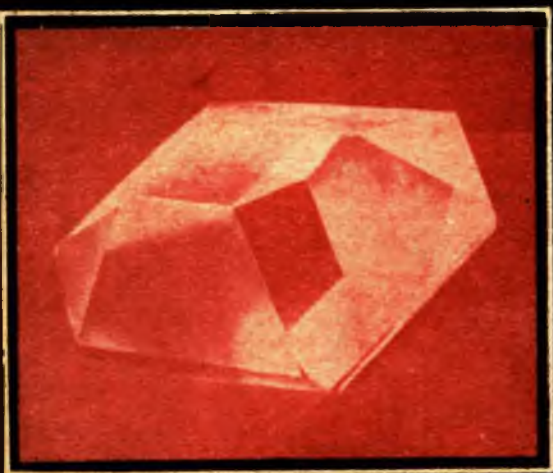


# СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ



*01111 201*

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ  
(ВНИИСИМС)

---

# СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Под редакцией А. А. Шапошникова, Ю. М. Путилина*



МОСКВА «НЕДРА» 1981

**Синтез минералов и экспериментальные исследования.** Под ред. А. А. Шапошникова и Ю. М. Путилина. М., Недра, 1981, 172 с. (М-во геологии СССР. Всесоюз. науч.-исслед. ин-т синтеза минер. сырья).

Обобщены новейшие данные в области синтеза ряда минералов в гидротермальных условиях, расплавными методами и при высоких давлениях. Приведены сведения по условиям выращивания, изучению строения и физических свойств кварца и некоторых его разновидностей, оптического кальцита, асбеста, цинкита, канкринита, циркона, иттриево-алюминиевых гранатов, фторфлогопита, муллита, алмаза и некоторых других минералов.

Для минералогов, геохимиков, кристаллографов, физиков, а также для всех других специалистов, занимающихся выращиванием и исследованием минералов, изучением процессов природного минералообразования.

Табл. 15, ил. — 107, список лит. — 229 назв.

## СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Редактор издательства А. М. Поспелова  
Обложка художника Ю. Е. Фомина  
Художественный редактор Е. Л. Юрковская  
Технический редактор О. А. Колотвина  
Корректор А. А. Передерникова  
Н/К

---

Сдано в набор 14.01.81. Подписано в печать 02.09.81. Т-23823. Формат 60×90  
Бумага типографская №1. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. псч. л. 10  
Усл. кр.-отт. 11,0. Уч.-изд. л. 11,50. Тираж 1000 экз. Заказ 107/12429-1  
Цена 1 р. 70 к. Заказное.

---

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19  
Ленинградская картографическая фабрика объединения «Аэрогеология»

*Выпущено по заказу Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья*

С  $\frac{20805-416}{043(01)-81}$  Заказное 1904020000

© Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья (ВНИИСИ)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ  
КВАРЦА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Выращивание монокристаллов кварца осуществляется из водных растворов  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при температуре около  $400^\circ$  и давлениях порядка 1000 атм методом температурного перепада в сосудах высокого давления. Основными стадиями гидротермального синтеза являются растворение вещества, необходимого для роста кристаллов, перенос этого вещества в камеру роста и, наконец, процесс кристаллизации с присущими ему диффузионными и поверхностными явлениями [85, 169, 77].

Качественные кристаллы кварца можно получить, только полностью овладев сущностью физико-химических явлений, происходящих в автоклаве при выращивании. Существующие работы по механизму и кинетике растворения [101, 154, 195, 208] не отвечают на следующие вопросы: как происходит диффузия жидких компонентов к кристаллу в камере растворения, разрушение шихты, каков механизм химического взаимодействия, влияние неоднородности поверхности растворения и др.

Трудности экспериментального получения данных, характеризующих параметры процессов, происходящих в автоклаве при высоких давлениях и температурах, предопределили использование вычислительной техники для описания этих процессов.

Задачей нашего исследования является оценка вероятностного механизма процесса растворения шихты методом математического моделирования для создания математической модели, которая является основой при создании АСУТП. Использование этого метода объясняется отсутствием в настоящее время полной теоретической модели процесса растворения кварца при гидротермальном синтезе минералов. За основу нами принят следующий механизм процесса растворения. На начальном этапе происходит диффузия диполей воды и ионов гидроксила к поверхности шихты из объема камеры растворения через двойной диффузионный слой: жидкий диффузионный слой толщиной  $\delta_1$  (рис. 1) и твердый диффузионный слой, образующийся за счет трещин, изломов, следов декрепитации, толщиной  $\delta_2$ .

Продиффундировавшие диполи и ионы гидроксила адсорбируются на поверхности раздела фаз в твердом диффузионном

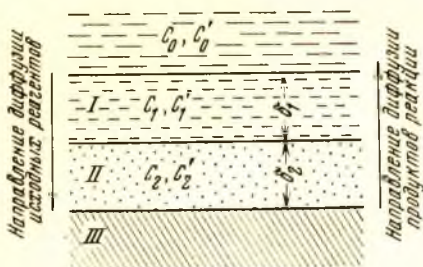


Рис. 1. Схематическое изображение модели растворения шихты (кристаллов кварца):

*I* — жидкий диффузионный слой раствора, толщина слоя  $\delta_1$ ; *II* — твердый диффузионный слой, примыкающий к поверхности твердой частицы, толщина слоя  $\delta_2$ ; *III* — непрореагировавшая часть («ядро») растворяемого вещества;  $C_0$  и  $C_0'$  — соответственно концентрации исходных и конечных продуктов реакции во внешнем объеме камеры растворения;  $C_1$  и  $C_1'$  — концентрации исходных и конечных продуктов реакции на границе твердого и жидкого диффузионных слоев;  $C_2$  и  $C_2'$  — концентрации исходных и конечных продуктов реакции на поверхности ядра

образования  $n(\text{H}_2\text{O})[\text{Si}(\text{OH})_5]^-$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , которые десорбируются с поверхности частиц в реакционный объем, претерпевая там дальнейшее химическое превращение. В общем случае математическая модель приведенного процесса растворения относится к классу сложных гетерогенных реакций и должна отражать основные стадии этого процесса [67]:

- диффузию исходных веществ из объема камеры растворения через двойной диффузионный слой к активной поверхности;
- адсорбцию реагентов на активной поверхности элементарного объема кварца;
- химическое взаимодействие;
- десорбцию продуктов реакции;
- диффузию продуктов реакции в объеме камеры растворения.

При создании модели за основу взяты данные на стадии гетерогенного процесса, отражающего растворение кварцевой шихты в водном растворе, кроме того, приняты дополнения, позволяющие оценить механизм растворения. Отсутствие единого мнения по механизму растворения и сложность процессов химического взаимодействия, обусловленных ближе и дальше гидратацией, квантохимическими свойствами атома кремния, перестройкой молекулярных орбиталей и т. д., а также анализ экспериментальных работ [181, 201, 209, 229, 226] позволили сложную химическую реакцию  $\text{SiO}_2$  с щелочными растворами

слое за счет хемосорбции. В результате адсорбции воды и ионов на кристаллической поверхности кварца образуется гидратированный мономолекулярный слой. В качестве центров десорбции выступают силоксановые  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -мостики. Адсорбция происходит главным образом вследствие дисперсионного взаимодействия. В результате адсорбции за счет разрыва нескомпенсированных силоксановых связей ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) образуются частицы с активными центрами на поверхности. В диффузионном слое частицы по активным центрам ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ ) и ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv^{\text{OH}}$ ) [95] вступают в химическое взаимодействие с молекулами воды и ионами гидроксила до

представить в виде последовательно-параллельных элементарных актов:

1.  $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_1} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{SiO}_2 + 4\text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_2} \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.  $2\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_3} \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_4} \text{Na}_2 [\text{H}_2\text{SiO}_4]$
5.  $\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_5} \text{Na} [(\text{H}_2\text{O}) \text{Si} (\text{OH})_3]$
6.  $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_6} \text{Si} (\text{OH})_4$
7.  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_7} \text{Na} [\text{H}_3\text{SiO}_4]$
8.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_8} \text{Na}_2 [\text{H}_2\text{SiO}_4]$
9.  $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_9} \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH}$
10.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_{10}} \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$
11.  $\text{Si} (\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_{11}} \text{Na} [(\text{H}_2\text{O}) \text{Si} (\text{OH})_3]$
12.  $\text{Si} (\text{OH})_4 + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_{12}} \text{Na} [\text{H}_3\text{SiO}_4] + \text{H}_2\text{O}$
13.  $\text{Na} [\text{H}_3\text{SiO}_4] + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_{13}} \text{Na}_2 [\text{H}_2\text{SiO}_4] + \text{H}_2\text{O}$
14.  $\text{Na}_2 [\text{H}_2\text{SiO}_4] + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_{14}} \text{Na}_3 [\text{HSiO}_4] + \text{H}_2\text{O}$
15.  $\text{Na}_3 [\text{HSiO}_4] + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_{15}} \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
16.  $\text{Si} (\text{OH})_4 + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_{16}} \text{Na} [\text{Si} (\text{OH})_3]$

В первую стадию, происходящую на границе раздела твердой ( $\text{SiO}_2$ ) и флюидной фаз, входят реакции (1)—(7) гидратации, приводящие к образованию либо мономерной ортокремневой кислоты [97, 181, 228], либо различного вида аквакомплексов [46]. В эту же группу включены процессы, приводящие к образованию относительно простых ионов [201, 209, 229].

Во вторую группу реакций (8)—(16), происходящих на границе раздела диффузионных слоев, включены реакции дегидратации ортокремневой кислоты [10, 171], образования аквакомплексов [35], полимеризации [96, 226].

Математическая модель указанной гетерогенной реакции строилась в виде системы дифференциальных уравнений и соответствующей ей структурной схемы, которые позволяют оценить механизм данного процесса. Для упрощения математического описания механизма процесса приняты допущения, существенно не искажающие картину процесса:

— адсорбционно-десорбционный механизм реакции соответствует схеме Лангмюра;

— гидродинамические условия, при которых протекает процесс, постоянны;

— отсутствие автокатализа в процессе растворения;

— перенос частиц определяется только молекулярной диффузией;

— адсорбция первичных продуктов происходит на границе раздела фаз в твердом диффузионном слое;

— полимеризация, коагуляция и т. д. форм существования  $\text{SiO}_2$  происходит в объеме автоклава;

— распределение первичных продуктов и продуктов реакции в диффузионных слоях одномерно.

При построении математической модели нами предполагалась стационарность концентраций веществ на активной поверхности, когда для исходного вещества скорость адсорбции равна сумме скоростей десорбции и поверхностной химической реакции, а для продуктов реакции сумма скоростей адсорбции и поверхностной химической реакции равна скорости их десорбции.

