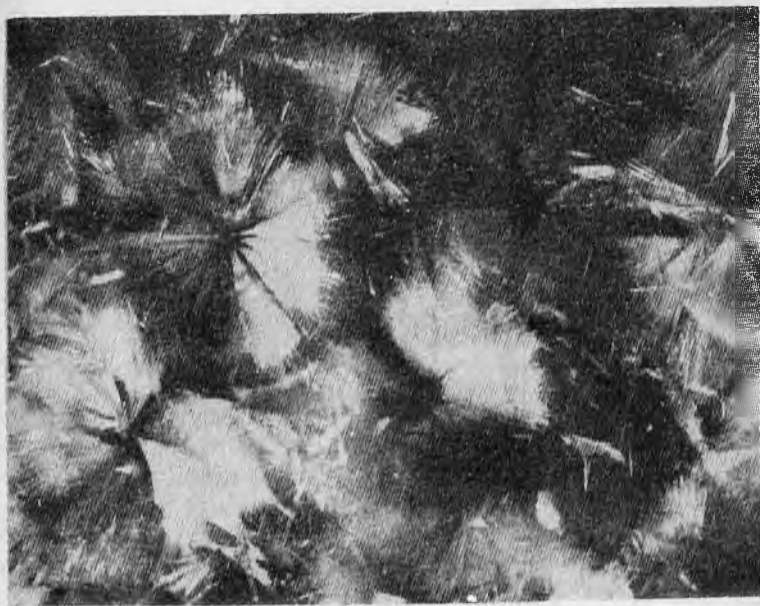
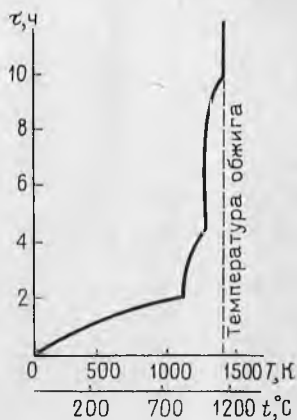


Рис. 27. Сферолиты синтетического муллита.  
Ув. 2. Фото В. Г. Яроцкого

Рис. 28. Термограмма образования муллита в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—AlF}_3$  при постоянной температуре обжига [12]



Механизм образования кристаллов муллита в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—AlF}_3$  также зависит от количества вводимого в шихту фторида алюминия. При отношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3 > 2,5$  проходит реакция непосредственно между компонентами шихты и образуются короткопризматические кристаллы муллита размером 10—50 мкм. При увеличении содержания  $\text{AlF}_3$  в шихте ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3 = 2,5\text{—}0,25$ ) происходит образование промежуточной фазы фтортопаза и ее последующее разложение с образованием муллита; участвуют и процессы твердофазового синтеза, и жидкая фаза на границах зерен,

и газотранспортные реакции. При большем количестве фторида алюминия в шихте жидкая фаза на границах гранул позволяет осуществлять свободный рост кристалла, что подтверждается совершенной гранной морфологией игл.

Способ кристаллизации волокнистого муллита путем нагрева смеси  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}$  в массовом соотношении 2:1:1 в атмосфере, содержащей 1%  $\text{H}_2$  при 800—1100° С запатентовал Б. Кеннет. Добавка 0,01%  $\text{AlF}_3$  к образующейся газовой фазе значительно ускоряет реакцию. Методом кристаллизации из газовой фазы получены нитевидные кристаллы муллита диаметром 5 и длиной до 500 мкм.

Игольчатые кристаллы муллита длиной до 5 см при толщине 0,2—0,5 мм синтезированы Р. Л. Дуниным-Барковским и другими из смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , помещенной в закрытые алундовые тигли емкостью 50—100 см<sup>3</sup>, при выдержке в течение 10 сут при 1250—1470° С. Полученный спек чистого муллита представлен ажурным войлокоподобным агрегатом, который образовывался при участии газовой фазы. Хорошие кристаллы муллита получены также при использовании  $\text{AlF}_3$  вместо  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Кристаллические пленки муллита толщиной 5—50 000 нм состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  на кристаллических подложках (например, из  $\text{NaCl}$ ) получили Дж. Вильямс и другие при нагреве при 1000—1500° С в течение 1—2 ч аморфной окисной пленки состава 72—78%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 22—28%  $\text{SiO}_2$ . Стеклообразную пленку получают путем набрызгивания сплава кремния с алюминием на подложку в атмосфере кислорода ( $P_{\text{O}_2} = 1,333\text{—}1,995$  кПа) при напряжении постоянного тока 30 В, создаваемого между подложкой и катодом из сплава.

Муллит в виде поликристаллического слитка получен И. А. Сурковой и др. [18] методом прямого высокочастотного плавления в холодном тигле. Использовалась шихта из технического глинозема и кварцевого песка. Для начального разогрева шихты применялся металлический алюминий. Слиток состоит из различно ориентированных игольчатых кристаллов муллита, более удлиненных в центральной части слитка. В значительном количестве присутствует стеклофаза переменного состава. После дополнительного обжига количество стеклофазы уменьшается вследствие кристаллизации вторичного муллита. Состав полученного муллита изменяется от  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  до  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

Монокристаллы муллита длиной до 2—2,5 см при толщине 1 см выращены В. Х. Бауэром и другими методом Вернейля. В качестве шихты использовалась смесь чистого гелия кремнезема и алюмоаммониевых квасцов.

Конгруэнтный характер плавления муллита состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  подтвержден опытами И. Ф. Андреева и других по выращиванию монокристаллов методом Вернейля. Использовалась шихта  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ , полученная смешением мелкодисперсных порошков кварца и лейкосапфира. Шихта перетиралась с добавкой абсолютного этилового спирта и обжигалась при 800° С в течение 8 ч. Скорость роста варьировала от 1,2 до 4,6 мм/ч. Соотношение объемных

количество кислорода и водорода, подаваемых в горелку, изменялось от 1:1,8 до 1:3,2. При больших скоростях роста были получены только поликристаллические булы, состоящие из отдельных вытянутых кристаллов различного химического состава от  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  до  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Монокристаллы муллита  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  были выращены при скорости роста 1,2 мм/ч и соотношении объемных количеств сжигаемых кислорода и водорода 1:1,2. Оптические характеристики кристаллов  $n_g = 1,650$ ,  $n_p = 1,638$  соответствуют показателям преломления кристаллов муллита, выращенных методом Чохральского.

В работе [26] сообщается о выращивании из расплава методом Чохральского монокристаллов муллита оптического качества состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Выращивание проводилось в иридиевом тигле в атмосфере чистого азота. Скорость вытягивания составляла 1,5 мм/ч при скорости вращения  $10 \text{ мин}^{-1}$ . Кристаллы росли вдоль оси [001]. Монокристалльность определялась рентгеновскими методами. Были опробованы различные по составу шихты муллита от  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  до  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (соответственно содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 71,8 до 77,3%). Монокристалл муллита диаметром до 2 и длиной до 5 см получен из шихты, состав которой соответствовал муллиту  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Из всех других составов шихты получены эвтектоидные композиции, представляющие твердые растворы муллита в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или в  $\text{SiO}_2$ .

#### АМФИБОЛОВЫЕ АСБЕСТЫ

К амфиболам относят силикаты с общей формулой  $A_{\leq 1}B_xX_2[T_4O_{11}]_2$ , где  $A = \text{Na}, \text{K}$ ;  $B = \text{Na}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ ;  $T = \text{Si}, \text{Al}$ ;  $X = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{O}^{2-}$  [5].

Природные амфиболы в целом представляют собой многокомпонентный твердый раствор. Сложность их состава связана с широким проявлением изоморфных замещений. Важнейшими ограничениями в изоморфизме являются разрывы смесимости между (Mg, Fe)- и Ca-амфиболами, (Ca, Na)- и Na-амфиболами, Ca- и (Ca, Na)-амфиболами, ромбо- и клиноамфиболами. Все это наряду с условно принятыми границами по составу легло в основу деления семейства амфиболов на пять подсемейств, которые объединяют 70 минеральных видов; из них 24 ключевых по названиям [5]. В структурном отношении принято деление амфиболов на моноклинные и ромбические. По характеру катионного заполнения моноклинные амфиболы подразделяются на магнезиально-железистые, кальциевые, кальциево-натриевые, натриевые и литиевые. Среди ромбических амфиболов выделены магнезиально-железистые и литиевые.

Характерными элементами структуры амфиболов являются бесконечные в направлении оси  $c$  ленты из  $\text{SiO}_4$ - и  $\text{AlO}_4$ -тетраэдров с периодом повторности около 0,53 нм. Октаэдрические катионы в трех неэквивалентных позициях образуют октаэдрическую ленту, располагающуюся между двумя тетраэдрическими. Более подробно структура амфиболов описана в работах [5, 8].

В полном соответствии со структурными особенностями амфиболов находится вытянутый, вплоть до игольчатого, облик кристаллов, совершенная призматическая спайность под углом около  $120^\circ$ , псевдогексагональная форма поперечного сечения кристаллов, двойникование по (100). Известны параллельно-волоконистые агрегаты — так называемые амфиболовые асбесты, по составу близкие к антофиллиту, рибекиту, магнезиорибекиту, крокидолиту, реже тремолиту, роговой обманке и другим.

Амфиболовые асбесты обладают совершенной спайностью по (110), имеют шелковистый блеск и твердость по шкале Мооса в пределах 5—6,5. Встречаются волокна природных амфиболов длиной до 0,5 м (в основном 0,1—5 см). Толщина отдельных волокон зависит от генезиса и химического состава амфибола и находится в пределах 0,1—1 мкм.

Амфиболовые асбесты обладают ценными техническими свойствами (табл. 23): способностью расщепляться на тонкие волокна, механической прочностью, огнестойкостью, жаропрочностью, устойчивостью к агрессивным средам, изоляционными свойствами, способностью суспензироваться в воде и адсорбировать различные вещества [8, 14].

Таблица 23

**Физико-химические свойства природных амфиболовых асбестов [8]**

Свойства	Амозит	Тремолит	Рихтерит
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,46—3,48	2,95—3,12	2,93—3,51
Предел прочности, ГПа	1,55—2,50	0,31—0,50	1,47—2,06
Диэлектрическая проницаемость	—	~5,5	~7,4
Магнитная восприимчивость, пГн/м	~0,35	0,20—0,47	~1,16
Растворимость, %*			
в кислотах	8—12	~4	≤8
в щелочах	~7	~2	≤8
Температура разложения (плавления), °С	~850 (1100)	850—1070 (1320)	1140

Свойства	Крокидолит	Родусит	Магнезиоарфведсонит	Антофиллит
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,10—3,42	2,3—3,21	2,87—3,25	2,90—3,03
Предел прочности, ГПа	2,55—3,43	1,66—2,16	1,18—3,43	1,52—2,35
Диэлектрическая проницаемость	~8,6	7,4—8,1	7,2—8,0	5,2—6,3
Магнитная восприимчивость, пГн/м	6,0—12,6	~3,5	1,5—1,8	0,34—2,3
Растворимость, %*				
в кислотах	~5	5—8	2—4	2—3
в щелочах	1,3—5	3—6	5—6,5	1—2
Температура разложения (плавления), °С	800—900 (950)	~1085 (1117)	840—910 (1040)	1435 ~(1700)

\* Потери массы асбестов (в %) после обработки 25%-ми растворами кислот и щелочей при 20 °С в течение 2 ч.

Природные амфиболы образуются в широком диапазоне температур и давлений. Верхним пределом образования амфиболов является: температура 700—1100° С, и давления 2—2,5 ГПа; при более высоких значениях температуры и давления они разлагаются с образованием пироксенов, кремнезема и выделением воды [5]. Обязательным условием их образования в природе является достаточное давление паров воды.

При нагревании амфиболовых асбестов на воздухе сначала происходит выделение конституционно-цеолитной воды без разрушения кристаллов, и при повышении температуры последующая дегидратация вызывает разрушение структуры. Температуры дегидратации и разрушения (см. табл. 18) зависят от химического состава минералов.

Амфибол-асбесты находят широкое применение в химической, бумажной и пищевой промышленности в качестве жаростойких, кислото- и щелочеупорных, фильтрующих и других материалов.

Интерес к проблеме получения синтетических амфиболовых асбестов вызван, с одной стороны, истощением природных ресурсов минерального сырья и, с другой — значительным преимуществом получения химически чистых продуктов заданного состава в соответствии с требуемым комплексом физико-технических характеристик кристаллических материалов.

Гидротермальный синтез асбестов в диапазоне температур 500—600° С и давлений порядка 80 ГПа достаточно полно описан в ряде работ [12, 14].

Пирогенный синтез амфиболовых асбестов осуществляют из сухих фторсиликатных систем различными методами. Возможность такого синтеза обуславливается как минералообразующим, так и минерализующим действием фтора. Образующиеся в результате пирогенного синтеза фторамфиболы практически не содержат гидроксильных групп, которые изоморфно замещены фтором. Минерализующее действие фторидов заключается в развитии следующих физико-химических процессов [9, 14]:

1) при нагревании фторсиликатной смеси происходит пиролиз фторидов с образованием фтористого водорода, оказывающего разрушающее действие на структуры кремнезема и исходных компонентов. При этом снижается энергия активации реакций и повышается скорость силикатообразования;

2) в присутствии фтора происходит интенсивное образование промежуточных комплексных соединений, распадающихся при дальнейшем нагревании на компоненты с высокой реакционной способностью;

3) из-за образования легкоплавких эвтектик фторидов с исходными компонентами снижается температура плавления шихты;

4) в присутствии фторидов ускоряются полиморфные превращения кремнезема и повышается его реакционная способность;

5) фторсиликатные расплавы имеют значительно меньшую вязкость по сравнению с оксисиликатными, что способствует развитию процессов диффузии, приводит к повышению скорости реакций

в твердой фазе, протекающих в присутствии жидкой фазы. При расплавленном синтезе повышаются скорости зарождения и роста кристаллов;

б) при высоких температурах фтор склонен к образованию летучих соединений, обладающих высокой реакционной способностью.

При использовании расплавных методов синтеза фторамфиболов основное внимание уделялось решению двух задач: 1) определение условий получения асбестоподобных кристаллов; 2) получение нефритоподобных монокристаллических материалов со спутанноволокнистой текстурой.

Из расплава синтезированы различные фторамфиболы: тремолит, рихтериты, арфведсонит, рибекит, эдениты, роговые обманки, литиевый протоамфибол и другие, условия получения которых описаны Л. Ф. Григорьевой и др. [14].

Основное влияние на морфологию кристаллов и содержание фторамфиболов в продуктах синтеза оказывают химический состав исходной шихты и температурный режим кристаллизации. Установлено, что наличие в шихте большого избытка фтора снижает содержание фторамфибола в продуктах синтеза из-за возрастания количества примесей фторидов.

Активирующее влияние фторидов на образование фторамфиболов из расплава, по данным ряда исследователей [14], возрастает в следующей последовательности:  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ .

Изменение щелочности расплава также влияет на кристаллизацию. Например, изоморфное замещение типа  $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$  ведет к снижению нижней температурной границы образования фторамфиболов ряда тремолит-рихтерит, способствует преимущественному росту кристаллов по [001].