Математическая модель процесса растворения запишется в виде системы уравнений:

а) для  $\text{OH}^-$

$$\frac{dC_{0,\text{OH}^-}}{dz} = RS_0 \left( \alpha C_{2,\text{OH}^-} - \beta \sum_{i=1}^4 K_i C_{\text{SiO}_2,0} \int_0^z C_{2,\text{OH}^-} d\tau \right) -$$

$$- D_1 \frac{S}{\delta_1} (C_{0,\text{OH}^-} - C_{1,\text{OH}^-}) + \sum_{i=11}^{16} K_i C_{1,\text{OH}^-}^* C_{1,\text{сплион}},$$

$$dC_{2,\text{OH}^-} = D_{2,\text{OH}^-} \frac{\partial^2 C_{1,\text{OH}^-}}{\partial x^2},$$

$$C_{1,\text{OH}^-} = C_{1,\text{OH}^-}^* + C'_{1,\text{OH}^-},$$

$$\frac{dC_{\text{OH}^-}^{\text{алс}}}{d\tau} = \frac{dC_{\text{OH}^-}^{\text{дес}}}{d\tau} + \frac{dC'_{1,\text{OH}^-}}{d\tau};$$

аналогичными соотношениями описывается материальный баланс для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ;

б) для  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$

$$\frac{dC_{0,\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}}{dz} = \frac{dC_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}}{dz} - K_{14} \varepsilon_{21} C_{1,\text{OH}^-}^* C_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} +$$

$$+ K_8 \omega_{21} C_{\text{SiO}_2} - C_{1,\text{OH}^-}^* + K_{13} C_{\text{H}_2\text{SiO}_4} - \varepsilon_{22} C_{1,\text{OH}^-}^*,$$

$$\frac{dC_{H_2SiO_4^{2-}}}{d\tau} = D_2 \frac{\partial^2 C_{H_2SiO_4^{2-}}^{\text{dec}}}{\partial x^2},$$

$$C_{H_2SiO_4^{2-}}^{\text{dec}} = \int_0^{\tau} C_{H_2SiO_4^{2-}}^{x, b} d\tau + \alpha SR \int_0^{\tau} C_{H_2SiO_4^{2-}}^{\text{dec}} d\tau,$$

$$\frac{dC_{H_2SiO_4^{2-}}^{x, b}}{d\tau} = K_1 \varepsilon_{11} C_{\text{OH}^-}^{\text{acc}} - C_{SiO_4^{4-}};$$

аналогичными уравнениями — материальный баланс для  $H_3SiO_4^-$ ;  $HSiO_4^-$ ;  $[Si(OH)_5]^-$ ;  $(H_2O)[Si(OH)_5]^-$ ;

в) для  $SiO_3^{2-}$

$$dC = \frac{D_{1, SiO_3^{2-}}}{\delta_1} S \left[ \int_0^{\tau} D_{2, SiO_3^{2-}} \frac{\partial^2 C_{SiO_3^{2-}}^{\text{dec}}}{\partial x^2} d\tau - \int_0^{\tau} K_8 C_{1, SiO_3^{2-}} - C_{\text{преак}}^{\text{1, HOH}} d\tau - \frac{1}{2} \int_0^{\tau} K_9 C_{1, SiO_3^{2-}} - C_{\text{преак}}^{\text{1, HOH}} d\tau - \int_0^{\tau} K_{10} C_{1, SiO_3^{2-}} - C_{1, Si_2O_5^{2-}} - C_{\text{преак}}^{\text{1, HOH}} d\tau - C_{0, SiO_4^{2-}} \right],$$

$$\frac{dC_{SiO_3^{2-}}^{\text{dec}}}{d\tau} = K_1 C_{SiO_4^{4-}} C_{\text{OH}^-}^{\text{acc}} + \alpha_{2, SiO_3^{2-}} C_{SiO_3^{2-}}^{\text{dec}} - SR_0;$$

аналогичными уравнениями описывается материальный баланс для  $SiO_4^{4-}$ ,  $Si_2O_5^{2-}$ ,  $Si_3O_7^{2-}$ , где  $K_i$  — константа скорости  $i$ -той реакции;  $R_0$  — доля свободной поверхности;  $D_1$  — коэффициент диффузии в твердом диффузионном слое;  $D_2$  — коэффициент диффузии в жидком диффузионном слое;  $\alpha$  — константа скорости адсорбции;  $\beta$  — константа скорости десорбции;  $S = f(S_0)$  — величина активной поверхности, зависящей от состояния исходной поверхности.

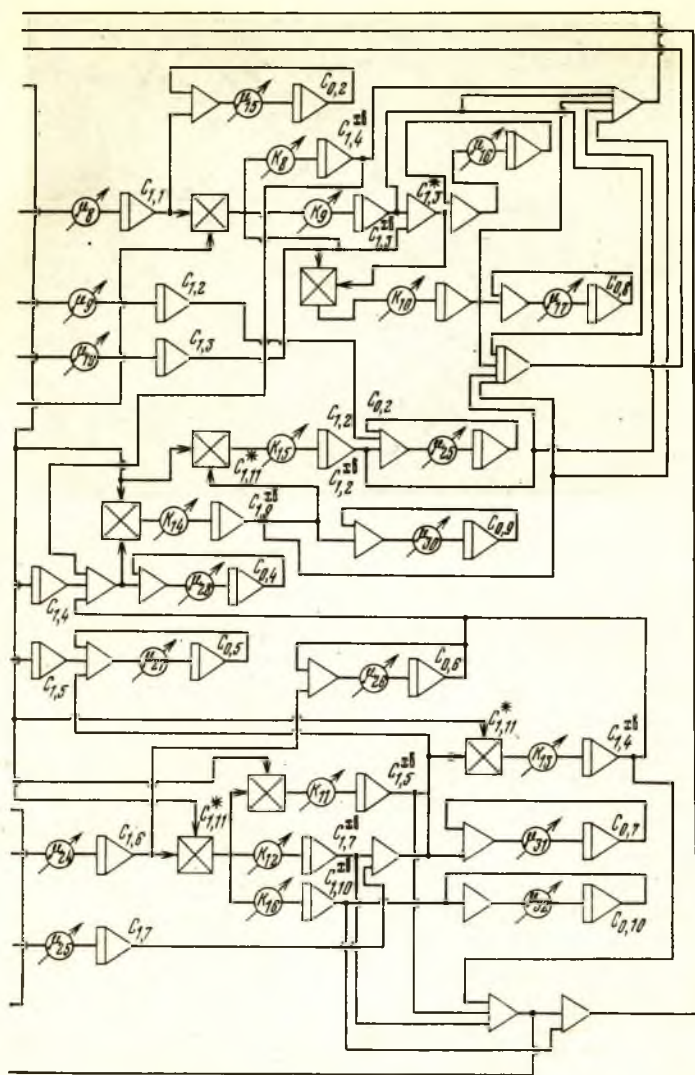
Структурная схема математической модели изображена на рис. 2.

1. Предложена математическая модель, отражающая макрокинетику процесса растворения кварца в условиях гидротермального синтеза.

2. Модель позволяет оценить механизм растворения, который включает кинетику химических реакций, адсорбцию исходных и промежуточных продуктов, их десорбцию, диффузию через твердый и жидкий слои.

3. Детерминированная математическая модель может служить составной частью модели синтеза монокристаллов кварца, а также основой для построения алгоритмов управления в АСУТП.





В данной монографии приведены результаты кристалломо­ рфологических исследований методами рентгенофазного анализа, оптической и электронной микроскопии новообразований кри­ стобалита — промежуточных продуктов перекристаллизации аморфного кремнезема в кварц. Перекристаллизация аморф­ ного кремнезема марки ОСЧ-14—4 осуществлялась в гид­ ротермальных условиях в интервале температур 350°—380° С при давлении 25—50 кг/см<sup>2</sup> в течение 10 сут в дистиллирован­ ной воде в автоклавах емкостью 24 л из стали ЭП-961Ш. Полу­

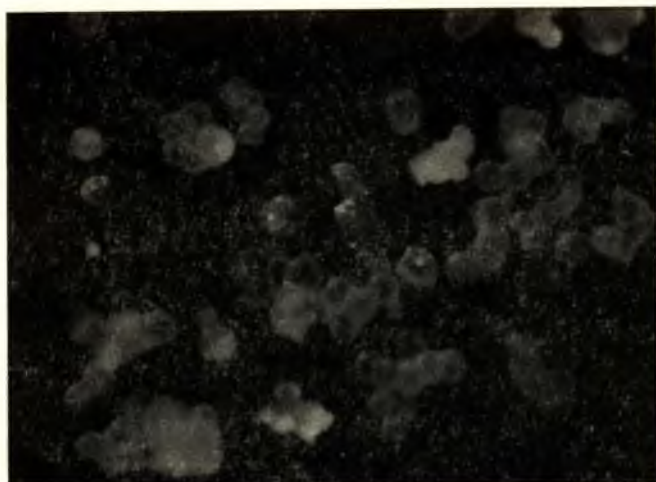


Рис. 3. Агрегаты сферолитов кристобалита. Ув. 50

прозрачные и непрозрачные молочно-белые сферические образования (сферолиты) кристобалита (рис. 3) со среднестатистическим размером диаметра 0,1 мм (значения размеров варьируют в пределах 0,3—0,03 мм) образуются наряду с кварцем во всем объеме контейнера.

По данным петрографического анализа, сферолиты изотропные или очень слабо ( $0,002 \approx$ ) анизотропные с показателем преломления равным  $1,467 \pm 0,001$  ( $n$  кристобалита = 1,484—1,486). По показателю преломления синтетический кристобалит близок к природному люссатиту [93].

Рентгенофазовые исследования продуктов перекристаллизации кремнезема проводились на дифрактометре ДРОН-1:  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni — фильтр со скоростью съемки 0,5—2 град/мин по шкале счетчика. Кристаллы кварца, находившиеся в конечном продукте, использовались при дифрактометрической съемке в качестве внутреннего стандарта. На дифрактограммах хорошо видно, что отражения, принадлежащие кристобалиту, значительно уширены по сравнению с кварцевыми. Определение кажущихся размеров кристаллитов кристобалита по стандартным методикам [83] дает величины 500—1000 Å.

Из электронномикроскопических методов использовались реплики, дифракционный контраст и микродифракция. Для дифракционного контраста и микродифракции препараты готовились путем раздавливания образцов между двумя стеклами с последующим нанесением сухим способом тончайших осколков на угольные подложки. Для получения реплик была разработана специальная методика.

На предметное стекло размером 10 x 10 мм ровным тонким слоем наносился силикатный клей. На клеевую поверхность насыпался порошок образца, излишки стряхивались, а прилипшие частички выравнивались по плоскости прижатием другого стекла. После сушки в течение 3 ч препарат тщательно обдувался и помещался в вакуумную установку для нанесения платиноугольной реплики. Реплика укреплялась дополнительно тонким слоем углерода и отделялась в горячей плавиковой кислоте. После отделения реплика выдерживалась в кислоте еще в течение 10—15 мин для удаления продуктов реакции. Затем следовала промывка реплик в горячей дистиллированной воде и монтировка их на медные сеточки, на которые предварительно наносилась угольная подложка. Для изготовления реплик со сколов сферолитов образцы растирались в агатовой ступке.

Дополнительная информация была получена с помощью травления образцов в 10 % HF в течение 2 мин.

По данным электронной микроскопии, на поверхности сферолитов наблюдаются изометричные микрокристаллы различных ориентировок со среднестатистическим размером 1 мкм (рис. 4). У полупрозрачных сферолитов микрокристаллы имеют близкие размеры  $\sim 1$  мкм и сглаженные скругленные формы без четких вершин и ребер. На белых непрозрачных сферолитах микрокристаллы отличаются размерами (0,05—3 мкм) и имеют четкую совершенную огранку.

На сколах сферолитов обнаруживается их внутреннее строение (рис. 5). Микрокристаллы, ограненные с поверхности, уходят в глубь сферолита в виде блоков. Картины микродифракции подтверждают монокристалльность блоков, и в то же время показывают их дефектность и разориентировку. По данным микродифракционных измерений, кристаллическая структура блоков относится к низкотемпературному кристобалиту, что согласуется с данными рентгенофазного анализа.

На микроизображениях кристобалитовых областей, полученных с помощью дифракционного контраста, наблюдается штриховка (рис. 6), а на изображениях микродифракции — перпендикулярно к этой штриховке присутствуют или тяжи, перпендикулярные к плоскости (101), или экстрарефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям 8,2 Å. Присутствие тяжей на картинах микродифракций кристобалита отмечалось ранее [189] и интерпретировалось как двойникование в псевдокубической плоскости {111}, происходящее при понижении температуры среды, в которой образовался высокотемпературный кристобалит. В указанной работе отмечалось наличие экстрарефлексов, а их появление связывалось с двойникованием [189]. Однако существование экстрарефлексов на картинах микродифракций вдоль тяжей свидетельствует об имеющейся упорядоченности в двойниковании, что в свою очередь характеризует



Рис. 4. Поверхность полупрозрачного сферолита



Рис. 5. Диаметральнй скол сферолита

наличие политипии в структуре кристобалита. В данном случае — политип 6С (8,2 Å), а политип в кристобалите — 9С (12,3 Å) [189]. Явление политипии для кристобалита и тридимита характерно для структур указанных типов и подтверждено экспериментально для тридимита [52].

Кристаллитовые блоки углубляются внутрь сферолита на 0,1—0,3 его радиуса (кристаллитовый слой 1). Ближе к центру сферолита располагается еще один слой 2 толщиной 0,2—0,3 радиуса, в котором кристаллитовые зерна существуют обособленно в массе аморфного кремнезема. Для некоторых сферолитов в соотношениях толщин поясов

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{(0.1 - 0.3) R}{(0.2 - 0.3) R}$$

иногда наблюдаются отклонения. В слое 1 размер кристаллитовых блоков уменьшается от периферии к центру и становится равным нулю на границе пояса. Ядро сферолита радиусом 0,7—0,5  $R$  представляет собой сплошную массу аморфного кремнезема. Однако в отличие от исходного аморфного кремнезема, представленного пористой, рыхлой массой, состоящей из аморфных частичек  $\text{SiO}_2$  изометричной формы размером 50—70 Å, ядро сферолита выполнено плотным сплошным веществом, в котором даже при очень большом увеличении не просматривается какой-либо текстуры. Таким образом, сферические образования имеют аморфное ядро, слой 2, содержащий зародыши кристаллитовой фазы, и слой 1, в котором кристаллитовые блоки, контактируя друг с другом, при выходе на поверхность приобретают более или менее совершенную огранку. По определению, сферолит — это поликристаллическое образование сферической формы, в котором плотноупакованные плоскости ориентированы радиально [109]. Согласно этому определению, мы не можем называть сферолитами поликристаллические агрегаты, являющиеся основным объектом наших исследований. Но поскольку эти образования имеют некоторые свойства сферолитов, мы будем пользоваться термином «сферолит».

На границе ядро — слой 2 можно наблюдать зародыши размером 20—30 Å. На микроизображениях зародышей, полученных с помощью дифракционного контраста, наблюдаются полосы, свидетельствующие о двойниковании и политипии. Так как в условиях наших экспериментов высокотемпературный кристаллит является неустойчивой фазой, то, очевидно, в системе образуется только низкотемпературный кристаллит. По представлениям О. Флерке [194], при низких температурах в присутствии щелочных ионов может происходить переслаивание трехслойных пакетов для кристаллита АВСАВС. Подобное переслаивание может быть неупорядоченным, что приводит к появлению сверхструктур — политипов или к формированию двойников.

В одном случае кристаллитовые блоки размером 200—600 Å, т. е. почти на стадии зарождения, были обнаружены на поверхности сферолитов в виде ограненных шестигранных столбчатых микрокристаллов. Образование новых слоев проис-

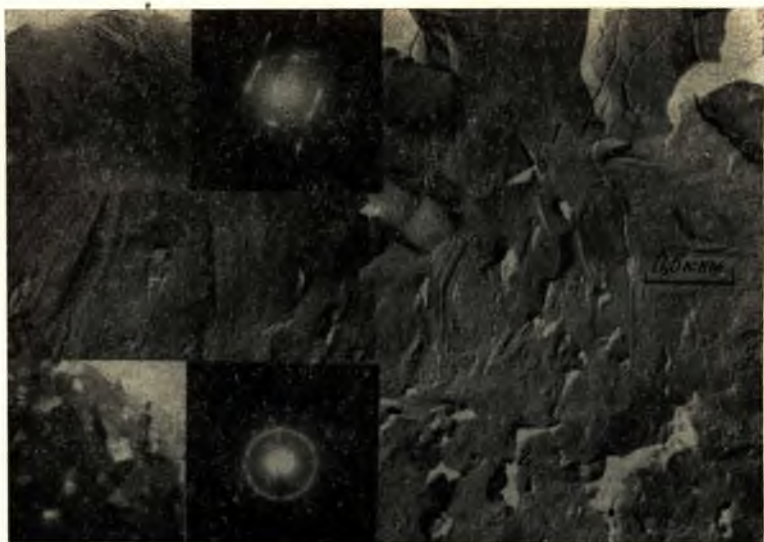


Рис. 6. Скол сферолита в приповерхностной зоне. На врезках — картины микродифракций со слоев 1 и 2 и соответствующие им снимки на просвет

ходит на грани (101), имеющей псевдогексагональную форму. Высота нового слоя варьирует в пределах 80—20 Å. 20 Å являются пределом разрешения реплики, поэтому возможно, что новые зародышевые слои в некоторых случаях имеют и меньшую высоту. Тонкие линии, расстояния между которыми равны высотам зарождающихся слоев, наблюдаются на боковых гранях микрокристаллов. Оставшиеся на боковых гранях полосы свидетельствуют о несоответствии физических свойств боковых сторон зародышевого слоя боковым сторонам граней микрокристалла, что является, по-видимому, следствием случайных разворотов зародышевого слоя на 60 или 120°. Все это позволяет считать, что двойники и политипы образуются сразу на грани (101) в форме зародышей новых слоев.

В этих же областях вместе с предельно разрешимыми по размеру зародышами кристобалитов присутствуют предельно разрешимые поры. Можно наблюдать (см. рис. 5, 6), что при удалении от ядра сферолита к периферии в слое 2 и частично в слое 1 размер пор и их количество увеличиваются; размеры кристобалитовых областей в этом направлении также увеличиваются. Это можно объяснить тем, что удельный вес аморфного кремнезема сферолита, по-видимому, близок к удельному весу опалов, колеблющемуся в пределах 1,99—2,25 в зависимости от содержания воды. Удельный вес низкотемпературного кристобалита составляет 2,32. Поэтому при возникновении кристобалитовой фазы в аморфном кремнеземе должны образовывать-



Рис. 7. Штриховка и пирамидки на протравленных поверхностях граней микрокристаллов

ся усадочные поры тем больше по размеру, чем больше размеры кристаллитовых областей.

Возникновение усадочных пор имеет важное значение, объясняющее для системы первоначальное формирование сферических образований аморфного кремнезема и затем зарождение кристаллитовой фазы в процессе диффузионного движения ионов-минерализаторов от поверхности образований вглубь.

Особенность кольцевой картины микродифракций, полученных с осколков из слоя 2 (размеры блоков 200—500 Å), заключается в том, что рефлексы (отвечающие одному и тому же межплоскостному расстоянию) не ложатся строго по кольцу, а отклоняются в пределах 2—5% (см. рис. 6). В процессе работы с природными опалами [172] с осколков молочно-белой разновидности были получены точно такие же картины микродифракций. В блоках размерами 200—500 Å отчетливо прослеживался полосчатый контраст, обнаруживающий двойникование; в природных образцах, точно так же как и в синтетических, присутствовали поры.

На расстоянии 1—2 мкм от поверхности сферолита количество пор резко снижается (см. рис. 6). На свежих и особенно протравленных сколах сферолитов этих областей хорошо различаются границы блоков и их внутреннее строение, характеризующееся более или менее выраженной штриховкой. Штриховка прослеживается и далее — на головках кристаллитовых блоков.

Ориентировку блоков удается проследить на приповерхностных сколах — сегментах и особенно на поверхностях граней,

имеющих штриховку. Изучение штриховок показало, что плотноупакованные плоскости (101) в кристобалитовых блоках в основном ориентированы нормально (имеется небольшой процент отклонений, иногда значительных). Таким образом, можно считать, что в приповерхностной области агрегата происходит характерный для сферолита рост кристаллических субиндивидов.

При травлении кристобалитовых блоков в местах штриховки появляются гребенчатые полосы (рис. 7), подтверждающие предположение о различии физических свойств двойников и поли типов. В случае послойного удаления материала в травителе, кроме гребенчатых полос, на одних гранях наблюдаются треугольные ямки травления, а на других — правильные четырехугольные пирамидки (см. рис. 7). Участки кристобалитовых блоков, приуроченные к этим пирамидкам, характеризуются пониженной растворимостью. Поскольку в продуктах перекристаллизации обнаруживалась кварцевая фаза, то можно предположить, что в кристобалитовых блоках возникли зародыши кварца.

### **Выращивание монокристаллов канкринита**

Канкринит относится к группе алюмосиликатов с каркасной структурой. Особенности строения его каркаса связаны с наличием в структуре каналов диаметром 6,2 Å, обеспечивающих канкриниту характерные для цеолитов ионообменные свойства [176]. Установлено [17, 33, 63, 127], что синтетические монокристаллы канкринита обладают пьезомодулем, значительно превышающим эту характеристику кварца. В природе не найдено прозрачных кристаллов канкринита, на которых можно провести измерения кристаллофизических констант, поэтому возникла необходимость вырастить однородные монокристаллы этого минерала, пригодные по размерам для исследований.

Мелкие кристаллы канкринита гидротермальным методом впервые были получены в 1887 г. [167]. Позднее Виар [137] синтезировал миллиметровые кристаллы канкринита с примесью анальцима при температурах 360—420°C. Баррер и Уайт [177] получили канкринит в виде гексагональных призм размером до 0,5 мм. С 1961 г. работы по синтезу канкринита начали проводиться в ИК АН СССР [73, 84]. В результате Б. Н. Литвиным и Л. Н. Демьянец [84] был разработан гидротермальный способ выращивания достаточно крупных, но трещиноватых кристаллов натродэвина на затравочных пластинах из природных кристаллических агрегатов канкринита. В дальнейшем эксперименты по гидротермальному синтезу канкринита проводились во ВНИИСИМСе Л. В. Парусниковой и Н. И. Петровой, что позволило воспроизвести результаты Б. Н. Литвина и Л. Н. Демьянец и вырастить кристаллы размером до 30 см<sup>3</sup>.

Однако существенного улучшения качества кристаллов достигнуть не удалось, и в 1964 г. опыты были прекращены.

С 1973 г. работы по совершенствованию методики синтеза канкринита были проведены во ВНИИСИМСе Ф. А. Белименко и В. Е. Хаджи. С учетом пожеланий и предложений со стороны руководства Отделения общей физики и астрономии АН СССР выращиваемые во ВНИИСИМСе кристаллы передавались для исследований И. Б. Кобякову (Президиум АН СССР).

Кристаллизация канкринита осуществлялась методом температурного перепада в 24-литровых автоклавах из стали ЭИ-96 1Ш. Для защиты аппаратуры от воздействия агрессивных высококонцентрированных щелочных растворов использовались платиновые и серебрянные «плавающие» футеровки объемом от 3 до 5 л. Температурный перепад поддерживался с помощью наружных электронагревателей. Для обеспечения заданного массообмена снаружи и внутри коррозионнозащитных контейнеров устанавливались диафрагмы. Температура в этих зонах роста и растворения измерялась с помощью хромель-копелевых термопар, расположенных в карманах реакционного объема кристаллизатора. В каждом опыте выполнялись контрольные замеры распределения температур в автоклаве. Кроме того, было проведено 50 экспериментов по определению  $P - V - T$ -зависимостей рабочих растворов, обработке ввода автоклавов в режим и детальному изучению внутренних температурных полей в автоклавах и коррозионнозащитных контейнерах. Ввод сосудов в режим осуществлялся с темпом  $20^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ . Травление велось до температуры  $320^{\circ}\text{C}$  в течение 8—10 ч. При этом глубина травления затравок достигала 1÷1,2 мм, что способствовало снижению количества трещин в нарощем слое.

Лучшие результаты были получены при использовании в качестве шихты канкринита, синтезированного из природных алюмосиликатов натрия. Применение окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в стехиометрическом отношении не привело к улучшению качества кристаллов. Так как природные алюмосиликаты натрия довольно многочисленны, мы остановились на четырех, наиболее близких по стехиометрии к канкриниту, разновидностях. Преимущественно использовался тувинский (месторождение Даханур) природный канкринит в виде поликристаллической разновидности, представленной блоковыми крупнокристаллическими разноориентированными полупрозрачными агрегатами серого цвета с многочисленными трещинами спайности и включениями темноцветных минералов. Для шихты применялись также хибинский нефелин, натролит и содалит. Эти опыты показали, что состав природной шихты практически не влияет на результаты синтеза.

В качестве растворителя применялись 15—25 %-ные водные растворы гидроксида натрия с добавками десятых и первых единиц весовых процентов гидроксида лития, углекислого лития,

фтористого и углекислого натрия. Температура кристаллизации в зоне роста задавалась в соответствии с рекомендацией авторов методики, изложенной в работах [9, 73, 84], и составляла 380—420°C. Было установлено, что изменение давления в пределах 300—900 кгс/см<sup>2</sup> не оказывало существенного влияния на скорость роста и качество кристаллов.

Поскольку трещины в синтетическом канкрините преимущественно наследуются от затравки, основное внимание уделялось исследованию возможности устранения трещин и включений в кристаллах за счет селекции затравочного материала. Применялись содалитовые затравки, проводилось снижение скорости роста и наращивания на затравки с граничными слоями благородных металлов. Проводилось также разрачивание кристаллов спонтанного зарождения и варьировались темпы охлаждения автоклавов после завершения ростовых циклов.