При скоростях охлаждения расплава 2—5° С/мин кристаллизация происходит в относительно равновесных условиях, когда первыми выделяются кристаллы пироксена, которые взаимодействуют с расплавом и образуют фторамфибол. Конечный продукт синтеза представлен радиальнолучистыми агрегатами короткопризматических кристаллов фторамфибола.

Повышение скорости охлаждения расплава приводит к кристаллизации фторамфиболов в неравновесных условиях непосредственно из расплава в виде тонкодисперсных сферолитов.

В продуктах синтеза расплавной кристаллизации содержание фторамфибола достигает 70—95%. Обычны примеси пироксенов, фторидов, стекла. Длина игольчатых кристаллов фторамфиболов составляет от 0,2 до 10 мм, толщина от 1 до 100 мкм [14].

Отмечаются значительные трудности, связанные с извлечением волокон фторамфиболов из продуктов синтеза из-за цементации кристаллов стеклофазой.

Расплавные методы синтеза позволяют получать фторамфиболы различного химического состава в виде кристаллических образований, которые по своей морфологии и свойствам не являются асбестами

[14]. Результаты расплавной кристаллизации представляют интерес для создания стеклокристаллических материалов с высокими физико-механическими свойствами.

Х. Сайто и И. Ямайя показали принципиальную возможность получения волокнистого фторамфибола за счет взаимодействия паров фторидов натрия с расплавами составов: 1)  $3\text{MgF}_2 + 2\text{SiO}_2$ ; 2)  $3\text{NaF} + 4\text{MgO} + 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$ ; 3)  $2\text{MgO} + \text{MgF}_2 + 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2$ . Попыты проводились в двойном графитовом тигле; внутренний тигель заполнялся исходной шихтой, а наружный — фтористым натрием. Синтез проводили путем выдержки тигля при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, охлаждения со скоростью  $150\text{--}200^\circ\text{C/ч}$  до  $1245^\circ\text{C}$  и длительной выдержке при этой температуре. Установлено, что при  $1400^\circ\text{C}$  над поверхностью расплава создается избыточное давление паров  $0,2\text{--}0,6$  кПа, в основном фторида натрия. В результате выноса компонентов из расплава над его поверхностью образуются волокнистые кристаллы длиной  $0,35$  мм и толщиной  $0,9$  мкм. Выход фторасбеста составляет  $0,5\%$  от массы исходной шихты и определяется содержанием магния и алюминия в газовой фазе. Кроме фторамфибола из газовой фазы кристаллизуются фториды, слоистый силикат со структурным мотивом  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  и карбид кремния.

Кристаллизацию волокнистого фторамфибола состава магнезиофторрихтерита  $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$  из газовой фазы осуществили Г. А. Микиртычева и Л. Ф. Григорьева в запаяных кварцевых ампулах при давлении  $0,1$  Па. В качестве исходных материалов использовали реактивы:  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SiO}_2$  при введении в шихту фтора в значительном избытке по сравнению со стехиометрией фторамфибола. Для интенсификации процесса твердофазного взаимодействия в смесь добавляли плавки-минерализаторы ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl} + \text{NaF}$ ) в количестве от  $10$  до  $30\%$ . Использовали ампулы диаметром от  $8$  до  $25$  мм с коэффициентом заполнения от  $1/3$  до  $1/6$  общего объема.

Эмпирически установлено, что наиболее благоприятные условия для образования фторамфибола из газовой фазы создаются при температуре  $800\text{--}850^\circ\text{C}$  в зоне источника,  $880\text{--}950^\circ\text{C}$  — в зоне кристаллизации и выдержке  $12\text{--}24$  ч. После опытов в зоне источника отмечалось образование легкого спека, а в зоне кристаллизации наросты нитевидных кристаллов с длиной волокон  $9\text{--}12$  мм при поперечном сечении  $10\text{--}15$  мкм. При синтезе в ампулах диаметром  $8\text{--}12$  мм волокна растут (диффузный процесс) на расстоянии  $10\text{--}15$  мм от зоны источника. В ампулах диаметром  $17\text{--}25$  мм образование асбеста (конвективный перенос) наблюдается по всей длине свободного конца ампулы.

Кристаллизация магнезиофторрихтерита из газовой фазы наблюдается только из шихт, содержащих большой избыток фтора по отношению к стехиометрии амфибола. Этот процесс активизируется присутствием влаги в шихте.

Особенностью процесса образования фторсиликатов из газовой фазы в условиях недостатка кислорода в системе является кристаллизация трехцепочечного силиката состава  $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}\text{F}_2$ . В открытой системе, в условиях свободного доступа кислорода, кристаллизуется фторамфибол.

Параллельно с кристаллизацией из газовой фазы происходят твердофазовые реакции в исходной шихте, которые завершаются образованием трехцепочечного силиката. Активное развитие этого процесса лимитирует вынос компонентов из шихты в газовую фазу и определяет низкий количественный выход волокнистых силикатов из нее.

Асбестоподобные фторамфиболы наиболее часто получают в результате твердофазовых реакций. Впервые это было осуществлено В. Людке и К. Шейманом при нагревании до  $700\text{—}1100^\circ\text{C}$  смеси порошков исходных компонентов при атмосферном давлении.

В качестве исходных компонентов при твердофазовом синтезе могут быть использованы химические реактивы, минералы и горные породы различного состава [14].

Образование фторамфиболов при нагревании смеси оксидов и фторидов в закрытых реакционных системах происходит при активном участии газовой фазы. Этот процесс проходит многостадийно и включает: 1) гидролиз фторидов под действием паров воды; 2) разложение газообразующих добавок; 3) взаимодействие новообразованной газовой фазы с компонентами шихты; 4) образование фторамфибола на границе фаз.

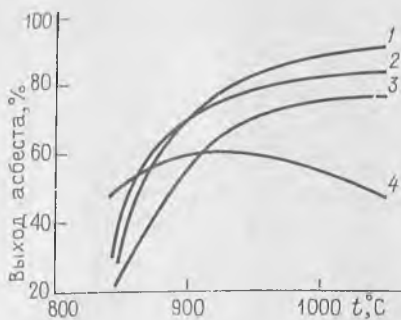
Экспериментальные данные указывают на большую роль газовой фазы при твердофазовом синтезе фторамфибола в открытых реакционных системах. Доля участия газовой фазы в процессе зависит от состава исходной шихты, температуры и времени синтеза. Особую роль она играет при образовании длиноволокнистых фторамфиболов на поверхности продуктов твердофазового взаимодействия. При изотермической выдержке исходной шихты с высоким содержанием фтора происходит интенсивный вынос компонентов в газовую фазу. Подбор температур в зоне реакции обеспечивает возможность длительного существования активной газовой фазы и роста длинных (до 30 мм) волокнистых кристаллов фторамфибола на поверхности основного спека.

Для ускорения твердофазовых реакций в исходные шихты вводят минерализаторы, например, легкоплавкие соединения натрия:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В присутствии минерализаторов расширяется температурная область кристаллизации фторамфиболов, значительно (на  $100\text{—}200^\circ\text{C}$ ) снижается температура начала образования кристаллов.

Минерализаторы добавляются к исходным шихтам фторамфиболов в различных количествах: до 50% массы исходной шихты. Изучение влияния концентрации плавней в шихте на морфологию кристаллов фторамфиболов показало [14], что волокна и иглы кристаллизуются при содержании минерализаторов 15—35%. Из шихт с низкой и высокой концентрацией плавней фторамфиболы образуются в виде призматических кристаллов.

Выход фторамфиболов существенно зависит от температуры и состава исходных фторидов. Например, наиболее полно процесс

Рис. 29. Зависимость выхода магниофторрихтерита от температуры в смесях с различными минерализаторами (содержание фтора 4—6 атомов/форм. ед., выдержка 36 ч): 1 — NaF + MgF<sub>2</sub>; 2 — NaF; 3 — MgF<sub>2</sub>; 4 — Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [14]



образования магниофторрихтерита  $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$  происходит в шихте, содержащей смесь NaF и MgF (рис. 29).

Влияние концентрации минерализаторов на морфологию синтетических амфиболов важно при получении фторасбестов. Для выращивания волокнистого магниофторрихтерита используется исходная шихта с добавкой 25% NaCl. Максимальный выход фторасбеста получен в течение 24 ч при температурах 1000—1050° С из шихты состава (в молях): 2,5NaF; 0,5MgF<sub>2</sub>; 5,5MgO; 8SiO<sub>2</sub>; 4NaCl [12]. Слиток состоит из коротковолокнистого амфибола (рис. 30) с длиной отдельных волокон 50—150 и толщиной 5—10 мкм. Сверху



Рис. 30. Внешний вид порошка магниофторрихтерита. Ув. 20. Фото В. Г. Яроцкого

слитка, полученного в герметичном тигле, образовалась корочка мономинерального асбеста толщиной до 1 мм. При повышении температуры синтеза до 1100° С начинают преобладать игольчатые и призматические кристаллы фторамфибола. Полученные плотнопеченные слитки асбеста достаточно просто разделяются при дроблении и промывке в воде. Высушенный фторасбест представляет собой белый легкий порошок, мягкий на ощупь.

Хлористый натрий в качестве плавня-минерализатора использовался при синтезе волокнистого фторкупферита  $Mg_7Si_8O_{22}F_2$ . Опыты проводились при температурах 800—1100° С в среде водорода при использовании железных герметичных тиглей [12]. Время выдержки при температуре синтеза 36 ч.

Наибольший выход фторасбеста (~80%) получен при добавках 15—25% NaCl и температуре синтеза 1000° С. Количество примесей увеличивается при проведении синтеза при более низкой и более высокой температурах. Основные примеси представлены энстатитом ( $\leq 15\%$ ), хондродитом ( $\leq 5\%$ ), тридимитом ( $\leq 1\%$ ). По результатам химического анализа синтезированный фторасбест практически не содержит в своей структуре ионов натрия.

Изучение фазового состава продуктов синтеза из шихты фторкупферита с добавкой хлористого натрия показало, что единичные кристаллы фторамфибола возникают при 800° С; основную массу продуктов синтеза при этой температуре составляет слоистый силикат — фторсметит. При температуре 900—950° С содержание фторкупферита увеличивается и появляются соизмеримые количества кристобалита, пироксенов и форстерита. Волокнистый силикат представлен кристаллами длиной свыше 10 мкм и толщиной 50—800 нм. В интервале температур 1000—1100° С синтезируется основная волокнистая фаза ( $\geq 70\%$ ), представленная фторкупферитом и клиноэнстатитом. В основной массе волокна фторасбеста имеют длину до 1 мм и толщину 0,2—0,5 мкм (рис. 31). На верхней и нижней частях синтезированного монолита, а также на крышке и стенках тигля образовывались своеобразные «щетки» из длинных волокон (до 3—5 мм), растущих по нормали к поверхности.

Необходимой предпосылкой для образования кристаллов фторамфибола в открытой реакционной системе, по мнению Л. Ф. Григорьевой и др. [14], является наличие расплава. При появлении жидкой фазы в реакционной смеси возникает большое число агрегатов твердых зерен, окруженных слоем расплава. Кристаллы фторамфибола растут на межфазной границе, пронизывая слой расплава в радиальных направлениях. При более высоких температурах кристаллы могут выходить за пределы слоя расплава минерализатора за счет развития процессов поверхностной диффузии и газотранспортных реакций.

В шихте без плавня-минерализатора кристаллические зародыши фторамфибола образуются при температуре около 900° С. Отсутствие развитой межфазной границы между расплавом и твердой фазой ограничивает число центров кристаллизации и способствует развитию

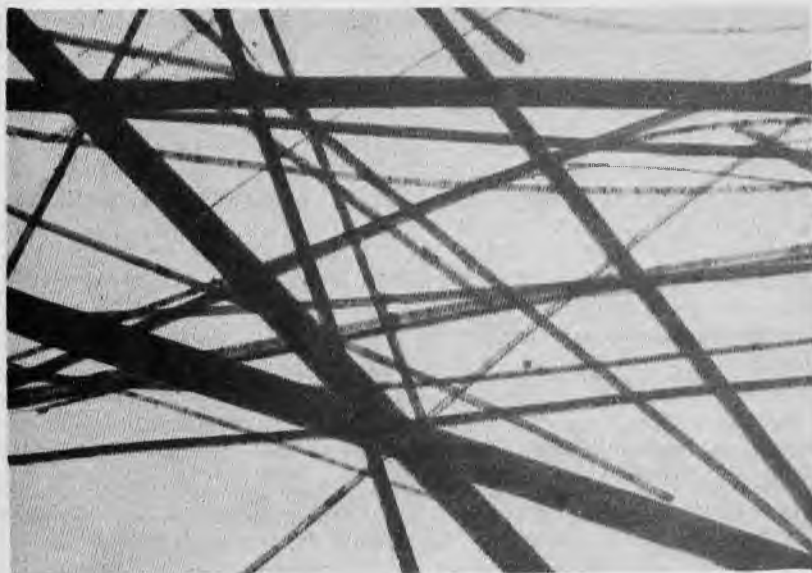


Рис. 31. Нитевидные кристаллы фторкупферита. Ув. 20.000. Фото И. П. Хаджи

призматических кристаллов. При этом процессы переноса вещества через жидкую и газовую фазу затруднены, что обуславливает меньшую длину кристаллов фторамфиболов, синтезированных из шихты без добавки плавней-минерализаторов.

При сопоставлении характера кристаллизации фторамфиболов различного химического состава отчетливо проявляется склонность щелочных фторамфиболов к преимущественному образованию волокнистых и игольчатых кристаллов, тогда как щелочноземельные разновидности (фтортремолит, Ва-Mg-фторамфибол) представлены обычно призматическими кристаллами.

Обобщение известных данных [14] о влиянии условий твердофазового синтеза на морфологию кристаллов-фторамфиболов показывает, что щелочные фторасбесты в массе кристаллизуются из составов, содержащих избыток фторсодержащих компонентов (в 2—3 раза больше стехиометрического содержания) и плавень-минерализатор (например, NaCl) в количестве 20—25%, в интервале температур 850—950° С при выдержке 1 сут. Для образования длиноволокнистых фторасбестов на поверхности основной массы асбеста необходим больший избыток фторсодержащих компонентов в шихте (рис. 32).

Оптимальная температура их кристаллизации на 50—100° С выше температуры синтеза основной массы асбеста.

Кристаллы магнезиофторрихтерита наибольшей длины образуются при 950—1050° С (рис. 33); для Ni- и Co-фторрихтеритов, магнезиофторарфведсонита и Na-Cr-Mg-фторамфибола оптимальной является



Рис. 32. Зависимость длины волокон магнезиофторрихтерита от содержания фтора в исходной шихте (температура синтеза 900—950° С, выдержка 30 ч) [14]

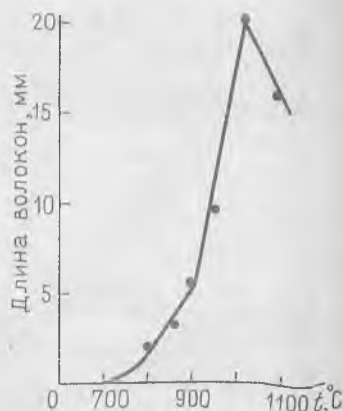


Рис. 33. Зависимость длины волокон магнезиофторрихтерита от температуры синтеза (содержание фтора 10 атомов/форм. ед.; выдержка 36 ч) [14]

температура 900—950° С. Возрастание температуры ведет к утолщению поверхностных кристаллов: при 800—900° С толщина 1—3 мкм, при 950—1000° С—5—20 мкм.