В первой серии экспериментов применялись затравки из поликристаллического тувинского карбонат-канкринита. В последующих опытах затравки вырезались из наиболее однородных областей синтетических кристаллов. Практически все выращенные кристаллы были подвержены растрескиванию. По морфологическим признакам можно выделить следующие группы трещин:

— незалеченные трещины, распространяющиеся от поверхности затравки через наросший слой в направлении, параллельном грани (1120), и пересекающие кристаллы на отдельные блоки с сечением в плоскости (0001) ~ 10 x 12 мм;

— частично залеченные трещины, субпараллельные плоскости (0001), локализованные в средней части призматического пояса в прилегающих к затравочным поверхностям наросших слоях;

— вуалевидные трещины размером от 1 до 2 мм, обнаруживаемые в кристаллах, выращенных на затравку, и в кристаллах спонтанного зарождения;

— игловидные, вытянутые вдоль оси  $L_6$ , залеченные трещины и полости в прилегающем к затравке наросшем слое толщиной до 4 мм.

Отбором наиболее однородных участков кристаллов для затравок и последовательным многократным (до 6 циклов) разрачиванием удалось значительно уменьшить общее количество трещин; однако даже лучшие по однородности образцы канкринита все еще непригодны для использования в технических целях из-за мелкой трещиноватости (рис. 8). За счет подбора наиболее качественного затравочного материала в ряде экспериментов удалось вырастить кристаллы с визуально однородными областями размером до 16 x 10 x 8 мм. Таким образом, метод селекции позволяет повышать однородность кристаллов канкринита, но чрезвычайно медленно, и не устраняет все раз-

новидности трещин. Поскольку крупные спайные трещины распространяются в направлении, совпадающем с вектором максимальной скорости роста кристалла, получить бездефектные кристаллы канкринита не представляется возможным на основе имеющихся методик.

В процессе выполнения экспериментов было установлено, что снижение скорости роста пинакоида до значений порядка  $\sim 0,1$  мм/сут способствует уменьшению количества трещин и включений. Однако для реализации этой возможности требуются кристаллизационные циклы длительностью не менее 250—300 сут, что существенно осложняет работу.

Предпринимались попытки разрачивания наиболее крупных и однородных кристаллов спонтанного зарождения. Установлено, что на таких затравках может быть достигнуто однородное нарастание, но требуется тщательный подбор параметров ввода в режим для исключения образования дефектной, переходной от затравки к нарощенному слою, области. Из-за малых размеров спонтанных кристаллов в сечении (0001) и весьма низких скоростей роста граней призматического пояса невозможно получить в практическом аспекте представляется разработка методики массового разрачивания в длительных циклах спонтанных кристаллов канкринита на специальных кристаллодержателях с поверхностями положительной кривизны. Работы в этом направлении могут быть начаты лишь в том случае, если будут установлены перспективы массового использования малогабаритных заготовок из канкринита.

По рекомендации сотрудников Института кристаллографии (ИК АН СССР) в отдельных опытах использовались затравки синтетического канкринита, покрытые граничными слоями серебра и золота путем напыления их в вакууме. Однако эти покрытия отслаивались от затравки, что не позволило оценить



Рис. 8. Монокристаллы канкринита

эффективность предложенного способа повышения однородности кристаллов.

Изучалась возможность выращивания канкринита на затравки из синтетического содалита. В 15—18 %-ных растворах гидроокиси натрия на содалитовых затравках образуются монокристаллы канкринита, ориентированные вдоль четырех тройных осей. При наращивании канкринита на содалитовые затравки, очевидно, вследствие гетерометрии в местах срастания в корневых частях кристаллов также образуются трещины, рассекающие весь выросший слой.

В результате проведения шестидесяти ростовых экспериментов отработаны режимы выращивания канкринита на затравку, позволяющие с высокой степенью воспроизводимости получить кристаллы с толщиной выросшего слоя до 25—30 мм в направлении оси  $L_6$ ; кроме того, существенно повышена однородность кристаллов и получены визуально однородные монокристалльные блоки канкринита объемом до 1,0 см<sup>3</sup>; выращены и переданы для исследований опытные партии монокристаллов канкринита повышенной однородности, что позволило определить структуру этого минерала, его кристаллофизические характеристики, а также природу аномального пьезоэффекта.

#### **Влияние условий выращивания на совершенство кристаллов кальцита**

Спектральное светопропускание монокристаллов кальцита, синтезированных методом зонной плавки с движущимся растворителем и гидротермальным методом из щелочных и кислых растворов [60, 129], соответствует лучшим сортам природного кристаллосырья. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии условий выращивания на однородность синтетических кристаллов кальцита, которая также определяет качество исландского шпата.

В работе рассмотрены причины возникновения трещин, твердых и газовой-жидких включений, зонарных неоднородностей и дислокаций в кристаллах кальцита, полученных в гидротермальных условиях методом температурного перепада из водных растворов галогенидов аммония в сосудах высокого давления, описанных ранее [60, 110, 129]. Особенности внешней морфологии кристаллов более подробно изложены в работах Ю. В. Погодина, В. М. Сергеева и др. [110, 129]. При исследовании оптической однородности и внутренней морфологии использовались спектрофотометр, поляризационный микроскоп, установка со светящейся точкой, избирательное травление и рентгеновская топография.

Трещины характерны для кристаллов кальцита, обладающих, как известно, совершенной спайностью. В синтетическом кальците наблюдаются трещины раковистые и по спайности.

К последним относятся глубокие, рассекающие затравку и выросший слой, и неглубокие поверхностные трещины, а также эллипсоидные иризирующие трещины. Поскольку в кристаллах отсутствуют залеченные трещины, содержащие жидкую фазу, то, по-видимому, образование всех трещин вторично и связано с температурным воздействием при выводе автоклавов из режима роста и их дегерметизации.

Раковистые и глубокие трещины по спайности появляются, когда кристаллы извлекаются из горячего раствора при так называемом тепловом ударе. Происхождение сетки поверхностных (не глубже 1 мм) трещин вызвано, очевидно, быстрым охлаждением внешних слоев кристалла при высокой скорости снижения температуры. Эллипсоидные иризирующие трещины в виде блесток от 0,2 до 5 мм в поперечнике, параллельные плоскостям спайности, всегда связаны с твердыми включениями. Они обусловлены различиями коэффициентов термического расширения кальцита и вещества включений.

Использование оптимального темпа охлаждения автоклавов, предохранение кристаллов от тепловых ударов и твердых включений позволило воспроизводимо получать нетрещиноватые моноблоки кальцита объемом до 50 см<sup>3</sup>.

Твердые включения с поперечником от нескольких микрон до 1 мм в кристаллах синтетического кальцита имеют вид присыпок и хлопьев. Они концентрируются в основном на границе затравка — выросший слой и в пирамидах роста обращенных вверх граней. Источником твердых включений могут быть продукты коррозии футеровки и загрязнения природного исландского шпата, используемого в качестве шихты и затравочных кристаллов. По данным Н. И. Андрусенко [3], в природном кальците обнаружены включения около 40 минералов. По мере растворения шихты эти минералы попадают в раствор и захватываются растущими кристаллами либо в виде изоморфной примеси, либо в виде микроскопических твердых включений.

Экранирование растущих граней от оседающих сверху частиц по методике, разработанной для синтеза кварца [222], и очистка шихтового материала от видимых включений не дает твердым включениям попадать в пирамиды роста синтетического кальцита.

Газово-жидкие включения, как правило, приурочены к зоне регенерации затравки, а также к зонам, образованным в период резких порядка 50 % для перепада температур ( $\Delta T$ ) и 10 % для температуры ( $T$ ) колебаний параметров кристаллизации. Они имеют форму прерывистых или сплошных каналов, расположенных вдоль ребер затравки или параллельно короткой диагонали спайного ромбоэдра с размерами от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Соотношение жидкой и газовой фаз во включениях соответствует коэффициенту заполнения автоклава. Газово-жидкие включения возникают при замыка-

нии полостей, образовавшихся в результате полицентрического («прокольного») роста.

Уменьшение относительных колебаний перепада температур до 10—15 %, температуры кристаллизации до 1—2 % и глубины гидротермального травления затравок до 0,1—0,5 мм позволило вырастить кристаллы без видимых газовой-жидких включений.

Зонарные неоднородности представляют собой слои шириной 10—50 мкм, параллельные растущей поверхности, и отличаются друг от друга по некоторым физическим свойствам (показателям преломления, параметрам решетки и др.). Они выявляются на теневых картинах, полученных с помощью установки со светящейся точкой [53], под микроскопом в толстых шлифах в поляризованном свете (рис. 9) и на рентгеновских топограммах (рис. 10).

Зонарные неоднородности вызваны, очевидно, неравномерным вхождением примесей, что может быть обусловлено колебаниями скорости роста граней. При изучении влияния внешних воздействий (запрограммированные отключения автоклава с последующим вводом их в режим) на рост кристаллов кальцита установлено, что ширина зонарных неоднородностей хорошо коррелирует с длительностью и амплитудой изменения режима.

Дислокации в синтетических кристаллах кальцита выявляются посредством избирательного травления сколов спайности в 90 %-ной муравьиной кислоте и при помощи рентгеновского дифракционного контраста по методу Ланга [128]. Все дислокации имеют ростовое происхождение. В пирамидах роста спайного ромбоэдра дислокации прямолинейны (см. рис. 10) и нормальны к растущей грани (отклонение не превышает 10—15°). В пирамидах роста  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  обнаружено искривление дислокаций (рис. 11), что обусловлено их стремлением занять нормальное положение по отношению к растущей поверхности и характером рельефа грани  $(1\bar{1}20)$ , на вициналях которой наблюдаются грани  $(10\bar{1}1)$  и  $(02\bar{2}1)$ .

Области, прилегающие к границам пирамид роста, практически свободны от дислокаций (см. рис. 10). Подобная секторность обусловлена тем, что количество дислокаций, образованных в процессе роста, незначительно по сравнению с дислокациями, возникшими на границе затравка — выросший слой и унаследованными от затравки.

Плотность дислокаций связана с количеством твердых включений. Так, в областях кристалла, прилегающих к вертикальным и обращенным вниз плоскостям затравок, она колеблется в пределах  $10^3$ — $10^4$  см<sup>-2</sup>. Плотность дислокаций в пирамидах, образованных гранями, растущими вверх, достигает значений  $10^6$  см<sup>-2</sup>.

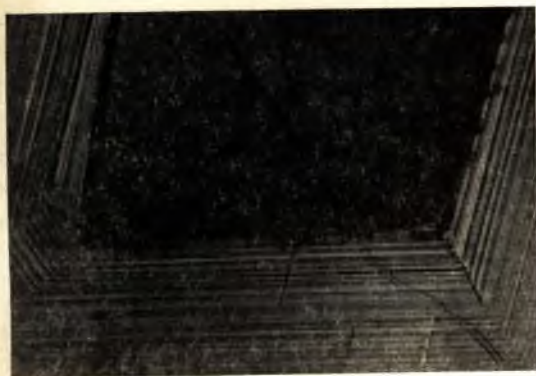


Рис. 9. Зонарные неоднородности синтетического кальцита. Ув. 10



Рис. 10. Рентгеновская топограмма синтетического кальцита с зонарными неоднородностями, вызванными отключением автоклава.

$\text{MoK}_\alpha$ -излучение, отражение (1011). Ув. 4

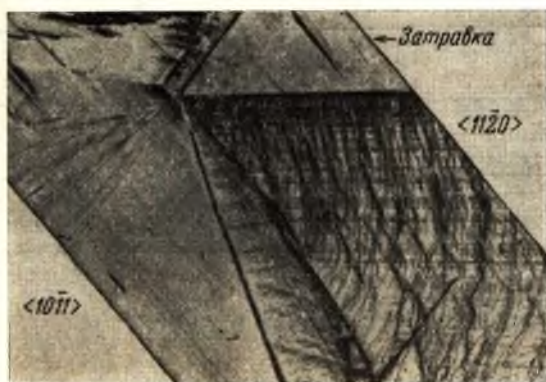


Рис. 11. Искривление дислокации в пирамиде  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Рост кристалла на затравке по  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  происходил в направлении силы тяжести.

$\text{MoK}_\alpha$ -излучение, отражение (1011). Ув. 7

Выращивание кристаллов под экранами в направлении, совпадающем с вектором силы тяжести, уменьшает вероятность захвата твердых включений и образования дислокаций. Соответственно улучшаются оптические характеристики таких кристаллов.

Исследуются характер и причины возникновения дефектов в синтетическом кальците; это помогает искать пути повышения качества кристаллов. Стабилизация процесса выращивания, защита кристаллов от взвешенных частиц и тепловых ударов, использование искусственных бездефектных затравок позволило получить нетрещиноватые кристаллы синтетического кальцита без твердых и газовой-жидких включений, имеющие единичные дислокации и незначительные зонарные неоднородности. В табл. 1 даны результаты измерения светопропускания (спектрофотометр СФ-16) двух кристаллов, полученных на призматических затравках в одном и том же опыте.

ТАБЛИЦА 1  
УДЕЛЬНОЕ СВЕТОПРОПУСКАНИЕ КАЛЬЦИТА, %

Длина волны, нм	Направление луча	Направление роста грани 1120	
		силе тяжести	⊥ силе тяжести
220	⊥ слоям роста	36	30
	слоям роста	39	34
400	⊥ слоям роста	98	88
	слоям роста	97	95
700	⊥ слоям роста	98	92
	слоям роста	98	96

### Области технического применения и гидротермальное выращивание кристаллов цинкита

Монокристаллы цинкита обладают удачным сочетанием полупроводниковых и пьезоэлектрических свойств, что позволяет использовать их в качестве активных элементов устройств, применяемых в различных областях науки и техники.

Упругие, диэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства цинкита отличаются повышенной стабильностью в интервале температур  $300 \div 700$  К [71, 58], что позволяет использовать кристаллы цинкита в качестве высокоактивных элементов устройств, работающих при повышенных температурах.

Фоточувствительность монокристаллов в ультрафиолетовой области на  $3-4$  порядка выше, чем в видимой части спектра [114]. Монокристаллы окиси цинка могут успешно применяться в качестве акустоэлектронного усилителя, работающего на объемных волнах, в качестве беспотерьных линий задержки. Сконструированный на основе монокристалла цинкита усилитель продольных акустических волн работал в диапазоне частот от  $0,6$  до  $2,4$  ГГц и давал усиление в  $20$  дБ [203]. Акустоэлектронные генераторы (АЭГ), использующие в качестве активного элемента пьезополупроводниковые кристаллы, можно применить:

— в качестве предельно компактного передатчика сигналов сверхвысокой частоты (СВЧ), модулированных по частоте;

— в качестве телеметрического передатчика, преобразующего окружающую температуру, освещение и напряжение в сверхвысокочастотно-модулированный сигнал;

— в качестве генератора перестраиваемого напряжения для создания СВЧ и ВЧ супергетеродинного приемника, преобразователя, преобразующего модулированное по интенсивности лазерное излучение в СВЧ-модулированный сигнал.

АЭГ, изготовленный из таких монокристаллических пластин толщиной в несколько десятков микрон, требует очень низких уровней питающих напряжений ( $3 \div 5$  В), что позволяет использовать его в качестве элемента транзисторной схемы. Такие генераторы созданы и изучаются рядом ведущих фирм США, Англии, Японии, Франции. Например, в Англии фирмой Ройял Родар Истеблишмит разработан АЭГ с параметрами: частота генерации СВЧ-колебаний от  $50$  МГц до  $10$  ГГц; ширина генерируемой линии —  $10$  кГц; мощность  $\sim 10$  МВт.

Акустоэлектронные устройства обладают резко улучшенными (по сравнению с имеющимися в настоящее время) габаритно-весовыми характеристиками, высокими показателями стабильности и надежности. Все это создает предпосылки их широкого применения. Наиболее широко используемыми материалами для создания активных акустоэлектронных устройств в настоящее время являются кристаллы сульфида кадмия, окиси цинка, арсенида галлия и антимонида индия.

Сравнительные характеристики данных материалов по результатам работы [203] приведены в табл. 2.

Сравнение характеристик приведенных материалов показывает, что наиболее перспективным для создания активных акустоэлектронных устройств являются кристаллы окиси цинка,

ТАБЛИЦА 2

ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПО ЕГЕРУ [203]

Кристалл	Тип волны	Коэффициент электромеханической связи $K^2$	Скорость звука, см/с ( $\times 10$ )	Подвижность носителей $\mu$ , Ом/Вс	Диффузионная частота $f_D = \frac{v^3}{D}$ , ГГц
CdS	Сдвиговая Продольная	0,04	1,8	300	0,68
		0,04	4,4	300	4,10
ZnO	Сдвиговая Продольная	0,053	2,7	200	2,30
		0,116	6,3	200	12,55
GaAs InSb		0,0038	3,4	8000	0,091
		0,0013	2,3	510	0,00255

так как в этом кристалле можно получить наиболее эффективное взаимодействие между акустической волной и дрейфующими носителями, обусловленное высокими значениями коэффициента электромеханической связи.

В природе не встречаются кристаллы цинкита, которые можно было бы использовать в технических целях. Скопления мелких трещиноватых кристаллов со значительным количеством примесей встречаются в контактово-метасоматическом месторождении Франклин Джерси (США) с виллемитом ( $ZnSiO_4$ ) и франклинитом ( $ZnMn$ ) $Fe_2O_4$  в кальцитовых массах, поэтому единственным путем получения кристаллов цинкита, пригодных для технического использования, является искусственное выращивание.

Существующие методы выращивания — парофазный, из раствора в расплаве, гидротермальный. Однако наиболее приемлемым методом получения крупных совершенных монокристаллов является метод гидротермального синтеза на затравки из щелочных растворов [114]. Обычно используются водные растворы NaOH концентрации 4—6 моль/л или концентрации 5—8 моль/л, с добавками 0,2—1,5 моль/л LiOH и 0,15—0,4 моль/л  $NH_4OH$ .

Температура в зоне роста составляет 230—300°C, перепад температур между зонами роста и растворения  $\Delta T = 5—25^\circ C$ , давление 101 300—506 500 ГПа.

Процесс осуществляется в стальных автоклавах, футерованных для предохранения от агрессивного воздействия агрессивной среды благородными металлами.



Рис. 12. Срез пирамиды роста положительного моноэдра

Поверхность среза параллельная плоскости (0001). Ув. 3

По имеющимся литературным данным [114], кристаллизация осуществлялась в автоклавах небольшого объема — до 1000 мл. Это ограничивало выращивание крупных кристаллов.

Целью проведения данного эксперимента являлось получение крупных однородных кристаллов цинкита.

В настоящей книге приводятся результаты некоторых опытов по выращиванию кристаллов цинкита на укрупненной лабораторной установке в 24-литровом автоклаве с использованием платиновых футеровок «плавающего» типа объемом 2000 мл.

Кристаллизация проводилась из щелочных растворов КОН с добавками LiOH и NH<sub>4</sub>OH. Температура в зоне роста составляла 260—400°C, в зоне растворения 270—420°C, давление варьировало в пределах 202 600—1 013 000 ГПа.

Как известно, применяемые для выращивания монокристаллов цинкита гидротермальные растворы отличаются нестабильностью и при кристаллизации происходит массовое выделение спонтанных кристаллов. Отсутствие спонтанных кристаллов на рамке и в объеме автоклава, невырожденные ростовые поверхности свидетельствуют о правильно подобранном ростовом режиме выращивания монокристаллов, которые могут быть использованы для технических целей.

Другой проблемой, возникающей при выращивании бездефектных, крупных кристаллов цинкита, является вопрос затра-

вок. Как правило, дефекты затравок наследуются наросшим слоем. Наиболее совершенным затравочным материалом являются кристаллы, выращенные из газовой фазы, так как содержат наименьшее количество поверхностных дефектов.

Наросший монокристаллический слой, особенно в пирамиде роста положительного моноэдра  $\langle 0001 \rangle$ , является визуально однородным, бесцветным, прозрачным. На рис. 12 приведен срез пластины наросшего слоя положительного моноэдра (0001) толщиной 5 мм. Другие дефекты, например газово-жидкие и твердые включения, трещины и т. д., которые встречаются в наросшем слое, являются следствием несовершенства технологического процесса.

Исследование причин образования дефектов позволило разработать ряд технологических приемов, обеспечивающих получение крупных, однородных кристаллов цинкита. Приготовление исходных растворов на бидистилляте из ультрачистых реактивов, а также платины в качестве футеровочного материала позволило получить в отдельных ростовых опытах кристаллы цинкита повышенной чистоты, содержание примесных элементов в которых не превышало  $10^{-7}$  %.

### **Об источниках ростовых дислокаций в кварце**

Оптически однородный, высокопрозрачный в ультрафиолетовой области спектра кристаллический кварц пользуется все более широким спросом в различных областях современного приборостроения. Постоянно возрастающим техническим требованиям к оптическим характеристикам кварца удовлетворяют в настоящее время, главным образом, синтетические кристаллы этого минерала, выращиваемые по технологии, разработанной во ВНИИСИМСе [222].

Ранее было установлено [141], что неоднородности показателя преломления в кварце, выявляемые с помощью традиционных оптических методов [53], возникают на скоплениях ростовых дислокаций, границах основных и второстепенных секторов роста, декорированных примесями. В дальнейшем было проведено экспериментальное изучение влияния различных условий синтеза на совершенство кристаллического материала, что позволило выявить некоторые источники ростовых несовершенств в кварце [117], получить общее представление о природе ростовых дислокаций, а также объяснить закономерности образования бездислокационных областей в природных кварцевых кристаллах [161].

В настоящей работе приведены результаты дальнейшего исследования условий формирования ростовых дислокаций в синтетическом кварце, полученные на основании экспериментальных данных по синтезу и рентгенотопографическому изучению кварца.

## *Экспериментальная методика*

Кристаллы кварца выращивались в автоклавах емкостью 24, 60 и 500 л при температурах 300—400°С и давлении от 50 до 150 МПа в растворах карбоната и гидроокиси натрия на бездислокационных экранированных затравках, параллельных плоскостям (0001), (11 $\bar{2}$ 0) и (01 $\bar{1}$ 1). Контроль совершенства кристаллического материала, из которого готовились затравки, выполнялся комплексно с привлечением оптических, рентгено-топографических и морфологических методов выявления дислокаций. В ряде опытов автоклавы оснащались коррозионно-защитными платиновыми футеровками «плавающего» типа с сильфонными компенсационными камерами и внутренними карманами для термопар. В качестве шихтового материала использовались обломки природного поликристаллического жильного кварца и синтетического пьезокварца. Ориентировка затравок и препаратов для исследований производилась рентгеногонометром с точностью  $\pm 10$ .

Для исследования кварца методом рентгеновского дифракционного контраста (Ланга) из кристаллов вырезались пластинки толщиной 0,7—0,8 мм, ориентированные преимущественно нормально направлению оси второго порядка. Съемка проводилась на рентгеновской камере сканирования (КРС), методом Ланга на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении, в отражениях (10 $\bar{1}$ 1) и (11 $\bar{2}$ 2).

## *Результаты рентгенотопографических исследований кристаллов кварца, выращенных с различными скоростями роста*

В работе Л. И. Цинобера и др. [132], посвященной исследованию дислокаций в кварце, подчеркивалось отсутствие связи между скоростью роста граней кварца и плотностью ростовых дислокаций. Так, например, сектора граней  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  и  $\langle 0001 \rangle$ , нормальные скорости роста которых отличаются на порядок, имеют нередко почти одинаковые плотности дислокаций. Тем не менее отмечались факты резкого скачка (примерно на два порядка — от  $2 \cdot 10^3$  до  $4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ ) плотности дислокаций в пирамиде роста  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  над участками затравки с повышенной концентрацией примесей.

Для более детального выяснения влияния скорости роста на зарождение дислокаций в кварце была поставлена серия специальных экспериментов. Перекристаллизация в 24-литровых автоклавах осуществлялась на бездислокационные затравки при температурах, обеспечивающих невырожденный рост плоскости базиса. На протяжении цикла выращивания поддерживалась постоянная температура в камере роста, в то время как



Рис. 13. Рентгенотопограмма кристалла, полученного на бездислокационной экранированной заправке базисной ориентации, в котором выявлены отдельные дислокации, не связанные с зонами, декорированными неструктурной примесью  $x$ -срез. Ув. 3

перепад для получения различных значений скорости варьировал ступенчато за счет изменения в заданных пределах температуры камеры растворения. Максимальные и минимальные перепады температур в отдельных опытах задавались в различной последовательности, что позволило получить кристаллы с разнообразным чередованием «чистых» и примесных зон. Длительность отдельных периодов роста при фиксированных значениях температурного перепада устанавливалась с учетом необходимости получения пятимиллиметрового нароста в каждом слое пирамиды  $\langle 0001 \rangle$  для надежной интерпретации рентгенотопографических снимков. Выращенные кристаллы подвергались гамма-облучению, отжигу, рентгенотопографическому исследованию, что позволило четко маркировать слои, полученные с различной скоростью, и выявлять в них ростовые дислокации.