Существование градиента температуры по высоте реакционной зоны способствует росту кристаллов на поверхности основной массы шихты. По данным [14], оптимальная величина градиента составляет 5—10 С/см, причем «щетка» кристаллов образуется в зоне более высокой температуры.

Наблюдалась четкая взаимосвязь между длиной поверхностных кристаллов фторамфибола и продолжительностью изотермической выдержки при оптимальной температуре синтеза (рис. 34). Средняя

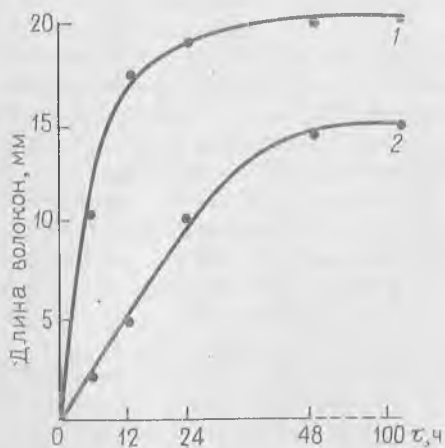


Рис. 34. Зависимость длины волокон магнезиофторрихтерита (1) и магнезиофторарфведсонита (2) от продолжительности выдержки при 1000° С (содержание фтора 10 атомов/форм. ед.) [14]

скорость роста кристаллов в основной массе не превышает 1 мкм/с, а у поверхностных волокон больше этой величины. Толщина поверхностных кристаллов изменяется с увеличением продолжительности выдержки: при экспозиции 6—12 ч толщина 1—5, при 48 ч—15—20 мкм [14].

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ СЛЮДЫ

По типу кристаллической структуры слюды относятся к слоистым алюмосиликатам, для которых характерно чередование двумерных сеток кремнекислородных тетраэдров с двумерными сетками алюмомагнелиевых октаэдров с образованием плоских слоев непрерывной протяженности. Типовую кристаллохимическую формулу слюд принято представлять в виде  $X_{1-2}Y_{2-3}Z_4O_{10}(OH, F)_2$ , где  $X$ —крупные одно- или двухзарядные катионы межслоевого пространства с ионным радиусом 0,15—0,16 нм;  $Y$ —катионы октаэдрической сетки с ионным радиусом 0,06—0,09 нм;  $Z$ —катионы тетраэдрической сетки с ионным радиусом 0,03—0,05 нм. Таким образом, изоморфное замещение может происходить в четырех кристаллографических позициях структуры слюды.

В синтетических слюдах возможность и полнота изоморфного замещения существенно зависят от метода синтеза [9]. Так, гидротермальный синтез позволяет получать не только гидроксил-аналоги природных слюд, но и слюды, не встречающиеся в природе, например, железистый тетракремниевый биотит, флогопиты с замещением магния никелем, а алюминия — галлием. Твердофазовым методом синтезированы фтормусковит, марганцевый, железистый, кобальтовый и никелевый фторфлогопиты и их твердые растворы с калиевым фторфлогопитом, а также борные аналоги никелевого и марганцевого фторфлогопитов. Ни один из перечисленных конечных членов изоморфнозамещенных слюд не может быть синтезирован из расплава из-за их диссоциации при температуре плавления с образованием соответствующих ортосиликатов. Методом реакции в твердой фазе синтезированы также слюды с замещениями в тетраэдрической сетке — борный, двойной железистый, галлиевый и германиевый фторфлогопиты [9].

При пирогеином синтезе степень изоморфизма и его пределы значительно ограничены по сравнению с методами гидротермального синтеза и твердофазового спекания. В результате изоморфного замещения в межслоевом пространстве пирогеином синтезом были получены семь новых составов синтетических слюд — натриевый, калиевый, рубидиевый, цезиевый, кальциевый, стронциевый и бариевый фторфлогопиты. Установлена возможность синтеза из расплава ряда тетракремниевых слюд: калиевой, рубидиевой, цезиевой, литийсодержащих слюд, которые по структуре и свойствам являются аналогами тениолитов [9]. Магний изоморфно не замещается цинком, кадмием и медью. Установлено частичное замещение магния марганцем до 0,75, железом — 1,10, кобальтом — 0,40 и никелем — 0,78 молей на

формульную единицу. Марганец и кобальт в бариевом фторфлогопите замещают магний полностью, железо — на 2,10, а никель и литий — на 0,75 и 1,0 молей на формульную единицу соответственно. В синтетическом тениолите магний может быть замещен марганцем до 1,0 моля на формульную единицу, железом — до 0,53, кобальтом — до 0,60, никелем — до 0,22 молей [9]. Пределы изоморфного замещения снижаются вследствие того, что в тениолите, в отличие от флогопита, один из трех катионов магния замещен литием.

В тетраэдрической сетке калиевого фторфлогопита возможно замещение кремния на четырехзарядный титан до 0,5 моля на формульную единицу с образованием белой титаносодержащей слюды (в отличие от синих слюд, в которых трехзарядный титан частично замещает магний). Алюминий в тетраэдрах может быть полностью замещен на бор, галлий, железо и кремний. В бариевом фторфлогопите при замещении алюминия бором слюдообразование не происходит [9].

По морфологии синтетические слюды не отличаются от природных и обладают всеми свойственными им морфологическими особенностями: гибкостью, упругостью, весьма совершенной спайностью по (001). Слюды с изоморфным замещением в октаэдрической сетке окрашены в цвет, характерный для замещающих магний катионов. Так, цвет марганецсодержащих слюд — желтый до черного, кобальтсодержащих — розовый до лилового и т. п. Бариевые, калиевые и литиевые (тениолиты) синтетические слюды по морфологии отличаются друг от друга незначительно.

Синтетические фторслюды обладают уникальными свойствами, детально описанными в работах [9, 12, 20]. Наиболее ценным свойством является высокая нагревостойкость материала при сохранении высоких диэлектрических характеристик. Нагревостойкость зависит от состава слюды и уменьшается от бариевых слюд к калиевым и литиевым (тениолитам). Из синтетических пирогенных силикатов калиевый фторфлогопит нашел широкое применение.

Выращивание монокристаллов фторслюд является сложным и трудноуправляемым из-за ряда особенностей роста, свойств кристаллов и силикатного расплава. Кристаллохимическую основу дефектного роста составляет исключительная способность структуры фторслюды к трансформации («выживаемость» структуры) в различных условиях кристаллизации. К неблагоприятным факторам пирогенного синтеза относятся: разложение кристаллов фторслюды при высоких температурах, летучесть, расщепление и высокая вязкость силикатного расплава. Вязкость расплава фторфлогопита при температуре кристаллизации составляет более  $1,0 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ; отметим для сравнения, что условием получения качественных кристаллов из раствора в расплаве является вязкость, не превышающая  $0,01—0,05 \text{ Па} \cdot \text{с}$ . К причинам, имеющим ростовой характер и приводящим к появлению дефектных кристаллов, следует отнести сильную анизотропию скоростей и механизм роста разных граней фторслюды.

Выращивание кристаллов фторслюд производят различными методами пирогенного синтеза, но если бариевые и литиевые слюды

предпочтительно выращивают раствор-расплавным методом, то калиевый фторфлогопит синтезируют обычно по расплавной технологии. Следует отметить, что калиевый фторфлогопит имеет самую сложную структуру, но его производство освоено в промышленном масштабе.

Кристаллизация фторфлогопита из газовой фазы изучалась И. Н. Аникиным, А. П. Поротиковым, Н. Даймоном и другими исследователями. Слюда кристаллизуется из паров расплава в более холодных частях тигля с образованием розетковидных друз из тонких пластинок гексагональной формы размером до 1—5 см<sup>2</sup>. Пластинки обычно деформированы, имеют явно выраженное дислокационное строение. Температурный интервал кристаллизации из газовой фазы 1280—1320° С. Пары фторсиликатного расплава электропроводны и, по-видимому, перенос вещества происходит в виде комплексных ионов-фторидов и оксифторидов, как это было установлено при выращивании фторсиликатов из газовой фазы [39]. Использование затравочных кристаллов при кристаллизации из газовой фазы оказалось невозможным из-за разложения затравок при высоких температурах.

Наилучшие результаты при синтезе литиевых фторслюд получены при использовании расплавов фторидов лития и натрия. Из раствора в расплаве этих фторидов Г. А. Шмелев спонтанной кристаллизацией вырастил ограниченные и чистые кристаллы тениолита размером до 3 см и толщиной до 5 мм при скорости охлаждения 5—20° С/ч. При использовании фторида лития качество кристаллов улучшается с увеличением содержания флюса до 1:1. С дальнейшим увеличением до 1:3 слюдообразование резко ухудшается и прекращается при соотношении 1:5. Из раствора в расплаве фторида натрия возможно получение слюды из шихтовых смесей вплоть до соотношения 2:1. Дальнейшее увеличение концентрации фторида натрия приводит к затвердеванию жидкой фазы в виде стекловидного продукта.

В качестве плавней-растворителей для синтеза литиевых слюд могут быть использованы двойные эвтектические смеси фторидов, например,  $MgF_2 + LiF$ ,  $MgF_2 + NaF$ ,  $LiF + CaF_2$ ,  $LiF + BaF_2$ ,  $MgF_2 + CaF_2$ . Шихтовые смеси с соотношением слюды и флюса от 1:1 до 1:8 плавятся при температуре на 150—200° С ниже, чем шихта стехиометрического состава. При введении фторидов-растворителей начальная температура кристаллизации тениолита снижается с 1180 до 960° С, уменьшаясь затем по мере увеличения содержания флюса в шихтовой смеси. Температурный интервал кристаллизации слюд расширяется с 40 до 150—200° С и более, при этом конечная температура кристаллизации снижается до 800° С. Применение плавней способствует вхождению катионов растворителя (Na, Ba, Ca) в слюду. Хотя их концентрация в растворе-расплаве велика и позволяет полностью заменить калий или магний на литий в кристаллизующемся тениолите, содержание этих элементов в слюде не превышает 1—3% (Ba—5%), что указывает на ограниченный изоморфизм в данных условиях синтеза. Экспериментальным путем Г. А. Шмелев установил,

что для получения дифференцированных и ограненных кристаллов тениолита благоприятны смеси слюдяной шихты и плавня в следующих пропорциях: для  $\text{LiF}$  3:1—1:1; для  $\text{NaF}$  и  $\text{MgF}_2 + \text{NaF}$  при 3:1 до 2:1; для  $\text{LiF} + \text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF} + \text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2 + \text{CaF}_2$  1:1—1:3; для  $\text{MgF}_2 + \text{LiF}$  1:1—1:8. При разбавлении до указанных пределов общее количество кристаллов уменьшается, доля ограненных возрастает. Отношение габитусных размеров (толщина к длине) кристаллов слюд, синтезированных из раствора в расплаве, составляет около 1:10, для отдельных кристаллов до 1:1.

Первые опыты по синтезу фторфлогопита из раствора-расплава рассмотрены в работах Д. П. Григорьева, который в качестве минерализаторов использовал фтористые, хлористые и вольфрамовокислые соединения. Монокристаллы фторфлогопита были получены И. Н. Аникиным и Р. А. Ишбулатовым при температурах ниже  $1300^\circ \text{C}$  из раствора слюдяной шихты в расплаве эвтектических смесей фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Наиболее перспективной является система  $\text{MgF}_2 + \text{CaF}_2$ ; кальций в кристаллы входит в незначительной степени. При более высокой температуре и применении в качестве флюса фторида магния возможно выращивание кристаллов. Проведение кристаллизации на затравку из раствора-расплава затруднено частичным разложением затравки.

Представляет интерес использование раствор-расплавной методики при получении фторфлогопита из природных слюд мусковита и флогопита. Кристаллы с размером монообласти более  $1 \text{ см}^2$  были получены В. П. Голенко и С. И. Матвеевым из составов (в %): 1) мусковит 67, фторид магния 33; 2) мусковит 50, фторид калия 26, фторид магния 24; 3) флогопит 70, фторид калия 16, фторид магния 14. Получить фторслюду из мусковита во флюсах, не содержащих магния, не удалось вследствие неустойчивости структуры фтормусковита. Присутствие магния в растворе стимулировало кристаллизацию фторфлогопита [12].

Техническая трудность получения бариевых слюд состоит в том, что температура плавления слюды состава  $\text{BaMg}_3 [\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10}] \text{F}_2$  составляет  $1485 \pm 5^\circ \text{C}$ . Это усложняет подбор материала тигля и нагревателей и контроль за кристаллизацией. Поэтому представляет интерес исследование кристаллизации бариевых слюд из раствора в расплаве низкотемпературных плавней. Наибольшей растворяющей способностью обладают расплавы эвтектических смесей:  $\text{MgF}_2 + \text{CaF}_2$ ,  $\text{KF} + \text{BaF}_2$ ,  $\text{KF} + \text{Al}_2 \text{F}_3$  [12]; в них при  $1400^\circ \text{C}$  растворяется около 70% слюды. На основе данных по растворимости были выбраны составы шихт для получения кристаллов слюды в режиме медленного охлаждения ( $2-3^\circ \text{C/ч}$ ) тиглей с расплавом от температуры  $1400$  для  $1100^\circ \text{C}$ . Особенность строения всех полученных слитков — наличие в них толстого придонного слоя, состоящего из мелких кристаллов слюды. Слюда является первой твердой фазой выделяющейся в системах с растворителем при снижении температуры. Вследствие разницы плотностей бариевой слюды и расплава растворителя

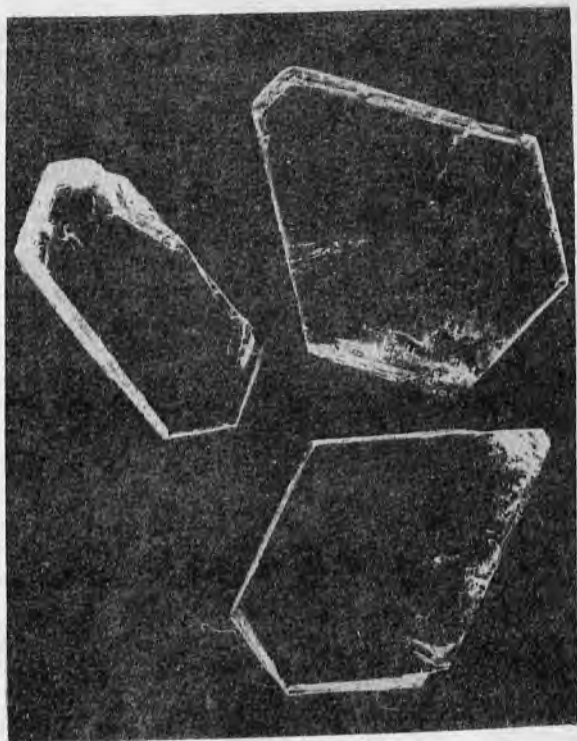


Рис. 35. Ограниченные кристаллы бариевой фторслюды. Нат. вел. Фото В. П. Голенко

кристаллы слюды опускаются на дно тигля, где их рост прекращается из-за недостатка ростового материала. Мелкокристаллические образования слюды наблюдаются и на боковой поверхности слитков в виде тонких пластин с четко выраженным геометрическим отбором, в результате которого образуется несколько относительно крупных кристаллов. Лучшие кристаллы встречаются в центральной части слитка в виде единичных ограниченных пластин (рис. 35).

Расплавные методы получения кристаллов фторслюды детально изучены и используются при промышленном синтезе слюды [12]. Они включают две большие группы способов: без применения затравки и кристаллизацию на затравку.

Общей чертой для способов синтеза фторслюды без затравки является охлаждение расплава до полной его кристаллизации. Размер выращенных кристаллов зависит от скорости охлаждения; так, при охлаждении со скоростью  $1-2^{\circ}\text{C}/\text{сут}$ , можно получить пластины фторфлогопита, соизмеримые с размерами тигля (рис. 36). При быстром охлаждении, например, при изготовлении литых изделий из тетракремневой фторслюды, образуется мелкозернистая слюдяная



Рис. 36. Поликристаллический слиток фторфлогопита, полученный методом спонтанной кристаллизации. Ув. 1/2. Фото С. И. Матвева

структура. Способу кристаллизации фторфлогопита при медленном охлаждении всего расплава присущ ряд существенных недостатков, которые обуславливают спонтанность процесса и, как следствие, низкую воспроизводимость результатов:

- 1) большое и нерегулируемое количество центров кристаллизации;
- 2) вогнутый фронт кристаллизации, определяющий направление роста с периферии расплава к его центру;
- 3) вынужденный характер кристаллизации из-за несоответствия скорости отвода тепла условиям роста монокристаллов.

Наличие условий направленного роста кристаллов из ограниченного числа центров кристаллизации при выпуклой изотермической поверхности и отводе тепла, обеспечивающем рост монокристаллов с постоянной скоростью, позволяет повысить управляемость процессом, увеличить размеры кристаллов. Направленная кристаллизация может осуществляться с помощью устройств для локального и направленного отвода тепла — холодильников. Расчеты показывают, что на

начальной стадии зарождения и роста кристаллов необходимо управлять очень малыми количествами теплоты [12].

Метод вертикальной зонной плавки позволил получить длинномерные кристаллы фторфлогопита без использования затравки. Применялась оригинальная электропечь с защитной водородной средой, через вертикальную шахту которой протягивался молибденовый трубчатый контейнер. Выступающие из электропечи через водоохлаждаемые резиновые уплотнения концы контейнера жестко фиксировались металлической рамкой, которая в свою очередь была прикреплена к механическому подъемнику. Контейнер набивался шихтой фторфлогопита и протягивался через высокотемпературную зону (1400—1450° С) снизу вверх с постоянной скоростью. В качестве шихты использовались: смесь хлоридов, расплавленная шихта, некондиционные кристаллы слюды. Температура измерялась термопарами типа ВАР 5/20 и поддерживалась регуляторами ВРТ-3.

Кристаллы фторфлогопита обладают сильной анизотропией скоростей роста по разным направлениям. При спонтанном зарождении слоистых кристаллов слюды в трубчатом контейнере быстрее растут кристаллы, ориентированные плоскостью спайности в направлении градиента температуры. Отмечено, что зона геометрического отбора зародышей кристаллов составляет по высоте 7—10 диаметров тигля. При протягивании происходит одновременное плавление шихты и кристаллизация расплава. Растущий сверху кристалл экранирует расплав и не допускает улетучивания компонентов, что повышает однородность расплава. В зависимости от дисперсности шихты заполнение контейнера составляет 60—95% от объема. При кристаллизации в контейнере, частично заполненном расплавом (в зоне расплава), вырастает кристалл, занимающий лишь часть пространства над расплавом. Поэтому газы из расплава выделяются в пустоты между кристаллами и не захватываются последними в виде газовых пузырей. Самые высокие качество имеют кристаллы, полученные с максимальным заполнением тигля посредством некондиционных пластин слюды. Оптимальная скорость протяжки составляет около 1 мм/ч, при более высокой скорости увеличивается количество газовых включений.

Длинномерные кристаллы фторфлогопита образуются в виде кристалла — книжки, хорошо расщепляемого по плоскостям спайности. Впервые получены кристаллы длиной до 50 см. Слюда, выращенная с применением шихты некондиционных кристаллов, обладает большей трещиноватостью, что связано, по-видимому, с дефицитом фтора в ее составе. Основные физические характеристики кристаллов фторфлогопита, выращенных зонной плавкой, соответствуют свойствам слюды, полученной при спонтанной кристаллизации.

При выращивании фторслюды на затравочные кристаллы используют монокристаллы, полученные методом спонтанной кристаллизации. В результате многочисленных экспериментов было определено [12], что наиболее приемлемым является метод Бриджмена — Стюарта, при скорости опускания тигля 0,5—1 мм/ч и мене

Например, Х. Пеньди и другие вырастили на затравках пластины фторфлогопита размером более  $100 \times 100 \times 10$  мм при скоростях роста  $(3-10) \cdot 10^{-5}$  мм/с при максимальной температуре  $1500^\circ \text{C}$ . На качество выращенных кристаллов влияют: состав и методы подготовки шихты, материал тигля, форма фронта кристаллизации, характер температурного поля в кристаллизаторе и другие факторы. При кристаллизации слюды разными исследователями в качестве материала тигля применялись: платина, графит, различная керамика. Лучшим материалом показала себя платина. Но, учитывая перспективу использования метода кристаллизации слюды на затравку в промышленном масштабе, применение платины было признано нерациональным. Был испытан и показал хорошие результаты в качестве материала тигля молибден.

Процесс кристаллизации слюды на затравке из расплава эффективен только в случае получения качественных кристаллов во всем объеме закристаллизованного слитка. В связи с этим к составу шихты предъявляются более жесткие требования, чем при спонтанном способе. В качестве исходной шихты применяли смеси, приготовленные из природных компонентов (калиевый полевой шпат, периклаз, кварцевый песок) и химических реактивов. Кристаллы слюды, полученные на шихтах из природных компонентов и химических реактивов, — мутные, содержат большое количество примесей. Из-за дефектов роста кристаллы слюды плохо расщепляются на отдельные пластинки, нередко наблюдается ячеистый рост. Кристаллы в процессе роста захватывают большое количество включений, становятся хрупкими, теряют прозрачность.

Наиболее совершенные кристаллы слюды получены в случае применения шихты из мелкокристаллической слюды. Кристаллы слюды прозрачны и легко расщепляются по спайности (рис. 37). Качественные кристаллы в экспериментах получены из гомогенного расплава стехиометрического состава, с целью создания которого проводили предварительное сплавление по форме тигля. Шихта плавилась при  $1400-1410$ , затем охлаждалась до  $1200^\circ \text{C}$ , при этом тигель опускался в печи с температурным градиентом  $(10-20^\circ \text{C}/\text{см})$  со скоростью  $4-3$  мм/ч; затем тигель возвращался в горячую зону таким образом, чтобы оставить в нижней части образовавшиеся кристаллы слюды как затравочные, и проводили опускание с меньшей скоростью (2 мм/ч). Образовавшиеся кристаллы слюды имели определенную направленность вдоль оси тигля и заполняли весь его объем. Основная масса примесей оттеснялась в верхнюю часть слитка. Чистую часть слитка помещали в кристаллизационный тигель с затравкой и проводили кристаллизацию методом Бриджмена — Стокбаргера.

Установлены следующие температурные условия для выращивания качественных кристаллов фторфлогопита [12]:

- а) отсутствие радиальных градиентов в расплаве;
- б) равномерное возрастание температуры расплава по направлению вверх от затравки с градиентом  $10-20^\circ \text{C}/\text{см}$ .

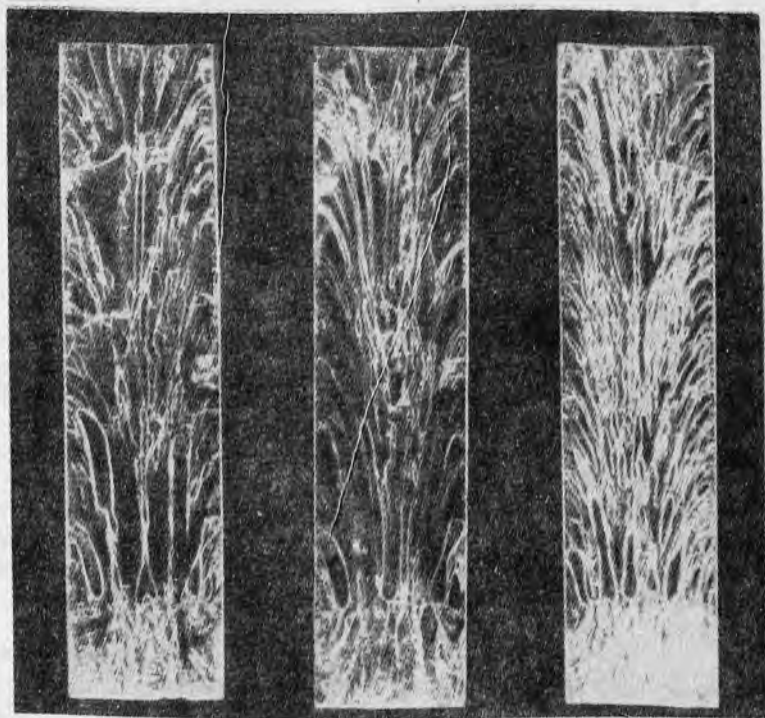


Рис. 37. Пластины фторфлогопита, выращенные методом Стокбаргера. Ув. 1/2.  
Фото В. А. Ладыгина

Устойчивый нарост фторфлогопита на затравку наблюдается при перегреве расплава до  $1500^{\circ}\text{C}$ , при больших температурах состав расплава изменяется настолько, что рост кристалла прекращается. С увеличением перегрева в расплаве несколько уменьшается количество фтора и (как следствие) возрастает доля остальных компонентов. Изменения состава расплава вместе с температурными условиями позволяют ионам магния частично занимать позиции в межслоевом промежутке, что приводит к нарушению структуры слюды. В октаэдрах кристаллической решетки несколько увеличивается количество ионов алюминия. Эти изменения характерны для водородной атмосферы при температурах расплава до  $1470^{\circ}\text{C}$ . В атмосфере аргона перегрев до  $1500^{\circ}\text{C}$  не сказывается на составе кристаллов фторфлогопита. Следовательно, верхняя граница температуры расплава при выращивании фторфлогопита методом Стокбаргера лежит в пределах  $1450^{\circ}\text{C}$  для восстановительной атмосферы в кристаллизаторе и  $1500^{\circ}\text{C}$  — для инертной атмосферы.

Промышленная технология синтеза фторфлогопита основана на методе спонтанной кристаллизации расплава шихты стехиометричес-

кого состава [12]. Синтез производят в электропечах сопротивления с защитной газовой средой. Применение стальных тиглей для расплава позволяет проводить кристаллизацию больших масс фторслюды. Фторфлогопит образуется в виде поликристаллических слитков, образованных кристаллами различного размера\*. В процессе разделки слитков извлекаются монокристалльные участки, которые расщепляют для получения кондиционных пластин слюды.

## СИЛИКАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Редкоземельные элементы (*TR*) включают иттрий и группу лантаноидов (*Zn*) из пятнадцати химически сходных элементов. Совместное нахождение *TR*-элементов в природе обусловлено близкими химическими свойствами редких земель. Из 200 редкоземельных минералов наиболее распространены силикаты (более 20 минералов), в которых *TR*-элементы являются основными составляющими (табл. 24). По классификации Е. И. Семенова выделяются собственно редкоземельные минералы с упорядоченным распределением *TR* и элементов, которые они обычно замещают (*Ca*, *Sr*, *Zr*). В качестве редкоземельных разновидностей могут выделяться силикаты с 5—10%  $TR_2O_3$  и неупорядоченными структурами, например: *TR*-торит, *TR*-циркон, *TR*-гранат.

Таблица 24

### Структурные типы силикатов РЗЭ [17]

Структурный тип	Формула	РЗЭ	РЗЭ, для которого расшифрована структура
<b>А. Островные силикаты</b>			
<i>1. Ортосиликаты</i>			
Апатит-бри-толит	$Ln_2 [SiO_4] O$	La—Tb	Gd
	$Ln_2 [SiO_4] O$	Dy—Lu, Y	Yb, Y
	$Ln_{0,33} [SiO_4]_6 O_2$	La—Lu	La
	$LiLn_9 [SiO_4]_6 O_2$	La—Lu	—
	$NaLn_9 [SiO_4]_6 O_2$	La—Lu	—
	$KLn_9 [SiO_4]_6 O_2$	La—Lu	Nd
	$M_2Ln_8 [SiO_4]_6 O_2$	La—Lu	—
	$(M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd)$		
	$M_4Ln_6 [SiO_4]_6 X_2$	La—Lu	—
	$(M = Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Cd;$		
	$X = F, Cl, OH)$		
	$LiLnSiO_4$	La—Lu	—
	$LiYSiO_4$	Y	Y
$NaLnSiO_4$	Ce—Nd	Nd	
$4 \{NaLnSiO_4\} \cdot NaX$	Nd—Ho, Y	Sm, Y	
$(X = OH, F)$			
$NaLnSiO_4$	Er—Lu, Y	Y	

Структурный тип	Формула	PЗЭ	PЗЭ, для которого расшифрована структура
Стиллуэлит Гадолинит	$\text{Na}_2\text{Ln}(\text{SiO}_4)_4(\text{OH})$	La, Pr	La
	$\text{Na}_2\text{Ce}_2\text{TiO}_2[\text{SiO}_4](\text{CO}_3)_2$	Ce	Ce
	$\text{Ln}_3(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}$	Yb	Yb
	$\text{LnBO}[\text{SiO}]$	Ce	Ce
	$\text{Ln}_2\text{FeBe}_2[\text{SiO}_4]\text{O}_2$	Y	Y
Ортит	II. Смешанные орто- и диортосиликаты		
	$(\text{Ca}, \text{Ln})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7])(\text{O}, \text{OH})$	La—Sm	Ce
Ринкит Перрьерит- чевкинит	III. Диортосиликаты		
	$A = \text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	La—Eu	Sm
	$F = \text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Gd—Ho, Y	Gd
	$D = \text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Ho, Er, Y	Y
	$C = \text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Tm—Lu	Yb
	$G = \text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	La—Eu	Nd
	$\text{Na}_3\text{LnSi}_2\text{O}_7$	Er—Lu, Y, Sc	Y, Sc
	$\text{K}_3\text{LnSi}_2\text{O}_7$	Eu	Eu
	$\text{Na}(\text{Ca}, \text{Ln})_2(\text{Ti}, \text{Ln})\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}$	Ce	Ce
	$\text{M}_2\text{Ln}_4(\text{TiO}_2)_3[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}_2$ ( $M = \text{Mg}, \text{Co}$ )	La—Nd	La, Nd
Таленит	IV. Триортосиликаты (в том числе смешанные)		
	$\text{K}_3\text{Ln}[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$	Y	Y
	$\text{Ln}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$	Y	Y
Кайнозит	$\text{Ln}_4[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{SiO}_4]$	Eu—Er	Ho
	V. Кольцевые силикаты		
Нордит	$\text{CaLn}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{Co}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Y	Y
	$\text{Na}_5\text{LnSi}_4\text{O}_{12}$	Sm—Lu, Y, Sc	Lu, Y
Кейзит	Б. Силикаты с бесконечными кремний-кислородными радикалами		
	$\text{K}_2\text{LnSi}_6\text{O}_{15}$	$\text{Ce}^{4+}$	$\text{Ce}^{4+}$
	$\text{NaLnSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Nd	Nd
	$\text{K}_3\text{LnSi}_6\text{O}_{15}$	Nd	Nd
	$\text{NaLnSi}_6\text{O}_{14}$	Pr, Nd	Pr, Nd
Кейзит	$\text{Na}_3\text{LnSi}_6\text{O}_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ce	Ce
	$\text{Ln}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Na}_2(\text{Na}, \text{Mn})\text{M}^{2+}\text{Si}_8\text{O}_{17}$	—	—
Кейзит	В. Прочие силикаты, содержащие PЗЭ		
	—	Y	—

Природные TR-силикаты часто находятся в метамиктном состоянии и редко образуют совершенные монокристаллы, в связи с чем их свойства изучены недостаточно.