Исследования показали, что пятикратное увеличение скорости роста базисной плоскости (от 0,16 до 0,55 мм/сут на сторону) не вызывает зарождения дислокаций в пирамиде пинакоида даже в том случае, когда скорость изменяется скачкообразно, и в выросшем материале возникают значительные градиенты концентрации неструктурной примеси. Единичные ростовые дислокации, отмеченные на рентгенотопограммах, зарождаются на твердых включениях или наследуются от заправки. Свободными от дислокаций оказались также и насыщенные примесью области кристаллов, в которых зонарные неоднородности распределения примесей наблюдаются как в отожженных пластинах, так и на топограммах (рис. 13). Результаты проведенных исследований согласуются с данными работы Р. Варнс, П. Фриланд [187].

В работе В. Спенсера и К. Харуты [223] отмечалось, что в кристаллах, выращенных с повышенными скоростями, увеличивается количество дислокаций и, соответственно, возрастает внутреннее трение. Известно [61], что добротность резонаторов

из синтетических кварцев, полученных с различными скоростями, определяется содержанием неструктурной примеси. Очевидно, указанное изменение добротности обусловлено увеличением концентрации примеси в кварце и не связано с плотностью дислокаций, которая, как показано в настоящей работе, не зависит от скорости выращивания.

### *Влияние рельефа ростовых поверхностей на дислокационное строение кварца*

При нормальном невырожденном развитии поверхности базиса (0001) ростовые дислокации группируются преимущественно на границах ячеек макромозаики. Иногда отмечаются их выходы в апикальных участках конических аксессуарий [212]. Подобное распределение дислокаций характерно лишь для пирамиды  $\langle 0001 \rangle$ , в то время как в секторах основных ромбоэдров не зафиксировано какого-либо влияния рельефа граней на положение дислокаций. Причины периодического изменения направления распределения дислокаций в секторе положительной тригональной призмы уже обсуждались в литературе [94, 117]. Отмечалось также [141], что одним из признаков бездислокационного нарастания базисных кварцевых затравок являлось формирование на поверхности (0001) ячеистых куполовидных аксессуарий без активных вершин. Участки локального зарождения дислокаций в пирамиде  $\langle 0001 \rangle$  декорируются на таких поверхностях макроскопическими конусовидными аксессуариями.

В дальнейшем было установлено, что в ряде случаев реальная структура рельефа быстрорастущих поверхностей (0001) и  $\langle \bar{1}120 \rangle$  определяется не дислокационным строением соответствующих пирамид, а факторами массопереноса, зависящими от пересыщения, температуры и массопереноса в автоклаве. В результате возникновения значительных градиентов концентрации минералообразующего раствора вдоль растущих поверхностей бездислокационных кварцевых пластин происходит локальная перестройка макрорельефа с появлением достаточно крупных (до 1 см) субиндивидов, способных образовывать паразитные сектора в пирамиде  $\langle 0001 \rangle$ .

На рис. 14 представлена рентгенограмма, иллюстрирующая внутреннюю морфологию бездислокационного кристалла с фрагментами нормального и вырожденного фронта роста плоскости (0001). Хорошо заметно, что появление и развитие пирамидального вращательного выступа на относительно плоской поверхности базиса не приводит к зарождению дислокаций, несмотря на возникновение значительных напряжений на секторальных границах.

Аналогичную картину можно наблюдать на рис. 15, где представлено внутреннее строение бездислокационного сектора  $\langle \bar{1}120 \rangle$ , образованного вырожденным ступенчатым ростовым



Рис. 14. Рентгенопограмма пирамиды (0001) бездислокационного кристалла с «паразитными» секторами, образовавшимися в результате искажения плоского фронта роста поверхности (0001).

x-срез. Ув. 2,5

Рис. 15. Рентгенопограмма бездислокационного кристалла, выращенного на затравке, параллельной плоскости  $(\bar{1}120)$ . Дифракционный контраст возник в результате формирования «паразитных» секторов тригональной пирамиды.

y-срез. Ув. 3



фронтом, способствующим появлению многочисленных паразитных секторов тригональной дипирамиды. Экспериментально было показано [117], что при регенерации повреждений (каналов, каверн и пропилов) бездислокационных затравок дислокации появляются в местах выклинивания в пирамиде  $\langle 0001 \rangle$  достаточно крупных регенерационных секторов, в то время как над микроскопическими поверхностными пирамидами регенерации рельефа травления, обнаруженными либо визуально (после гамма-облучения препаратов), либо по дифракционному контрасту на границе раздела затравки с наросшим материалом, дислокации не образуются.

На рис. 16 представлена рентгенопограмма кристалла, в которой дислокационные пучки следуют от участков регенерации трещины в затравке.

Пологие формы акцессорного рельефа поверхностей (0001) и близких к ней ориентаций в зоне [1120] не могут однозначно свидетельствовать об отсутствии дислокаций. Так, затравки, ориентированные параллельно плоскости минус  $18^\circ 30'$ , при относительно низких температурах и пересыщениях регенерируют плоским фронтом, на котором ячеистые акцессории никогда не имеют активных вершин, в то время как в пирамиде минус  $18^\circ 30'$  плотность ростовых дислокаций достигает порядка  $1-5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Рельеф поверхности (0001) типа «булыжной мостовой» характерен для начальных периодов роста кристаллов, особенно при малых пересыщениях, независимо от наличия и плотности дислокаций в затравках.

При выращивании кварца в условиях, способствующих появлению вырожденного рельефа базисной плоскости с момента начала перекристаллизации (пониженная концентрация минерализатора, кристаллизация из бикарбонатных и фторидных растворов, повышенные температуры кристаллизации) в секторе  $\langle 0001 \rangle$ , образованном субиндивидами тригональных пирамид, трапецеэдров или ромбоэдров, возникают значительные напряжения, затрудняющие идентификацию дислокаций. Последние должны оттесняться к границам паразитных секторов. Кроме того, при вырожденном росте граней возможности для зарождения дислокаций на различных твердых включениях существенно возрастают из-за скопления осадков в углублениях между головками субиндивидов.

*Структурное совершенство кристаллов, выращенных в автоклавах, изготовленных из различных материалов*

Ранее [108] было показано, что плотность ростовых дислокаций в синтетическом кварце может изменяться в широких пределах и зависит от ряда факторов: наличия дислокаций в затравке



Рис. 16. Рентгенограмма кристалла, на которой наблюдаются пучки дислокации в наросте пирамиды (0001), следующие от участков регенерации трещины в затравке.

х-срез. Ув. 2,5

и их ориентации относительно поверхности нарастания, от количества включений в растущем кристалле, кристаллографической ориентации и структуры поверхности затравки. Учет всех этих факторов позволил воспроизводимо получать крупные бездислокационные моноблоки z- и x-ориентаций площадью свыше 300 см<sup>2</sup>, при толщине одностороннего нароста до 50 мм, что обеспечило применение синтетического кварца в качестве оптической среды в широком классе уникальных и серийных оптических приборов [141].

Р. Барнсом и др. [187] была предпринята попытка уточнить причины возникновения ростовых дислокаций в синтетическом кварце. Поскольку в статье Р. Барнса и др. приводятся некоторые технологические приемы выращивания бездислокационного кварца, а также отмечается, что ранее эти вопросы не обсуждались, мы считаем целесообразным сослаться на доклад Л. И. Цинобера и др. (опубликован в кн.: Рост кристаллов. Т. XII. Тез. IV совещ. по росту кристаллов в Цахкадзоре 1975, с. 75—86).

В работе Л. И. Цинобера и др. (1975 г.) указывалось, что использование бездислокационных затравочных пластин (из уникального природного кристалла) обеспечивает получение крупных, практически бездислокационных, пирамид  $\langle 0001 \rangle$ .

Специального рассмотрения заслуживает также раздел работы Р. Барнса и др. [187], посвященный изучению влияния материала автоклава на образование дислокаций в кварце. Оценка исследуемого фактора проводилась путем сопоставления рентгенотопограмм кристаллов, выращенных в 4%-ном водном растворе NaOH в стальных и в футерованных серебром и платиной и оснащенных внешними термopарами и нагревательными устройствами автоклавах с внутренним диаметром 3,18 см и высотой реакционной полости 17,6 и 30 см. В экспериментах использовались затравочные пластины из природных и синтетических кристаллов. Температура кристаллизации задавалась равной 370 и 400 °С.

Коэффициент заполнения автоклавов изменялся от 73 до 82%, давление в опытах не фиксировалось. Скорости роста кристаллов изменялись от 0,1 до 0,55 мм/сут.

На основании изучения рентгенотопограмм кристаллов, полученных на бездислокационных затравках, сделаны выводы о том, что кристаллы, выращенные в стальных сосудах, содержат повышенное количество твердых включений, которые являются источниками дислокаций. Химические (микросонд), рентгеновские и флуоресцентные исследования включений и микрокристаллов из донных отложений автоклава позволили отнести включения к железистонатровому силикату — тухуалиту.

Кристаллы, выращенные в автоклавах, футерованных платиной и серебром, содержали незначительное количество твер-

дых включений, представленных, по мнению авторов, силикатами натрия и алюмонатриевыми силикатами, не содержащими железа. Это явилось основанием для заключения о выносе гидротермальным раствором железа из стенок автоклава. В связи с этим для получения бездислокационного кварца рекомендуется применять футерованные автоклавы.

Нами был проведен ряд экспериментов по выявлению влияния материала автоклава на качество кристаллического кварца. Бездислокационные затравочные пластины крепились на пластинчатые металлические кристаллодержатели таким образом, чтобы наращивание осуществлялось только на неэкранированную сторону. Кристаллодержатели устанавливались в автоклаве горизонтально, причем затравки были обращены вниз неэкранированной плоскостью. Для контроля за содержанием твердых включений, оседающих на растущие грани из раствора, в камеру роста помещались также горизонтально неэкранированные затравки — «ловушки». В верхних пирамидах роста кристаллов, выращенных на таких затравках, концентрировались механические примеси (рис. 17). Проводилось также наращивание на вертикально ориентированные затравки. В качестве растворителя применялся 3%-ный водный раствор NaOH.

Большинство опытов было проведено в стальных сосудах без футеровок. Наряду с этим применялись платиновые футеровки емкостью 22 л, которые помещались в 60-литровые автоклавы. Для опытов, проводимых в футеровках, применялись исходные материалы повышенной чистоты.

В опытах, проведенных как в стальных автоклавах, так и в платиновых, было получено большое количество кристаллов весом от 0,1 до 4 кг. Независимо от концентраций твердых включений в растворе в кристаллах, выращенных на вертикально ориентированных затравках и ловушках, под экранами формировались практически бездислокационные кварцевые кристаллы. Таким образом, было установлено, что концентрация твердых включений в кристаллах существенно не зависит от материала кристаллизационной аппаратуры. В стальных автоклавах различной емкости были выращены бездислокационные кристаллы, причем в ряде случаев отмечалось минимальное содержание включений и в верхних пирамидах контрольных образцов. Наряду с этим в кристаллах, полученных в платиновых футеровках, нередко выявлялись включения и связанные с ними дислокации (рис. 18).

В ряде случаев плотность дислокаций в кристаллах из платиновой аппаратуры превосходила на порядок плотность дислокаций в кристаллах, выращенных в стальных сосудах. Необходимо отметить, что основная масса включений при наращивании в стальных и футерованных автоклавах концентрируется у поверхности затравки в прилегающем к ней растущем слое.

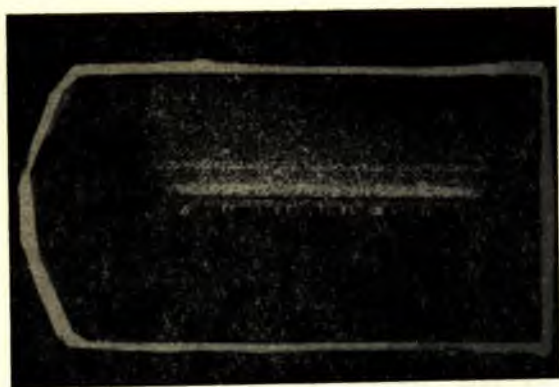


Рис. 17. Распределение твердых включений в кристалле — «ловушке», полученном на горизонтально установленной базисной затравке  
у-срез. Ув. 1,5



Рис. 18. Рентгенограммы, иллюстрирующие структурное совершенство кристаллов, выращенных на бездислокационных экранированных затравках в сосудах, изготовленных из различных материалов

Затравка параллельна (0001);  $x$ -срез. Ув. 4.