Физические свойства природных редкоземельных силикатов [8]

Свойства	Стиллуэлит*	Гадолинит	Талешит	Иттриалит	Роуландит	Перрьериг	Чевкинит	Ричкиг
Спайность	Отсутствует	(100)	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	(h0l)	(001)	(100)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,58—4,70	3,42—4,77	3,6—4,4	4,02—4,57	4,39—4,56	4,2—4,5	4,4—4,9	3,30—3,46
Твердость по шкале Мооса	5,5—6,5	6,5—7	6—6,5	5—6,5	5—5,5	5,5—6	5—6	5
Микротвердость, ГПа	7,10—8,08	9,02	—	7,80	6,02	—	7,45	4,90—5,58
Показатели преломления	$n_c = 1,780$ 1,787	1,83—1,78	1,753	1,754	$n = 1,726$	2,02—2,06	1,92—2,05	1,673
$n_g$	$n_o = 1,760$	1,80—1,76	1,721	1,749	1,704	1,90—1,95	1,90—2,01	1,658
$n_p$	1,778	—	1,747	—	—	2,01—2,04	1,92—2,00	1,667
$n_m$	—	4,65—5,24 (при 100° С)	4,15—4,35	—	—	—	—	—
Относительная диэлектрическая проницаемость	—	—	—	—	—	—	—	—
Температура плавления (разложения), °С	~1000	1410	1775	>1570	~900	>1000	1350	1200—1400

\* Кристаллы стиллуэлита обладают сильными пьезоэлектрическими свойствами.

Среди природных редкоземельных силикатов выделена группа высокотемпературных минералов (табл. 25), которые могут быть получены методами пирогенного синтеза. Например, сухим путем Х. Ньюманн и другие синтезировали стиллуэлит  $CeB [SiO_4]O$  и его искусственные аналоги  $LaBSiO_5$ ,  $PrBSiO_5$ ,  $NdBSiO_5$ .

Известны искусственные редкоземельные силикаты, присутствующие в металлургических шлаках, например, цертосил и др. [16].

В последнее время получено значительное количество синтетических редкоземельных силикатов, находящихся применение в различных областях науки и техники. Силикаты иттрия и гадолиния, активированные церием, тербием, тулием, европием, могут служить основой для люминофоров, обладающих высокой интенсивностью излучения, повышенной стойкостью к электронному пучку. Кристаллы и стекла на основе силикатов иттрия, лантана и скандия перспективны для использования в качестве оптических матриц. Кристаллы щелочных *TR*-силикатов обладают свойствами твердых электролитов.

Искусственные монокристаллы сложных *TR*-оксидов (гранатиты) со структурой граната широко используются в квантовой электронике, опто- и акустоэлектронике.

Кристаллы редкоземельных силикатов получают различными способами пирогенного синтеза (табл. 26, 27). Выбор метода зависит от свойств силиката и цели опытов. Например, раствор-расплавный метод (см. табл. 27) позволяет получать монокристаллы, имеющие инкогруэнтный характер плавления. Использование флюсов-растворителей позволяет значительно снизить температуру кристаллизации.

Таблица 26

Условия синтеза силикатов РЗЭ методом твердофазовых реакций [17]

Формула	РЗЭ	Температура синтеза, °С
$Ln_{4/3} [SiO_4]_3O$	La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y	1600—2100
$Ln_2 [SiO_4]O$	Na, Nd	1600—1700
$Ln_2Si_2O_7$	La—Sm, Gd—Lu, Y	1700—1800
$LiLnSiO_4$	La—Lu	1050
$NaLnSiO_4$	La—Lu	1050
$SrLn_4 [SiO_4]_3O$	Nd	1400—2000
$Ca_3Ln_2 [SiO_4]_2 [PO_4]F$	La, Nd	1350—1400
$CdLn_4 [SiO_4]_3O$	La	800—1300
$M_2Ln_8 [SiO_4]_6O_2$	La—Lu, Y	—
( $M = Ba, Sr, Ca, Pb, Mg, Mn$ )		
$FeLn_2Be_2Si_2O_{10}$	Y	1250

## Условия синтеза силикатов РЗЭ из высокотемпературных растворов [17]

Формула	РЗЭ	Температура синтеза, °С	Растворитель
$\text{Ln}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$	Dy, Tb, Gd Er	1700 900—1500	$\text{PbF}_2$ , $\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{PbF}_2 + \text{PbO}$
	La, Gd—Er	—	$\text{PbF}_2 + \text{MoO}_3 +$ $+ \text{PbO}$ $\text{CaF}_2$
$\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Y	—	$\text{PbO} + \text{PbF}_2$
	Er Y	1270 1200—1400	KF
$\text{CaLn}_4[\text{SiO}_4]_3\text{O}$	La, Nd, Sm, Gd—Yb	1350	KF
$\text{NaLn}_5[\text{Si}_9\text{O}_{26}]$	La	750—1150	$\text{Na}_2\text{WO}_4$
$\text{Na}_2\text{Ln}_8[\text{SiO}_4]_6\text{F}_2$	La—Sm, Gd	—	NaF $\text{Na}_2\text{WO}_4$
$\text{MLn}_2\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ M(Cu, Zn, Co, Ni) $\text{Na}_5\text{LnSiO}_{12}$	Yb, Y	750—1280	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$
	Y, Sm	—	—

При выборе растворителя необходимо руководствоваться основными требованиями, заключающимися в соблюдении интервала между температурами кипения и плавления растворителя (порядка 300—500° С), существовании значительной разницы в величинах ионных радиусов растворителя и растворяемого вещества, определяющей отсутствие твердого раствора между ними. Необходимо, чтобы растворитель существенно снижал температуру кристаллизации смеси и легко отделялся от образующихся кристаллов. При этих условиях, в качестве растворителя применялись: фторид калия и фторид или хлорид соответствующего редкоземельного элемента,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  или  $(\text{PbO} + \text{PbF}_2)$  [17].

Большое влияние на качество кристаллов оказывает скорость кристаллизации. При небольшой скорости устойчивого роста уменьшается вероятность дефектного роста: кристаллы вырастают более совершенными по структуре, с меньшим количеством включений.

Монокристаллы ряда силикатов La, Sm, Yb, Y и Sc типа оксиорто- $\text{TR}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ , орто- $\text{TR}_4[\text{SiO}_4]_3$  и диорто- $\text{TR}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  впервые были получены Н. А. Тороповым и др. Монокристаллы ортосиликата в твердом состоянии распадались на смесь оксиорто- и ортосиликатов.

Для приготовления соответствующих соединений применяли метод соосаждения. Оксид лантана переводили в азотнокислую соль; для получения кремнезема использовался раствор кремнеэтилового эфира  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ , который при нагревании гидролизировался и превращался в  $\text{SiO}_2$ . Азотнокислый и коллоидный растворы смешивали в определенных соотношениях; к раствору добавлялся  $\text{NH}_4\text{OH}$  до полного

осаждения лантана в виде гидроксида, после чего смесь довели до студнеобразной массы. Эта масса затем высушивалась при 120—140 и прокаливалась при 1000° С в течение 8—10 ч с образованием силиката. Такой способ приготовления материала позволял осуществлять более интенсивное перемешивание компонентов, повышая их реакционную способность и снижая температуру обжига.

Оптимальное массовое соотношение силиката и фторида калия составляло 1:8. Синтез осуществлялся в герметично закрытых платиновых тиглях в платинородиевой печи (20% Rh). В качестве наружного обогрева использовалась нихромовая проволока. Температура в печи измерялась Pt—Pt/Rh термопарой и снижалась автоматически со скоростью 1,5—2,5° С/ч.

В процессе кристаллизации исходная шихта нагревалась до 1300—1320° С в течение 8 ч; при этой температуре расплав выдерживался 4—6 ч, затем медленно охлаждался от 1320 до 850° С. Продолжительность опыта составляла 300 ч. В результате на дне тигля образовывались монокристаллы, которые отмывались от KF горячей водой. Из 30 г исходной шихты получены монокристаллы размером до 10 мм. Таким образом, были выращены монокристаллы оксиортосиликатов La, Sm, Nd, Eu, Gd, Y, Yb, диортосиликатов Yb и Y, а также силикаты Ln, Eu, Yb, легированные примесями Pr, Nd, Gd, Eu, Cr.

При кристаллизации из раствора в расплаве KF преимущественно растут монокристаллы с апатитоподобной структурой— $TR_{4/3}O [SiO_4]_3$ ; кристаллы  $Nd_{4/3}O [SiO_4]_3$ , являются одноосными, оптически отрицательными.

Н. А. Тороповым и другими также синтезированы оксиортосиликаты La и Eu с добавками и получены силикаты Y с 1 и 3%  $Cr_4O_3$ .

Из группы диортосиликатов получены соединения  $Yb_2Si_2O_7$  и  $Y_2Si_2O_7$ . По данным микроскопического анализа,  $Yb_2Si_2O_7$  является соединением двусосным, оптически положительным и относится к моноклининой сингонии. Показатели преломления имеют следующие значения:  $n_g=1,768$ ,  $n_p=1,735$ , двупреломление  $n_g-n_p=0,033$ . По данным гониометрических измерений, кристаллы  $Y_2Si_2O_7$ , характеризуются моноклининой сингонией.

В определенных условиях получен диортосиликат калия и европия  $K_3Eu [Si_2O_7]$ , кристаллы которого имеют форму равноосных пластинок с показателями преломления  $n_o=1,713$ ,  $n_e=1,709$ ; плотность 3,41 г/см<sup>3</sup>, кристаллы относятся к гексагональной сингонии.

При использовании в качестве растворителя  $Bi_2O_3$  получен  $Sm_2Si_2O_7$  как один из представителей низкотемпературной формы диортосиликатов с крупными катионами (La—Eu). Кристаллооптический анализ указал на принадлежность  $Sm_2Si_2O_7$  к тетрагональной сингонии, в то время как его высокотемпературная форма относится к ромбической сингонии.

Из смеси в расплаве  $PbO+PbF_2$ . Н. А. Тороповым и другими выращены монокристаллы оксиортосиликата эрбия  $Er_2SiO_5$ . Син-

тезировали в печи с двумя нагревателями (платинородиевым и никромовым). Шихта помещалась в закрытый платиновый тигель и нагревалась до  $1500^{\circ}\text{C}$ . Снижение температуры осуществлялось со скоростью  $2\text{--}4^{\circ}\text{C/ч}$  до  $900^{\circ}\text{C}$ . На дне и стенках тигля вырастали монокристаллы розового цвета, имеющие вид вытянутых пластин, размером  $5 \times 3 \times 2$  мм. По данным гониометрии кристаллы относятся к моноклинной сингонии.

С использованием растворителя  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  выращен силикат гадолиния  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , изоструктурный подгруппе диортосиликатов  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Для выращивания монокристаллов силиката гадолиния в качестве исходных материалов использовались поликристаллические вещества, полученные методом соосаждения, в которые в определенном количестве вводили оксид висмута. Выращивание осуществлялось по испытанной методике получения  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$ . На дне тигля вырастали бесцветные монокристаллы размером  $2 \times 1 \times 0,5$  мм; основная масса состояла из более крупных сростков желтоватого цвета.

Своеобразие физических свойств синтезированных силикатов связано, по мнению Н. А. Торопова, с явлением «лантаноидного сжатия» при переходе от лантана к лютецию и с наличием в ряду силикатов редкоземельных элементов разных структурных подгрупп. Были выявлены три типа соединений силикатов редкоземельных элементов.

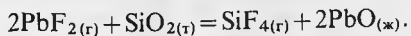
Для первого типа соединений — ортосиликатов  $\text{TR}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$  — установлены две структурные подгруппы: от La до Gd (Tb) — первая подгруппа; от Dy до Yb, Y, Sc — вторая подгруппа.

Второй тип — диортосиликаты  $\text{TR}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  — делится на пять структурных подгрупп: I — La — Eu; II — Gd — Dy; III — Ho, Y, Er; IV — Tm, Yb, Lu, Sc; V — La — Eu. Соединения подгруппы III переходят при температурах выше  $1400\text{--}1500^{\circ}\text{C}$  в структурный тип  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (подгруппа II). В структурном типе диортосиликатов с крупными катионами (La — Eu) отмечено наличие их низкотемпературной V формы, причем с ростом порядкового номера лантаноида повышается температура перехода соединений этого структурного типа в I тип от  $1100$  для  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  до  $1500^{\circ}\text{C}$  для  $\text{Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Наконец, третьим типом соединений являются силикаты с апатитовой структурой. Ионные замещения простого и сложного типов, которые легко можно осуществить, не разрушая апатитовую структуру, позволяют получать соединения с контролируемыми свойствами. Однако соединения с апатитовой структурой образуются не со всеми редкоземельными элементами. Например,  $\text{Ca}_6\text{Sc}_4[\text{SiO}_4]_6$  имеет структурный тип граната. Применяется способ выращивания кристаллов  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Dy}_2\text{SiO}_5$  из раствора в расплаве с применением газотранспортного механизма [37].

Шихту, содержащую  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и растворитель, который включает  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{PbF}_2$  и  $\text{PbO}$ , помещали в платиновый тигель, плотно закрывали его, и для предотвращения загрязнения расплава и уменьшения испарения флюса помещали еще в одном тигле в муфельную силлиманитовую печь. Печь нагревали до  $1285^{\circ}\text{C}$  и охлаждали

в течение 5 сут. В результате получены кристаллы розового цвета состава  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$  (или  $\text{Dy}_2\text{SiO}_5$ ). Предполагается [37], что силлиманитовый муфель является источником кремния, необходимого для образования силиката, т. е. имеет место реакция



Таким образом, парообразная кремнефторидная фаза — результат реакции газообразного  $\text{PbF}_2$  с материалом муфеля. Доказано, что наличие  $\text{MoO}_3$  необходимо для образования кристаллов силикатов в раствор-расплаве, и присутствие  $\text{MoO}_3$  влияет на размер образующихся кристаллов.

Кроме того, по описанной выше методике [37] удалось вырастить несколько новых силикатных соединений с апатитовой структурой:  $\text{Dy}_4\text{SiO}_8$  — размер кристаллов, выращенных из расплава объемом  $5 \text{ см}^3$  в тигле объемом  $10 \text{ см}^3$ , составлял 2 мм в поперечнике;  $\text{Pb}_{0,2}\text{Gd}_{1,8}(\text{Si}_{2,6}\text{Al}_{0,2})\text{O}_{12,8}\text{F}_{0,2}$  — размером 1 мм в поперечнике.

Полагают [37], что этот метод позволяет получать кристаллы силикатов более крупных размеров и лучшего качества, чем ранее описанный традиционный раствор-расплавный метод.

В работе [37] представлены результаты исследований по выращиванию кристаллов силикатов редкоземельных элементов с апатитовой структурой. По описанному ранее методу газ—раствор—расплав были выращены кремниево-эрбиево-алюминиевые гранаты состава  $\text{Er}_{2,93}\text{Al}_{4,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_{12}$ ; кристаллы обладают оптической изотропностью. Поступление Si обеспечивалось через газовую фазу, которая возникала в результате реакции между  $\text{PbF}_2$  и силлиманитом ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) муфельной печи, а также поступлением  $\text{SiO}_2$  в исходную шихту. В состав шихты вводились следующие химические реактивы:  $\text{TR}_2\text{O}_3$  ( $\text{TR}$ —Er, Ho, Dy, Tb, Gd, La),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MoO}_3$ . Шихта насыпалась в платиновый тигель объемом 10—50  $\text{см}^3$  с плотной крышкой, который устанавливался в огнеупорный кирпич и засыпался порошком оксида алюминия. Кирпич помещался в силлиманитовый муфель, который располагали в печи, закрывавшейся пробкой из огнеупорного кирпича. Диоксид свинца вводился в состав шихты для обеспечения окислительной атмосферы во время роста. Небольшие количества оксида молибдена улучшали качество кристаллов и увеличивали их размер, по-видимому, за счет уменьшения числа центров кристаллизации. Программа нагрева обеспечивала полное взаимодействие исходных компонентов до достижения максимальной температуры расплава (табл. 28).

Л. Харрис и К. Финч вырастили  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  при температуре около  $1100^\circ \text{C}$ . Порошкообразные  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (или  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{SiO}_2$  смешивали в соотношении, соответствующем стехиометрии, готовили из смеси таблетки, отжигали на воздухе при температуре свыше  $1450^\circ \text{C}$  в течение 24 ч в вертикальной трубчатой печи. Полученные вещества идентифицировали как  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ .

Условия выращивания и характеристика кристаллов редкоземельных силикатов [37]

Шихта, г		Объем тигля, см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Время выдержки, ч	Скорость охлаждения, °С/ч	Конечная температура, °С	Характеристика кристаллов
<b>Апатитовая структура</b>							
Pr: Pr <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	2,2; SiO <sub>2</sub> 51; PbF <sub>2</sub> 35; 0,7; MoO <sub>3</sub> 1,5	20	1240	6	0,8	1120	Прозрачные стержни толщиной до 1,5 мм
Gd: Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8; PbF <sub>2</sub> 18; PbO <sub>2</sub> 0,5; MoO <sub>3</sub> 3,2; PbO 5	10	1280	20	1	1150	Стержни длиной до 10 мм
Gd: Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2; SiO <sub>2</sub> 0,35; PbF <sub>2</sub> 26 6; PbO <sub>2</sub> 1,4; MoO <sub>3</sub> 1,2	20	1240	6	0,7	1120	То же
Er: Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5; SiO <sub>2</sub> 0,25; PbF <sub>2</sub> 20; PbO <sub>2</sub> 1; CaCO <sub>3</sub> 0,2	10	1270	6	0,2	1200	Игольчатые кристаллы
Er: Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2; SiO <sub>2</sub> 0,6; PbO 14; PbO <sub>2</sub> 1,1; MoO <sub>3</sub> 9; CaCO <sub>3</sub> 0,1	10	1270	4	1,0	1130	Стержни длиной до 2 мм
TR <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>							
Dy: Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1; SiO <sub>2</sub> 0,2; PbF <sub>2</sub> 13; PbO 3; PbO <sub>2</sub> 0,7; MoO <sub>3</sub> 0,7	10	1270	4	1	1130	Пластинчатые кристаллы до 10 мм в поперечнике
Er: Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3; SiO <sub>2</sub> 0,35; PbF <sub>2</sub> 13; PbO 3; PbO <sub>2</sub> 0,7; MoO <sub>3</sub> 0,6	10	1250	4	0,7	1120	Пластинки 3—4 мм в поперечнике, 1 мм толщиной
Er: Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8; PbF <sub>2</sub> 20; PbO 3; MoO <sub>3</sub> 2,5; MoO <sub>3</sub> 1,4	20	1290	6	1	1180	Кристаллы сечением (3 × 4) мм <sup>2</sup>
TR <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		10	1280	4	0,5	1200	Кристаллы состава Er <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> на крышке тигля
Er: Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8; PbF <sub>2</sub> 20; PbO <sub>2</sub> 0,2; PbO 5						
Er: Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4; SiO <sub>2</sub> 0,29; PbO 15; PbO <sub>2</sub> 1; MoO <sub>3</sub> 15	20	1270	4 сут.	—	1270	Прозрачные пластинчатые кристаллы до 9 мм в поперечнике
Er: Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2; SiO <sub>2</sub> 0,4; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,7; PbO <sub>2</sub> 1; PbF 15; MoO <sub>3</sub> 6	10	1270	5 сут.	—	1270	Голубые кристаллы до 1,3 мм в поперечнике

Редкоземельные алюмокремниевые гранаты

В. А. Тимофеева и А. Б. Быков сообщили о получении из раствора в расплаве кристаллов силикатов редкоземельных элементов, содержащих натрий:  $\text{NaYSiO}_4$ ,  $\text{NaYSiO}_4 \cdot 1/4 \text{NaF}$ ,  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ . Метод выращивания кристаллов заключался в спонтанном зарождении кристаллов на платиновой проволочке с последующим разращиванием кристалла путем охлаждения раствор-расплава; в другом варианте применялся рост кристаллов на затравку в сочетании с вытягиванием из раствора в расплаве. Из выращенных кристаллов были приготовлены лазерные элементы толщиной 2 и длиной до 10 мм.

В работе [4] приводится описание выращивания монокристаллов суперионного проводника  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  методом раствор-расплавной кристаллизации из фторидно-оксидных растворителей в стандартных платиновых кристаллизаторах (объем 50—150 см<sup>3</sup>) в статистическом и динамическом режимах с реверсивным вращением кристаллодержателя со скоростью 60—80 мин<sup>-1</sup>. Установка обеспечивала стабилизацию температуры на нагревателе с точностью  $\pm 0,1^\circ \text{C}$ . На основании экспериментальных данных определено образование ряда сокристаллизующихся с  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_2$  фаз:  $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ . С учетом температурной зависимости растворимости каждого оксида в системе установлено, что с уменьшением отношения  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  увеличивается доля  $\text{SiO}_2$ , входящего в состав силиката. С уменьшением общего содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в растворе наблюдалась тенденция к увеличению стеклообразования при охлаждении. Фаза  $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$  устойчива в менее концентрированных (< 50%) растворах, а фазы  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$  и  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  в более концентрированных (> 50%) средах. Выращивание кристаллов  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  в статическом режиме при скоростях охлаждения 0,2—0,5° С/ч ведет к росту небольших (1×1×4 мм) удлиненных кристаллов с большим количеством включений. В динамическом режиме при тех же скоростях охлаждения образовывались более крупные (5×5×10 мм) прозрачные кристаллы.

Б. Ванклин впервые вырастила силикаты  $\text{Dy}_2\text{MoSi}_2\text{Al}_4\text{O}_{16}$  и новую форму  $\text{TR}_2\text{SiO}_5$  (TR—Er, Dy, Gd) из раствора в расплавах  $\text{PbO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{PbF}_2$  или их смеси. Процесс осуществлялся в муфельной печи с силлиманитовой футеровкой в платиновых тиглях с плотнозакрывающимися крышками (табл. 29).

Установлена принадлежность монокристаллов  $\text{PbEr}_4\text{Si}_5\text{O}_{17}$  к моноклинной сингонии с параметрами решетки (нм):  $a_0=0,5534$ ;  $b_0=1,958$ ;  $c_0=0,696$ ;  $\beta=107,2^\circ$ . Все кристаллы хорошо отделялись от растворителя в горячем растворе разбавленной азотной кислоты.

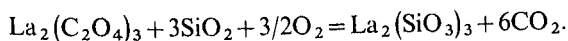
У. Уонмакер получал силикаты лантана составов  $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  с помощью твердофазовых реакций. Эти соединения кристаллизуются наиболее полно, когда часть  $\text{La}_2\text{O}_3$  (более 10 мол. долей, %) заменялась на  $\text{LaF}_3$ . Полученные силикаты активировались свинцом, марганцем, празеодимом, самарием, европием и применялись в качестве люминофоров. Показано, что введение Pb или Mn в соединение  $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  дает эффект флуоресценции; при такой же добавке в  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  наблюдается

Условия роста и характеристика кристаллов редкоземельных силикатов. По Б. Ванклин

Шихта, г	Объем тигля, см <sup>3</sup>	Максимальная температура, °C	Время выдержки, ч	Скорость охлаждения, °C/ч	Длительность охлаждения, ч	Конечная температура, °C	Характеристика кристаллов
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,3; SiO <sub>2</sub> 1,9; MoO <sub>3</sub> 33,5; PbO 33,5; PbO <sub>2</sub> 2,2 (Al обеспечивается газовой фазой)	40	1280	6	2, затем 5	16, затем 30	1000	Изометричные бесцветные кристаллы Dy <sub>2</sub> MoSi <sub>2</sub> × Al <sub>4</sub> O <sub>16</sub> размером 1—2 мм на крышке тигля То же
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,4; SiO <sub>2</sub> 0,7; MoO <sub>3</sub> 8; PbO 2,8; PbO <sub>2</sub> 0,7; PbF <sub>2</sub> 11,2 (Al обеспечивается газовой фазой)	20	1250	12	1,4, затем 5	30, затем 30	1060	То же
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,55; SiO <sub>2</sub> 1,7; PbO 5,05; PbO <sub>2</sub> 0,2	10	1235	6	1,8	270	750	Прозрачные кристаллы PbEr <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>17</sub> размером (6 × 3 × 0,5) мм
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,55; SiO <sub>2</sub> 12; PbO 37,2; PbO <sub>2</sub> 4,8	100	1295	14	1, затем 1,5	170, 170	870	Удлиненные пластинки PbY <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>17</sub> растут на поверхности
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8; MoO <sub>3</sub> 2,1; PbF <sub>2</sub> 18; PbO 5; PbO <sub>2</sub> 0,5; (Si поступает в расплав из газовой фазы)	10	1270	70	—	—	—	Кристаллы-двойники Dy <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> желтого цвета из газовой фазы То же
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,2; SiO <sub>2</sub> 1,4; PbF <sub>2</sub> 16,5; PbO <sub>2</sub> 0,5	10	1290	100	—	—	—	То же
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,0; SiO <sub>2</sub> 0,4; PbF <sub>2</sub> 26; PbO 6; PbO <sub>2</sub> 1,4;	10	1250	1	1	200	1050	Бесцветные кристаллы-двойники состава Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (2 мм по ребру)
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6,8; SiO <sub>2</sub> 1,8; MoO <sub>3</sub> 16,8; PbF <sub>2</sub> 38; PbO 4; PbO <sub>2</sub> 1	50	1250	24	1,4, затем 5	30, затем 30	1060	Прозрачные кристаллы коричневого цвета состава Tb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>

оранжевая, а при введении Pb и Mn в  $\text{La}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  — темная флуоресценция.

Испытан также способ получения поликристаллов силиката лантана состава  $\text{La}_2(\text{SiO}_3)_3$  путем прокаливании оксалата лантана с эквивалентным количеством кварцевого песка при  $1700^\circ\text{C}$  по реакции [17]:



Н. Ф. Федоров и другие из шихты стехиометрического состава, содержащей оксиды неодима, кадмия, кремния, методом твердофазового синтеза получил кристаллы  $\text{CdNd}_4[\text{SiO}_4]_3\text{O}$ . Исходная шихта помещалась в плотнозакрытые бюксы из кварцевого стекла и подвергалась ступенчатому обжигу при  $800$ — $1200^\circ\text{C}$ .

Эти же исследователи сообщили о выращивании монокристаллов щелочноземельно-редкоземельных оксисиликофосфатапатитов  $\text{Ca}_4\text{TR}_6(\text{SiO}_4)_9(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$  методом спонтанной кристаллизации в раствор-расплаве фторидов щелочных элементов. Исходная шихта стехиометрического состава, включающая  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , подвергалась термической обработке. Полученный в результате твердофазового синтеза продукт определялся физическими методами исследования и использовался в качестве исходного материала для кристаллизации; шихту загружали в платиновый тигель, нагревали до  $1350^\circ\text{C}$  со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$  и выдерживали при этой температуре до полной гомогенизации раствора. Снижение температуры от  $1350$  до  $900^\circ\text{C}$  проводилось со скоростью  $5$ — $7^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Дальнейшее охлаждение осуществлялось при отключенной печи. Получены бесцветные или окрашенные в различные цвета (в зависимости от введенного редкоземельного элемента) кристаллы длиной до  $10$  мм. Кристаллы имели призматический облик с хорошо развитым пинакоидом; они не растворимы в воде и устойчивы к воздействию минеральных кислот. При росте не происходило нарушения стехиометрии. Показатели преломления у полученных кристаллов с различными редкоземельными элементами варьируют при переходе  $\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$  к  $\text{Ca}_4\text{Yb}_6(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$  (табл. 30). В ряду  $\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$  —  $\text{Ca}_4\text{Yb}_6(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$  с уменьшением ионного радиуса лантаноида уменьшаются и значения параметров кристаллической решетки. Показано, что свойства кристаллов зависят от их состава и изменяются в широком интервале значений (см. табл. 30).

Р. Шеннон и Б. Тейлор методом твердофазового синтеза получили серию натриевых ионных проводников типа  $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ , где  $M$  — Fe, In, Sc, Y и P3-элементы — Lu — Sm.

Соединения подобного состава выращены Р. Шенноном и Б. Тейлором раствор-расплавным методом. Исходные материалы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  и оксиды редкоземельных элементов смешивали в стехиометрическом соотношении и измельчали в агатовой шаровой мельнице; смесь нагревали на воздухе до  $900$ — $1050^\circ\text{C}$  в платиновых тиглях в течение  $16$  ч, затем снова измельчали и нагревали.

Свойства монокристаллов щелочноземельно-редкоземельных оксисиликофосфатапатитов. По Н. Ф. Федорову и др.

Состав кристаллов	Параметры решетки			Показатели преломления		Плотность, г/см <sup>3</sup>	
	a, нм	c, нм	c/a	n <sub>g</sub>	n <sub>p</sub>	экспериментальная	рассчитанная
Ca <sub>4</sub> La <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,963	0,710	0,737	1,804	1,792	4,59	4,60
Ca <sub>4</sub> Nd <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,951	0,697	0,732	1,827	1,815	4,90	4,93
Ca <sub>4</sub> Sm <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,941	0,691	0,734	1,833	1,817	5,16	5,17
Ca <sub>4</sub> Gd <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,938	0,688	0,733	1,829	1,814	5,39	5,36
Ca <sub>4</sub> Dy <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,936	0,682	0,728	1,827	1,823	5,48	5,57
Ca <sub>4</sub> Ho <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,931	0,680	0,730	1,822	1,810	5,62	5,66
Ca <sub>4</sub> Er <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,925	0,676	0,731	1,816	1,804	5,70	5,79
Ca <sub>4</sub> Yb <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,919	0,672	0,731	1,815	1,801	5,85	6,01
Ca <sub>4</sub> Y <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,936	0,682	0,728	1,723	1,711	4,07	4,13

Х. С. Багдасаров сообщил о получении в оксидной системе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в соотношении 1:1 соединения Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, легированного Nd<sup>3+</sup>. Температура плавления этого соединения 1980 ± 30° С, n<sub>g</sub> = 1,825, n<sub>p</sub> = 1,807.