*a* — бездислокационный кристалл, полученный в стальном автоклаве; *b* — кристалл, полученный в платиновом автоклаве. Наблюдаются дислокации, образовавшиеся на твердых включениях у поверхности затравки

Появление в рабочем растворе таких включений, как свидетельствуют эксперименты, не связано с коррозией материала реактора. Предпринимались попытки определить фазовый и химический состав включений с привлечением методов оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного и химического анализов. Однако однозначных данных получено не

было в связи с незначительным количеством примесных фаз и трудностями их выделения. Поскольку возможности образования «акмитоподобных» фаз в системах, изолированных от железа, ограничены (синтез в платиновой аппаратуре), в состав включений должны входить основные компоненты, присутствующие в растворе,— натрий, кремнезем и, возможно, алюминий. В связи с тем, что включения формируются в начальный период кристаллизации в процессе разогрева среды, их появление контролируется вероятнее всего, не материалом аппаратуры, а ликвацией [154] щелочно-силикатного гидротермального раствора.

На основании анализа и обобщения экспериментальных данных установлено, что структурное совершенство синтетического кристаллического кварца определяется преимущественно качеством затравочных кристаллов, направлением перемещения фронта кристаллизации относительно вектора силы тяжести и не зависит от материала автоклава.

### Исследование центров окраски природных и синтетических канкринитов методами ЭПР и оптической спектроскопии

Методами электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптической спектроскопии исследовались природные кристаллы группы канкринита, а также образцы искусственной разновидности этого минерала — натродэвина. Обсуждаются спектроскопические характеристики, дополняющие и уточняющие данные ЭПР и оптического поглощения, обсуждавшиеся нами ранее [112, 107]. Изучались образцы искусственного натродэвина, трех разновидностей канкринитов и вишневитов, химический

ТАБЛИЦА 3  
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

Кристалл	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Искусственный натродэвин *	33,37	29,17	1,66	24,70	0,10	0,61	5,11	—
Канкринит светло-серый *	34,35	29,50	0,01	15,86	0,67	8,65	7,50	—
Канкринит розовый **	32,39	29,51	0,08	16,30	0,86	8,78	5,37	—
Вишневит белый ***	33,75	28,94	0,15	20,58	1,05	2,86	0,97	6,37
Вишневит серый ***	33,33	29,94	0,14	19,65	1,44	2,49	1,21	6,35
Вишневит голубой **	34,53	29,06	0,56	16,51	5,11	1,48	—	5,26

\* Анализы проведены в химлаборатории ИГЕМ, г. Москва.

\*\* Анализы взяты из книги Бонштедт-Куплетской «Минералогия щелочных пегматитов Вишневых гор». Изд-во АН СССР, 1951.

\*\*\* Образцы и их анализы предоставлены Г. А. Ильинским, Ленинградский государственный университет.

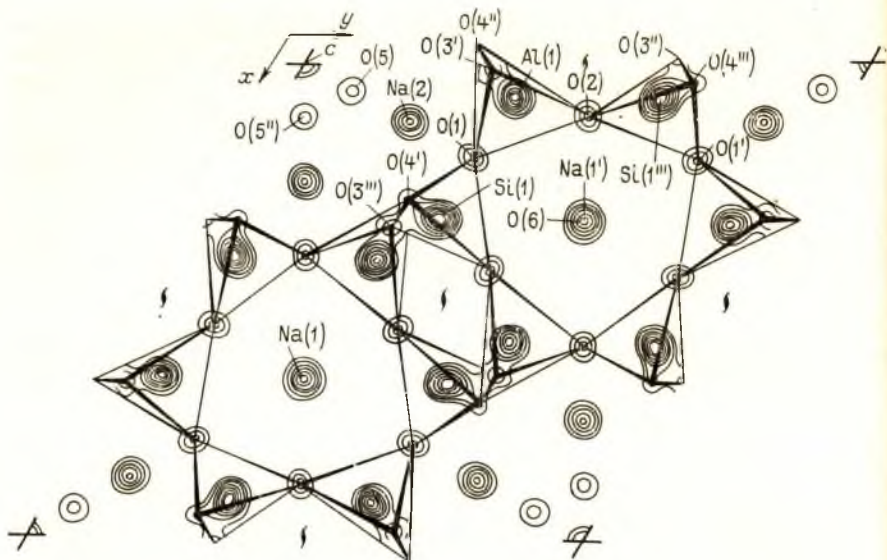


Рис. 19. Структура канкринита. Проекция на (001)

состав которых приводится в табл. 3. Канкринит имеет химическую формулу  $\text{Na}_6\text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot \text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вишневит —  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , натродэвин —  $\text{Na}_{8-2x}\text{Ca}_x[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot \text{CO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $x \leq 0,03$ . На рис. 19 представлена структура канкринита [204], имеющая группу симметрии  $P6_3-C^6_6$  и параметры элементарной ячейки:  $a=12,75 \text{ \AA}$  и  $c=5,14 \text{ \AA}$ . Структура образована шестичленными кольцами Si, Al-тетраэдров с каналами вдоль осей  $C_3$  и  $6_3$ . Катионы и анионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  расположены в этих каналах.

Под действием рентгеновского или  $\gamma$ -излучения (дозы  $10^5$ — $10^6$ ) все кристаллы, независимо от их природной окраски, приобрели синий цвет. Стабильность наведенной окраски, как было установлено ранее [112, 107], зависит от примесного состава образца. Так, ионы  $\text{K}^+$  стабилизируют окраску голубого вишневита.

Что касается природы центра радиационной синей окраски кристаллов группы канкринита, то он на основании данных ЭПР был идентифицирован как молекулярный ион-радикал  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  [107]. Главные значения  $\hat{g}$ -тензоров при 295 К для исследованных разновидностей кристаллов имеют величины:

$$\begin{aligned}
 2,0068 \pm 0,0005 &= g_{\parallel}, & 2,0175 \pm 0,0005 &= g_{\perp} & \text{— для натродэвина;} \\
 2,0060 \pm 0,0005 &= g_{\parallel}, & 2,0166 \pm 0,0005 &= g_{\perp} & \text{— для канкринитов;} \\
 2,0074 \pm 0,0005 &= g_{\parallel}, & 2,0170 \pm 0,0005 &= g_{\perp} & \text{— для вишневитов.}
 \end{aligned}$$

Кроме аксиально-симметричного спектра, в образцах № 2, 3 и 4 канкринитов наблюдался также менее интенсивный спектр ЭПР с ромбической симметрией, представленный тремя линиями, связанными осью третьего порядка, совпадающей с кристаллографической осью  $c_3$ :  $g_1 = 2,0060 \pm 0,0005$ ;  $g_2 = 2,0130 \pm 0,0005$ ;  $g_3 = 2,0207 \pm 0,0005$ . При температуре 78 К в канкринитах наблюдается также сверхтонкая структура (СТС) из 10 линий с биномиальным распределением интенсивностей и с расщеплением  $a = 2,4$  Гс. В белом и сером вишневитых десятикомпонентная СТС также наблюдается, но менее разрешенная.

Аксиальная симметрия основного спектра ЭПР молекулярного иона-радикала  $S_2O_3^-$  соответствует его расположению в окружении шести ионов  $Na^+$  вокруг оси  $b_3$ . Десятикомпонентная СТС обусловлена, очевидно, тремя ближайшими ядрами  $Na^{23}$  (спин  $I = 3/2$ , распространенность 100%) из шести ионов  $Na^+$  в позициях  $Na_2$  (см. рис. 19).

Наличие в канкринитах слабого спектра ЭПР с ромбической симметрией, по-видимому, обязано тем радикалам  $S_2O_3^-$ , в окружении которых присутствуют ионы  $Ca^{2+}$  в позициях  $Na_2$ . Здесь проявляется локальное понижение симметрии (отсутствие оси  $C_3$ ) за счет случайного размещения ионов  $Ca^{2+}$  по шести позициям  $Na_2$ .

Спектры оптического поглощения натродэвина снимались на спектрофотометре СФ-8 при температуре 295 и  $\sim 100$  К в поляризованном свете (рис. 20). При комнатной температуре спектр оптического поглощения имеет четко выраженную поляризацию, при которой в ориентации  $E \parallel c$  наблюдается поглощение лишь в УФ-области при  $\lambda < 350$  нм ( $E > 28\,000$  см $^{-1}$ ), а при  $E \perp c$  — два максимума поглощения — широкий в 620 нм и узкий в 680 нм.

При 100 К в ориентации  $E \perp c$  также наблюдаются две полосы поглощения: более широкая при 640 нм и узкая при 680 нм. В ориентации же  $E \parallel c$  наблюдаются эти же две полосы, но более слабые, а также широкая полоса в области 550—620 ед. и повышенное поглощение с максимумом в  $\lambda < 350$  нм.

Спектр оптического поглощения при комнатной температуре может быть объяснен известной схемой уровней радикала  $S_2O_3^-$  (рис. 21), имеющего симметрию  $C_{3v}$  [179]. В рамках этой схемы полосы 620 и 680 нм обусловлены электронным переходом  $4 e \rightarrow 5 a_1$ , причем последняя, узкая полоса обязана ноль-фононному переходу. А предполагаемая полоса в ультрафиолетовой УФ-области объясняется переходом  $4 a_2 \rightarrow 5 a_1$ , имеющим поляризацию  $E \parallel z$ . При этом ось комплекса  $z$  ориентирована параллельно кристаллографической оси  $c$ . Спектр, наблюдаемый при 100 К, не может быть объяснен в рамках схемы

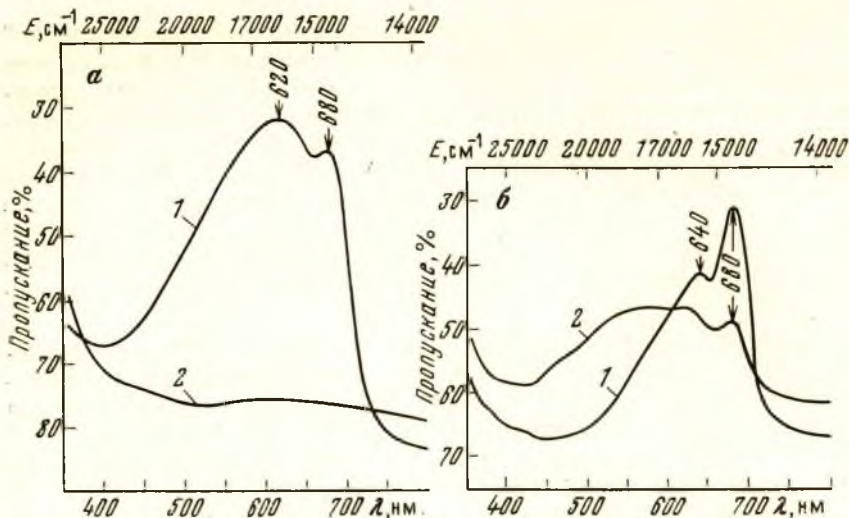


Рис. 20. Спектр оптического поглощения  $\gamma$ -облученного натродэвина: *a* — при 290 К; *b* — при 100 К. Кривая 1 соответствует поляризации  $E \perp c$ ; кривая 2 — поляризации  $E \parallel c$

электронных уровней комплекса  $S_2O_3^-$ , имеющего симметрию  $C_{3v}$ . Его можно объяснить допущением о понижении симметрии радикала при 100 К до  $C_3$ . Схема уровней энергии при этом сохраняется, но изменяются правила отбора. Полосы 640 и 680 нм в данном случае следует приписать к переходу  $4e \rightarrow 5a$  (последняя, узкая полоса — ноль-фононный переход).