Н. А. Торопов и другие проводили исследования по выращиванию монокристаллов силикатов редкоземельных элементов методом Вернейля. Работы проводились с составами Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>.

Совершенно прозрачные, безблочные кристаллы имели состав Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>; для других были характерны блочность и недостаточная прозрачность. Ранее определено, что кристаллы Nd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Eu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> плавятся без разложения, и выращивание их из расплава достаточно перспективно.

Соединения La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> плавятся с разложением, что создает определенные трудности при их росте из расплава, хотя кристаллы Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> из расплава были выращены.

Изучена структура кристаллов силикатов редкоземельных элементов, выращенных по методу Вернейля. Оксидосиликаты состава TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> образуют в ряду редкоземельных элементов структурные типы, которые в указанной последовательности характеризуются следующей симметрией: соединения от Lu до Tb — моноклинная сингония (B 2/b), Z=8; от Tb до Nd также моноклинная сингония, (P2<sub>1</sub>/C), Z=4. Кроме того, установлено, что La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> кристаллизуется в отличие от двух указанных структурном типе. Таким образом, можно утверждать, что в ряду соединений TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> с увеличением размера катиона формируются три структурных типа,

при этом переход от первого типа ко второму характеризуется повышением координационного числа. Установлено, что в структуре  $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  два кристаллографически независимых атома иттербия имеют шестерную и семерную координацию по кислороду, а в структуре  $\text{Gd}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$  независимые атомы Gd координированы семью и девятью атомами кислорода. Оксиортосиликаты  $7\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$  с апатитовой структурой существуют в ряду редкоземельных элементов от La до Er.

К. Брандль и другие изучили возможность выращивания монокристаллов ортосиликатов  $\text{Ln}_2\text{SiO}_5$  (где  $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce}, \text{La}$ ) методом Чохральского из расплавов стехиометрического состава с автоматическим массовым контролем. Установлено, что ортосиликаты церия и лантана разлагаются до плавления на силикат  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и соответствующий оксид. Монокристаллы  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  ( $T_{\text{пл}}=2070$  и  $1980^\circ\text{C}$  соответственно) выращены на затравке из иридиевой проволоки при скорости вытягивания 3,8 и 2,5 мм/ч и скорости вращения 20 и 15 мин<sup>-1</sup>. Исходные оксиды предварительно обжигались при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 12 ч и прессовались. Шихту расплавляли в иридиевом тигле объемом 90 см<sup>3</sup> (высота и диаметр 5 см). Получены оптически совершенные кристаллы длиной 6—8, диаметром 2 см.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определена концентрация редкоземельных ионов в кристаллах, выращенных из расплавов, содержащих от 0,5 до 15% примеси  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tb}$ ). Коэффициент распределения примеси изменялся от 1,1 до 0,2 в зависимости от разницы в ионных радиусах примеси и матрицы.

В кристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , чистых и с примесью церия и протактиния, обнаружена тенденция к гранному росту. Кристаллы  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  отличались спайностью и растрескиванием вдоль плоскости (100). У выращенных кристаллов обнаружены повышенные люминесцентные характеристики.

Р. А. Арсеньев и другие вырастили монокристаллы  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , легированные неодимом, методом оптической зонной плавки на воздухе. Исходные материалы готовили из растворов. Скорость роста составляла 1—3 мм/ч. Концентрация неодима в образцах соответствовала химической формуле  $\text{Y}_{1,95}\text{Nd}_{0,05}\text{SiO}_5$ . Полученные монокристаллы имели высокое оптическое качество (диаметр 0,5, длина 4 см).

Р. Хопкинс и другие вырастили методом Чохральского кристаллы  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ , легированные гольмием, эрбием, тулием. Кристалл относится к оксиапатитным силикатам с общей формулой  $\text{MeTR}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ , где ( $\text{Me}=\text{Mg}^{+2}, \text{Ca}^{+2}$  и др.,  $\text{TR}=\text{Y}^{3+}, \text{La}^{+3}$  и т. д.) с гексагональной симметрией. Поликристаллические образцы  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ , используемые в качестве затравки, готовили сплавлением смеси, содержащей в стехиометрическом соотношении оксиды редкоземельных элементов и порошок кварца, при  $2060^\circ\text{C}$  в иридиевых тиглях в потоке аргона. При введении оксида гольмия температура плавления смеси повышалась, в то время как добавки оксидов эрбия и тулия давали противоположный эффект. Затравочные кристаллы

$\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  растили из переохлажденного расплава в виде параллельных игл.

Монокристаллы  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  как беспримесные, так и легированные, растили на затравку из иридиевых тиглей со скоростью 1—4 мм/ч. Скорость вращения кристаллической затравки составляла 80—100 мин<sup>-1</sup>. Монокристаллы  $\text{CaY}_{2,25}\text{Er}_{1,5}\text{Tm}_{0,15}\text{Ho}_{0,1}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  имеют твердость по шкале Мооса 6,6, плотность  $4,50 \pm 0,03$  г/см<sup>3</sup>, показатели преломления:  $n_o = 1,831$ ,  $n_e = 1,816$ . Монокристаллы  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  представляют собой матрицу, которая, будучи легирована гольмием, эрбием, тулием, проявляет лазерную активность.

Методом Чохральского Г. В. Ананьева и другие вырастили монокристаллы силикатов лантаноидов трех типов: оксиортосиликаты ( $\text{TR}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ ) (табл. 31), ортосиликат ( $\text{TR}_{10}[\text{SiO}_4]_6\text{O}_2$ ), диортосиликаты ( $\text{TR}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ) ( $\text{TR}$ —лантаноиды, иттрий и скандий). Кристаллизация из расплавов осуществлялась на высокочастотных установках индукционного нагрева в атмосфере аргона, в качестве контейнеров применялись иридиевые тигли. Монокристаллы  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  были активированы практически всеми ионами  $\text{TR}^{3+}$  в концентрации от 0,05 до 25%, вводившихся в шихту в виде соответствующих силикатов. Получены оптически прозрачные и безблочные (длиной до 100, диаметром до 15 мм) монокристаллы оксиортосиликатов лантаноидов ( $\text{Gd}, \dots, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$ )<sub>2</sub>[ $\text{SiO}_4$ ] $\text{O}$ , ортосиликатов лантана и неодима, пиротосиликатов лантаноидов ( $\text{La}, \dots, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$ )<sub>2</sub>[ $\text{Si}_2\text{O}_7$ ]. Скорость вытягивания—от 3 до 10 мм/ч.

Таблица 31

Физические свойства монокристаллов  $\text{TR}_2\text{SiO}_5$ . По Г. В. Ананьеву и др.

Состав кристаллов	Молекулярная масса, атомных единиц	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Показатели преломления* для $\lambda = 589$ нм			Спайность
				$n_o$	$n_m$	$n_p$	
$\text{Gd}_2\text{SiO}_5$	422,583	6,77	—	1,906	1,881	1,861	(100)
$\text{Tb}_2\text{SiO}_5$	425,931	6,93	1910	1,906	1,890	1,865	(100)
$\text{Dy}_2\text{SiO}_5$	433,083	6,66	1920	1,850	1,834	1,825	(100)
$\text{Ho}_2\text{SiO}_5$	437,943	6,80	1920	1,838	1,824	1,813	(001)
$\text{Er}_2\text{SiO}_5$	442,595	6,96	—	1,835	1,821	1,809	(001)
$\text{Tm}_2\text{SiO}_5$	445,951	7,07	1960	1,827	1,810	1,796	
$\text{Yb}_2\text{SiO}_5$	454,163	7,28	1980	1,827	1,806	1,792	(001)
$\text{Y}_2\text{SiO}_5$	285,904	4,45	1930	1,808	1,793	1,777	(001)

\* У всех монокристаллов оптический знак +.

Среди оксиортосиликатов лантаноидов установлено существование двух структурных типов, к которым соответственно относятся: 1)  $(\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy})_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ ; 2)  $(\text{Dy}, \dots, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc})_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ , причем диморфный  $\text{Dy}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$  можно получить в обоих структурных типах.

Все кристаллы пиросиликатов лантаноидов, иттрия и скандия могут быть подразделены на 4 структурных типа, которые точно коррелируют с установленными высокотемпературными формами этих соединений. Кристаллы ортосиликатов иттрия, лютеция, скандия и пиросиликата лантана проявляют генерацию вынужденного излучения ионов неодима, что делает их весьма перспективными для применения в качестве лазерных материалов.

## ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ И ДРУГИЕ СИЛИКАТЫ

Полевые шпаты относятся к каркасным алюмосиликатам с небольшими замкнутыми полостями. Состав полевых шпатов можно выразить формулой  $M^+ M_{1-x}^{2+} [T_{2-x}^{3+} T_{2+x}^{4+} O_8]$ , где  $M^+ = \text{Na}, \text{K}$  (изоморфные примеси  $\text{Rb}, \text{Sr}, \text{NH}_4^+, \text{Tl}, \text{Li}$ );  $M^{2+} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$  (изоморфные примеси  $\text{Mg}, \text{Pb}^{2+}$ );  $T^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}$  (изоморфные примеси  $\text{B}, \text{Ti}$ );  $T^{4+} = \text{Si}, \text{Ge}$  [5]. В зависимости от состава выделяют три подсемейства: 1) Ca—Na-полевые шпаты — плагиоклазы, для которых  $0 \leq x \leq 1$ ; 2) K—Na-полевые шпаты — щелочные, для которых  $x \sim 1$ ; 3) K—Ba-полевые шпаты с  $0 \leq x \leq 1$ .

Кристаллы удлиненные призматического, пластинчатого, псевдоромбического габитуса. Образование многочисленных двойников объясняется легкостью сопряжения кристаллической решетки одного индивида с решеткой другого.

Полевые шпаты составляют до 50% от массы земной коры [5]. Они широко используются как сырье для керамики. Ярко окрашенные или иризирующие их разновидности — амазонит, лабрадор, беломорит, лунный камень — используются как полудрагоценные и поделочные камни [15].

Из-за высокой вязкости полевошпатовых расплавов пирогенный синтез кристаллов осуществляют преимущественно в системах с легкоплавкими минерализаторами (флюсами).

Свинецсодержащий полевой шпат состава  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  синтезирован при взаимодействии алюмосиликатной керамики и смеси  $\text{PbO}$  и  $\text{PbF}_2$  [23]. Закрытый платиновый тигель помещался в керамический тигель с крышкой для защиты керамики печи и нагревательных элементов от разрушения парами растворителя. При охлаждении печи со скоростью 0,5—1,0° С/ч от 1250 до 900° С на нижней части керамической крышки вырастали кристаллы в виде сферолитов. Прозрачные кристаллы размером 15 × 2 × 0,1 мм имели светло-желтый цвет. Их образование происходило в результате реакции керамики печи (~60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 39%  $\text{SiO}_2$ , 1—2%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) с парами  $\text{PbO}$  и  $\text{PbF}_2$ .

В дополнительных опытах [23] шихта, содержащая  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в мольном соотношении 1:2:2, прокаливалась в закрытом платиновом тигле при температуре 750—1450° С в течение 2—4 сут. Установлено, что свинецсодержащий полевой шпат сосуществует с кварцем ниже температуры 1000° С, а с тридимитом и кристобалитом при более высоких температурах. При 750° С начинается

твердофазовая реакция, при  $900^{\circ}\text{C}$  образуется полевой шпат. Выше  $1300^{\circ}\text{C}$  начинается разложение полевого шпата с образованием муллита и стекла; этот процесс завершается при достижении температуры  $1450^{\circ}\text{C}$ . По данным рентгеновского анализа параметры решетки кристаллов  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (в нм):  $a=0,8415$ ;  $b=1,3063$ ;  $c=0,7162$ ;  $\beta=115^{\circ}8'$  [23].

Монокристаллы алюмосиликата цезия  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$  синтезированы из раствора в расплаве  $\text{V}_2\text{O}_5$  [31]. Исходную шихту состава (в г):  $\text{BaCO}_3$  4;  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  4,91;  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  3,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  33,3;  $\text{V}_2\text{O}_5$  10 расплавляли в платиновом тигле объемом  $50\text{ см}^3$ , выдерживали при температуре  $1360^{\circ}\text{C}$  в течение 2 сут; затем температуру повышали до  $1420^{\circ}\text{C}$  и охлаждали тигель со скоростью  $2^{\circ}\text{C/ч}$ . При  $750^{\circ}\text{C}$  печь отключали. Кристаллы вырастали как на поверхности расплава, так и на стенках тигля. Они отмывались сначала в растворе щелочи, а затем в разбавленной соляной кислоте. Выход кристаллов составил 1,0 г.

Синтезированная кристаллическая фаза  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$  относится к ромбической сингонии с параметрами решетки (в нм):  $a=1,3785$ ;  $b=1,6727$ ;  $c=0,5013$ . Структура—слои, составленные кольцами алюмосиликатных тетраэдров. В кристаллах присутствует изоморфная примесь бария. Алюмосиликат цезия плавится при температуре выше  $1420^{\circ}\text{C}$ . При медленном охлаждении вязкий расплав сильно переохлаждается и образуется стекло [31].

Кристаллы бариевого полевого шпата  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ —цельзиана плавятся при температуре  $1715^{\circ}\text{C}$ . Монокристаллы цельзиана с изоморфной примесью цезия длиной 5 мм выращены по приведенной выше раствор-расплавной методике [31]. Так же получены кристаллы высокотемпературной фазы  $\alpha$ -цельзиана, относящегося к гексагональной сингонии.

Монокристаллы согдианита и сугилита, относящиеся к структурной группе миларита, выращены из раствора в расплаве. Структуры минералов данной группы могут рассматриваться как производные структуры  $\alpha$ -цельзиана [8].

Согдианит  $(\text{K}, \text{Na})_2\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{Zr}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$  кристаллизуется в виде пластин. Кристаллы прозрачные, фиолетового цвета, имеют совершенную спайность по (0001), твердость по шкале Мооса 7, плотность  $2,90\text{ г/см}^3$  [8]. Способ выращивания монокристаллов согдианита, запатентованный Т. Кацухиро, заключается в создании трех температурных зон: двух зон растворения и одной—роста. В первую зону растворения помещают продукт обжига смеси  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ . Во второй зоне происходит растворение кварца. В качестве растворителя используется расплав смеси  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Зона роста с кристаллом-затравкой имеет более низкую температуру, чем зоны растворения.

Минерал сугилит  $(\text{K}, \text{Na})_2(\text{H}_2\text{O}, \text{Na})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Na}, \text{Ti}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$  образует таблитчатые кристаллы, имеющие неясную спайность по (0001), твердость по шкале Мооса 6—6,5, плотность  $2,74\text{ г/см}^3$  [8]. Кристаллы сугилита получены Т. Кацухиро

из расплава  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , в котором в различных температурных зонах растворяют материал, содержащий  $\text{SiO}_2$ , и продукт, полученный при обжиге смеси  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}$ . Кристаллическую затравку помещают в зону роста.

Монокристаллы  $\text{Pb}[\text{SiO}_4](\text{VO}_4)_2$  диаметром 15 и длиной 40—50 мм выращены М. Д. Волинским и другими методом Чохральского по аналогии с получением германата  $\text{Pb}_5[\text{GeO}_4](\text{VO}_4)_2$ . Шихта составлялась из оксидов кремния, ванадия и свинца марки «осч», взятых в стехиометрических соотношениях. Смесь измельченных и высушенных компонентов прессовали в таблетки и обжигали на платиновой подложке при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Шихту плавил при температуре  $900^\circ\text{C}$  в платиновом тигле объемом  $50\text{ см}^3$  на воздухе. Температурный градиент вблизи поверхности расплава  $4\text{—}5^\circ\text{C}$ , скорости вытягивания кристаллов  $2\text{ мм/ч}$  и вращения затравки  $45\text{ мм}^{-1}$ . Затравки вырезались из первых кристаллов, полученных при наращивании на платиновую проволоку.

Кристаллы имеют отчетливую огранку в виде шестигранной призмы и преимущественное направление роста  $[001]$ . Параметры элементарной ячейки кристаллов (в нм):  $a=1,0014$ ;  $c=0,7370$ ; плотность  $7,02\text{ г/см}^3$ . Монокристаллы перспективны для применения в акустооптических устройствах вследствие большой величины упругооптических коэффициентов.

---

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

Приведенный обзор пирогенного синтеза силикатов позволяет определить современный уровень разработок и тенденции дальнейшего развития высокотемпературных технологий.

Количество силикатных фаз, полученных различными методами высокотемпературного синтеза, достаточно велико, однако несомненно, что пирогенный синтез силикатов не исчерпал своих возможностей и будет развиваться в соответствии с потребностями науки и техники в новых материалах и технологиях.

Получение и свойства отдельных силикатов описаны в многочисленных справочниках, руководствах и монографиях по физической химии, минералогии и материаловедению. Анализ известных данных показывает, что большинство кристаллических силикатов синтезировано при проведении целенаправленных исследований, например, по аналогии с хорошо изученными минералами. Некоторые искусственные силикаты получены в качестве побочных продуктов высокотемпературного взаимодействия кремнийсодержащих материалов. Наибольшие перспективы получения экзотических по химическому составу и структуре силикатов появляются при проведении поисковых исследований.

Большинство силикатов в поликристаллическом виде получено методом твердофазовой кристаллизации. Ограниченные монокристаллы размером до нескольких миллиметров выращивают из газовой фазы и высокотемпературных растворов. Для получения объемных монокристаллов силикатов используют расплавные методы. Наиболее часто для этих целей применяется метод Чохральского.

Необходимой составной частью синтеза является предварительное изучение индивидуальных физико-химических свойств синтезируемых кристаллов. Кроме того, необходимо исследование полной совокупности состояний системы, в которой происходит синтез, например, подлежат изучению свойства промежуточных жидкой и газовой фаз, взаимодействие с атмосферой и конструкционными материалами.

Направление кристаллизационных процессов, протекающих в многокомпонентных силикатных системах, зависит от многих факторов, к наиболее важным из которых относятся минерализаторы. Наибольший эффект при синтезе силикатов достигнут благодаря использованию фтористых соединений. Основная роль фтора при синтезе заключается в создании легкоподвижной среды, обеспечивающей быстродействующие процессы переноса, деструкционном воздействии на сложные силикатные образования с получением подвижных фтор-силикатных комплексов.

Перспективен синтез кристаллических веществ — аналогов природных силикатов. Это могут быть структурные аналоги, например, германаты и твердые растворы силикаты-германаты. Синтезированы искусственные фторсодержащие аналоги (фторслюды, фторамфиболы) природных гидроксилсодержащих силикатов. Большую группу искусственных силикатов образуют кристаллы, в составе которых присутствуют редкоземельные элементы. Возможности получения различных искусственных силикатов очень широки.

Перспективные направления открываются при сочетании традиционных пирогенных методов синтеза силикатов с золь-гель технологией. За период 1971—1990 гг. только в Японии выдано более 1000 патентов на золь-гель технологию, причем более 40% патентов относится к системам на основе  $\text{SiO}_2$ . С помощью золь-гель процесса получено более 100 керамических порошков, в том числе  $\text{SiO}_2$ , муллит, кордиерит и другие силикаты. Этот процесс состоит в переводе раствора исходного вещества путем гидролиза в коллоидное состояние. Полученный гель или осажденный порошок высушивают, прокаливают, формуют полуфабрикат и спекают. Золь-гель процесс позволяет синтезировать высокочистые материалы, контролируя их наноструктуру, обеспечить однородность многокомпонентных систем, проводить спекание при низких температурах, получать необычные по составу и свойствам материалы.

В заключение следует отметить, что пирогенный синтез силикатов решает не только задачи материаловедения, но может быть с успехом использован в качестве экспериментальной базы для изучения высокотемпературных процессов в литосфере Земли.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бережной А. И.* Ситаллы и фотоситаллы.— М.: Машиностроение, 1981.
2. *Берилло-кальциевый диортогосиликат* — синтетическая берилловая разновидность минералов группы мелилита / Б. Л. Егоров, А. В. Закирова, М. А. Коленкова и др. // Изв. вузов. Сер. Геология и разведка.— 1980.— № 6.— С. 45—49.
3. *Вильке К.-Т.* Выращивание кристаллов.— Л.: Недра, 1977.
4. *Выращивание монокристаллов суперионного проводника  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$*  и исследование его электропроводности / О. К. Мельникова, В. А. Тимофеева, А. Б. Быков и др. // ДАН СССР.— 1980.— Т. 254, № 3.— С. 640—642.
5. *Годовиков А. А.* Минералогия.— М.: Недра, 1983.
6. *Методы выращивания кристаллов изумруда* / Г. В. Букин, А. А. Головиков, В. А. Кляхин и др. // Рост кристаллов.— М., 1980.— Т. 13.— С. 215—223.
7. *Милль Б. В.* Кристаллизация германиевых и силикатных гранатов из растворов в расплавленных солях // Кристаллография.— 1974.— Т. 19, № 5.— С. 1057—1061.
8. *Минералы*: Справочник. Т. 3.— М.: Наука.
9. *Новые материалы из оксидов и фторсиликатов*.— Киев: Наукова думка, 1982.
10. *Рабенау А.* Выращивание кристаллов некоторых ионных проводников и их свойства // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1980.— Т. 13.— С. 296—304.
11. *Реакции твердых тел*.— М.: Мир, 1983.
12. *Синтез минералов*.— Т. 2.— М.: Недра, 1987.
13. *Синтез монокристаллов турмалина*: Заявка № 59—152286 Япония, МКИ С 30 В9/12 / Миясака Хитоси (Япония); К. к. Сува сейкося; заявл. 17.02.83. Заявка № 58—25209; Оpubл. 30.08.84
14. *Синтетические амфиболовые асбесты* / Л. Ф. Григорьева, Т. А. Макарова, Э. Н. Корыткова и др.— Л.: Наука, 1975.
15. *Смит Г.* Драгоценные камни.— М.: Мир, 1980.
16. *Современная кристаллография*. Т. 3.— М.: Наука, 1980.
17. *Соединения редкоземельных элементов*. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты / И. А. Бондарь, Н. В. Виноградова, Л. Н. Демьянец и др.— М.: Наука, 1983.
18. *Фазовый и химический состав плавленного муллита, полученного методом высокочастотного нагревания* / И. А. Суркова, Р. А. Руппельт, В. Л. Балкевич и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы.— 1977.— Т. 13, № 4.— С. 712—716.
19. *Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов*.— М.: Наука, 1975.
20. *Фторфлогопит* и материалы на его основе.— М.: Недра, 1984.
21. *Эксперимент* в области технического минералообразования.— М.: Наука, 1975.
22. *Drafall L. E., Spear K. E.* Fresnoite: the Czochralsky growth // J. Cryst. Growth.— 1976.— V. 33, № 2.— P. 180—182.
23. *Elwell D., Scheel H. J.* Crystal Growth from High-Temperature Solutions.— L.N—Y.: Academic Press, 1975.
24. *Finch C. B., Clark G. W., Kopp O. C.* Czochralski growth of single-crystal fayalite under controlled oxygen fugacity conditions // Amer. Mineralogist.— 1980.— V. 65, № 3—4.— P. 381—389.
25. *Finch C. B., Clark G. W., Kopp O. C.* Growth of single-crystal  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (tephroite) by Czochralski and edgedefined film-fed (EFG) techniques // J. Cryst. Growth.— 1975.— V. 29, № 3.— P. 269—272.
26. *Guse W., Mateika D.* Growth of mullite single crystals ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) by the Czochralski method // J. Cryst. Growth.— 1974.— V. 22, № 2.— P. 237—240.

27. Hawthorne F. C., Ito J. Synthesis and crystal-structure refinement of transition metal orthopyroxenes. I: Orthoenstatite and (Mg, Mn, Co) orthopyroxenes//The Canadian Mineralogist.—1977.—V. 15, Pt. 3.—P. 321—338.
28. Hofmann J., Gruehn R. Darstellung von  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ —Einkristallen durch chemischen Transport//J. Cryst. Growth.—1977.—V. 37, № 2.—P. 155—158.
29. Hosoya S., Takei H. Floating-zone growth of single-crystal olivine ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x$ ) $_2\text{SiO}_4$ //J. Cryst. Growth.—1982.—V. 57, № 2.—P. 343—348.
30. I.N. and Shindo J. Single crystal growth of akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) and gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) by the floating zone method//J. Cryst. Growth.—1979.—V. 46, № 4.—P. 569—574.
31. Ito J. Crystal synthesis of a new cesium aluminosilicate,  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ //Amer. Mineralogist.—1976.—V. 61, № 1—2.—P. 170—171.
32. Ito J. High temperature solvent growth of orthoenstatite,  $\text{MgSiO}_3$ , in air//Geophys. Res. Lett.—1975.—V. 2, № 6.—P. 533—536.
33. Kimura M., Fujino Y., Kawamura T. New piezoelectric crystal: synthetic fersnoite  $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{TiO}_8$ //Applied Physics Letters.—1976.—V. 29, № 4.—P. 261—263.
34. Kurkpatrick R. J., Lung-Chuan Kuo. Crystal growth in incongruently-melting compositions; programmed cooling experiments with diopside//Amer. Mineralogist.—1976.—V. 66, № 3—4.—P. 223—241.
35. Lee J. D., Pentecost J. L. Properties of flux-grown cordierite single crystals//J. Amer. Ceram. Soc.—1976.—V. 59, № 3—4.—P. 183—186.
36. Nassau K. Synthetic emerald: the confusing history and the current technologies//J. Cryst. Growth.—1976.—V. 35, № 2.—P. 211—222.
37. New rare earth silicate crystals:  $\text{Dy}_2\text{MoSi}_2\text{Al}_4\text{O}_{16}$  compounds in the systems  $\text{R}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{PbO}$ , and a new form of  $\text{R}_2\text{SiO}_5$ /B. M. Wanklyn, F. R. Wondre, G. B. Ansell e.a//J. Mater. Sci.—1975.—V. 10, № 9.—P. 1494—1500.
38. Osmer J. A., Chase A. B. Crystallization of  $\text{BeO}$ ,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{SiO}_2$  from  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ — $\text{MoO}_3$ //J. Amer. Ceram. Soc.—1972.—V. 55, № 6.—P. 292—295.
39. Rehim A. M. Formation of mullite, topaz and corundum//Thermochemica Acta.—1975.—№ 13.—P. 231—239.
40. Schönherr E., Schedler E. The growth of  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$  crystals from high temperature solution in  $\text{LiF}$ — $\text{AlF}_3$  mixtures//J. Cryst. Growth.—1977.—V. 42, № 2.—P. 289—292.
41. Setoguchi M., Sakamoto C. Crystal growth of  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M—Mg, Zn) by flux method//J. Cryst. Growth.—1974.—V. 24—25, № 1.—P. 674—676.
42. Strobel F., Page Y. L. Side-reaction in chemical vapor transport: growth of Pt and  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  crystals//Mat. Res. Bull.—1981.—V. 16, № 2.—P. 223—228.
43. Takei H. Growth of fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) single crystals by floating-zone method//J. Cryst. Growth.—1978.—V. 43, № 4.—P. 463—468.
44. Takei H., Hosoya S. Growth and properties of olivine single crystals by floating-zone method//High-Pressure Research in Geophysics. Tokio: Dordrecht, 1982.—P. 537—547.
45. Takei H., Hosoya S. Growth of  $\text{MnSiO}_3$  and (Mn, Mg)  $\text{SiO}_3$  crystals by the floating-zone method//J. Cryst. Growth.—1985.—V. 71, № 1.—P. 17—22.
46. Takei H., Hosoya S., Ozima M. Synthesis of large single crystals of silicates and titanates//Materials Science of the Earth's Interior. Tokio: Dordrecht e.a., 1984.—P. 107—130.
47. Takei H., Miura T. Czochralski growth of diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) crystals//J. Cryst. Growth.—1982.—V. 60, № 2.—P. 453—456.
48. The Czochralski growth of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals/I. C. Brice, T. M. Bruton, O. F. Hill e.a//J. Cryst. Growth.—1974.—V. 24—25, № 1.—P. 429—431.
49. Wanklyn B. M. Growth of silicate and germanate crystals from  $\text{PbO}$ — $\text{SiO}_2$  ( $\text{GeO}_2$ ) fluxes//J. Cryst. Growth.—1977.—V. 37, № 1.—P. 51—56.
50.  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  crystal growth from molten solutions fluxed with  $\text{Pb}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$  and fluorides/E. A. Giess, C. F. Guerci, J. D. Kuptsis e.a//J. Cryst. Growth.—1982.—V. 60, № 2.—P. 219—224.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
<b>Глава 1. Физико-химические основы синтеза и структурная классификация силикатов</b> .....	5
Реакции в смесях твердых веществ .....	8
Силикаты в расплавленном состоянии .....	15
Атмосфера кристаллизации .....	24
Исследование кристаллов .....	26
<b>Глава 2. Методы высокотемпературного синтеза кристаллов</b> .....	30
Кристаллизация из паровой (газовой) фазы .....	30
Выращивание кристаллов из растворов в высокотемпературных расплавах .....	42
Расплавные методы .....	60
Образование кристаллов в твердой фазе .....	73
Высокотемпературная технология .....	79
<b>Глава 3. Получение кристаллов силикатов</b> .....	96
Силленит .....	97
Эвлитин .....	101
Гранат .....	102
Циркон .....	107
Торит. Хаттонит .....	114
Фенакит .....	115
Виллемит .....	120
Оливин .....	125
Топаз .....	133
Титанит .....	136
Мелилит .....	137
Фресноит .....	144
Берилл .....	147
Кордиерит .....	155
Турмалин .....	158
Диопсид. Геденбергит .....	160
Сподумен. Эвкрипит .....	164
Энстатит .....	169
Волластонит .....	172
Родонит .....	174
Силлиманит .....	177
Муллит .....	179
Амфиболовые асбесты .....	185
Синтетические слюды .....	195
Силикаты редкоземельных элементов .....	204
Полевые шпаты и другие силикаты .....	219
Заключение .....	221
Список литературы .....	224