Широкую полосу (550—620 нм) можно объяснить переходом  $1a \rightarrow 5a$ , а предполагаемую полосу при  $\lambda < 350$  нм — переходом  $4a \rightarrow 5a$ . Что касается структурной позиции анионной группы  $S_2O_3^{2-}$  (которая при облучении превращается в радикал  $S_2O_3^-$ ), то представляется естественным, что она замещает группу  $CO_3^{2-}$  (см. рис. 19). Причем группа  $S_2O_3^{2-}$  располагается в окружении шести ионов  $Na^+$  так, что сохраняется квазисимметрия  $C_{3v}$  для комплекса из группы  $S_2O_3^{2-}$  и окружающих шести ионов  $Na^+$  (спектр оптического поглощения при комнатной температуре). Но при охлаждении образцов до температуры 100 К наблюдается сдвиг ионов  $Na^+$  относительно группы  $S_2O_3^{2-}$ , в результате которого симметрия комплекса  $S_2O_3^{2-}$  (с учетом шести

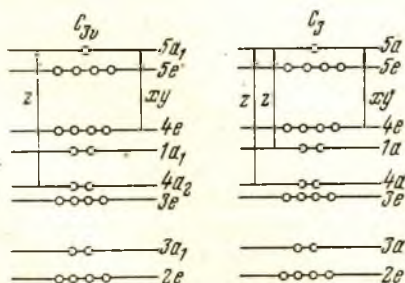


Рис. 21. Схема электронных уровней энергии радикала  $S_2O_3^-$

ионов  $Na^+$  так, что сохраняется квазисимметрия  $C_{3v}$  для комплекса из группы  $S_2O_3^{2-}$  и окружающих шести ионов  $Na^+$  (спектр оптического поглощения при комнатной температуре). Но при охлаждении образцов до температуры 100 К наблюдается сдвиг ионов  $Na^+$  относительно группы  $S_2O_3^{2-}$ , в результате которого симметрия комплекса  $S_2O_3^{2-}$  (с учетом шести

окружающих ионов  $\text{Na}^+$ ) понижается до  $S_3$ , о чем свидетельствует спектр оптического поглощения при низкой температуре.

Таким образом, исследование ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов группы канкринита позволяет не только идентифицировать центр радиационной окраски  $\text{Si}_2\text{O}_3^-$ , характерный для всех минералов этой группы, но также и сделать определенные выводы о расположении ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в структуре канкринита.

### Нетривиальный пьезоэлектрический эффект в кристаллах канкринита

Измерялись величины пьезомодуля  $d_{33}$  искусственных кристаллов канкринита, выращенных в отделе гидротермального синтеза (ОГС) ВНИИСИМС. Измерение проводилось в статическом режиме. Для исследований применялись образцы в виде прямоугольных пластин размерами  $5 \times 3 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Ориентация пластин относительно кристаллографических осей производилась визуально — по естественной огранке кристаллов. При измерении  $d_{33}$  канкринита имеет место большой разброс измеренных значений этого параметра: от  $27 \cdot 10^{-8}$  до  $2 \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ. Некоторые пластины указанной ориентации в пределах чувствительности измерений не проявляли пьезоэффекта. Разброс значений пьезомодулей, отмечавшийся и в работе В. А. Копчика и И. Б. Кобякова [71], нельзя отнести за счет макроскопического несовершенства образцов, поскольку исследовались визуально бездефектные образцы и проводились контрольные измерения в бездефектных пластинах кварца и их трещиноватых аналогах.

На рис. 22 представлены результаты измерения удельного сопротивления ( $\rho$ ) канкринита на постоянном токе в интервале  $20-700^\circ\text{C}$  в двух взаимно перпендикулярных кристаллографических направлениях. Значения  $\rho$  в направлении оси третьего порядка и перпендикулярно к ней различаются для измеренных образцов на порядок величины, т. е. в тех же пределах, что и для различных образцов одинаковой ориентации. До  $400^\circ\text{C}$  температурные зависимости  $\rho$ , как видно из рисунка, хорошо воспроизводимы. Величина энергии активации проводимости в указанных кристаллографических направлениях одна и та же и равна  $0,70 \pm 0,05$  эВ.

Наличие области аномального возрастания  $\rho$  с температурой в интервале  $400-500^\circ\text{C}$ , судя по температуре проявления, может быть объяснено удалением кристаллизационной воды [34]. Начальная температура проявления аномалии тем выше, чем больше величина  $\rho$  образца. В процессе охлаждения удельное сопротивление выше по сравнению с исходным во всем интервале температур, и аномалия не воспроизводится. При этом прозрачный (до измерений) образец приобретает молоч-

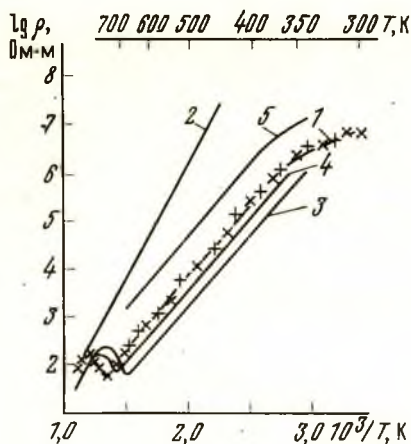


Рис. 22. Температурная зависимость удельного сопротивления кристаллов канкринита в направлении  $c$ -оси:

образец 1 при первом (1+) и повторном (1×) циклах нагревания и в процессе охлаждения (2); образцы № 14 (3) и № 9 (4) при первом нагревании. 5 — образец № 8, вырезанный параллельно  $c$ -оси

ную окраску, связанную, по-видимому, с его растрескиванием. После указанной процедуры измерений пьезоэффект в образцах канкринита, как правило, отсутствует.

Была прослежена кинетика процесса исчезновения пьезоэффекта в канкрините. До температур аномалии значение  $d_{33}$  практически не изменяется. Изменения происходят одновременно с проявлением аномалии, причем уменьшение  $d_{33}$  тем значительнее, чем выше температура нагрева образца и время его выдерживания при  $T \geq T_{\text{аном}}$ .

Совокупность обнаруженных эффектов, на наш взгляд, ставит под сомнение принятое в настоящее время представление о природе пьезоэффекта

в кристаллах канкринита, цитированное выше. Основываясь на полученных данных и результатах исследования канкринита [34] в ИК-области спектра (в сочетании с дифференциально-термическим анализом), можно предположить, что пьезоэффект в канкрините обусловлен наличием дипольных моментов у молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и молекулярных ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , располагающихся в структурных каналах и пустотах, присущих решетке канкринита. Действительно, как было показано в работе В. И. Галицко, Б. Н. Гречушникова и Ю. А. Соколова [34], реальная симметрия позиции молекулярных ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в канкрините  $C_1$  (после дегидратации —  $C_3$ ), а следовательно, удаление кристаллизационной воды при отжиге должно проводить к ослаблению и, вероятно, полному исчезновению пьезоэффекта.

Структурный характер молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллах канкринита идентифицируется также и по впервые обнаруженной релаксационной (дипольно-ориентационного типа) поляризации в области температур 100—200°С (рис. 23). При этом, как можно видеть на рис. 24, наблюдаемая поляризация — не монорелаксационный процесс; он характеризуется набором времен релаксации  $\tau$ , ширина ( $\alpha$ ) которого увеличивается с ростом температуры (тепловое разупорядочение диполей). Количественная оценка ширины набора времен релаксации, проведенная по результатам диэлектрических измерений с использованием известной техники круговых диаграмм Коул-Коул и Скайфа, дает интервал значений  $0,05 \leq \alpha \leq 0,40$ , соответствующий

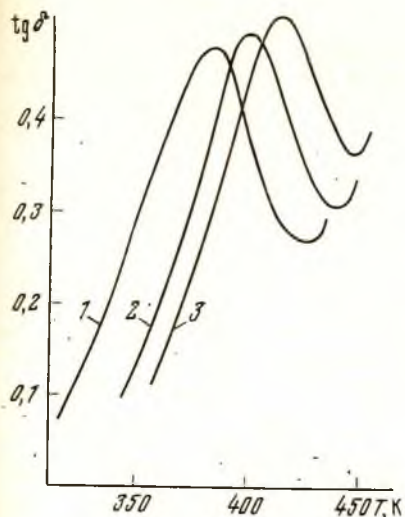


Рис. 23. Температурная зависимость диэлектрических потерь образцов канкринита, ориентированных перпендикулярно к *c*-оси: на частотах (в кГц): 1—0,4; 2—1; 3—2

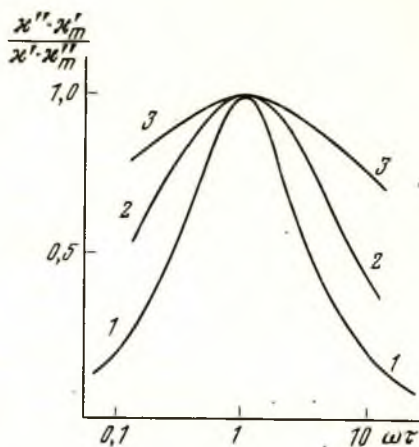


Рис. 24. Сравнение теоретической кривой Дебая (1) с кривыми, построенными по экспериментальным данным для образца № 3 при температуре 391 К (2) и 429 К (3)

ший исследованному интервалу температур 20—200° С. Это свидетельствует о различных структурных положениях молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллах канкринита и их перестройке при изменении температуры. Последнее согласуется с результатами определения структурных позиций воды в канкрините методом протонного магнитного резонанса [63].

#### Двойники синтетических кристаллов цинкита с симметрией $6/m'mm$

Для кристаллов цинкита  $\text{ZnO}$  характерна точечная группа симметрии  $R6mm$  и структура типа вюртцита  $R6_3mc$ . Шесть законов двойникования получают для класса  $6mm$  с помощью стереографической проекции  $6/m'mm$ ,  $6m'm'$ ,  $6^2 2'$ ,  $2'mm'$ ,  $2^\circ$  и  $m'$ , описывающих симметрию идеальных двойников прорастания, и только один закон  $6/m'mm$  является жестким. Для симметрии  $6/m'mm$  характерны следующие формы исходного кристалла и двойников прорастания с входящими углами и без них, которые приведены в табл. 4.

На реальном двойнике, как и на монокристалле, идеальная симметрия практически никогда не проявляется полностью, что может быть связано как с неполным взаимным прорастанием индивидов и разницей в их размерах, так и с влиянием условий роста [98, 99, 100].

ТАБЛИЦА 4

ФОРМЫ ИСХОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ СИММЕТРИИ  $6/m'mm$ 

Исходный кристалл		Кристаллические двойники	
		с входящими углами	без входящих углов
Кристаллографические формы	Моноэдр $6\ m$	Пинакоид $6$	—
	Гексагональная призма	—	Гексагональная призма $2' m m'$
	Дигексагональная призма $1$	—	Дигексагональная призма $m'$
	Гексагональная пирамида $m$	Гексагональная дипирамида $m$	—
	Дигексагональная пирамида $1$	Дигексагональная дипирамида $1$	—

Среди исследованных кристаллов цинкита спонтанного зарождения обнаружены как двойники прорастания (рис. 25) по закону  $6/m'mm$ , так и двойники срастания по закону  $2'mm'$ .

В случае двойников срастания цинкита [86] наблюдается ускоренный рост в местах выхода плоскости двойникования на внешней грани кристалла, что приводит к локальному утолщению кристаллов и сильному искажению внешнего очертания кристалла.

Отличительной особенностью двойников прорастания  $6/m'mm$  является параллельность осей 6-го порядка обоих индивидов, благодаря чему призматические грани индивидов компланарны. Выходы композиционной поверхности на призматические грани способствуют, наряду с введением ионов  $\text{NH}_4^+$  с добавками до 2% гидроокиси лития в гидротермальный щелочной раствор, ускоренному осаждению вещества на этих гранях. В связи с этим сдвойникованные кристаллы имеют большие размеры по сравнению с монокристаллами, выросшими в этих условиях. Как было показано ранее [49], на поверхности отрицательного моноэдра  $(000\bar{1})$  выходы «проросших» индивидов огранены гексагональной пирамидой  $(10\bar{1}1)$  и моноэдром  $(0001)$ . Особенно следует отметить, что проросшие друг друга индивиды являются источниками слоев роста граней отрицательного моноэдра и увеличивают его скорость роста, которая становится соизмеримой со скоростью роста пирамиды  $(0001)$ , соответствующей 0,2 мм/сут и более в зависимости от условий синтеза.

Рис. 25. Срез кристалла цинкита, параллельный плоскости (0001).

Слева и вверху видны дефекты. Ув. 3.

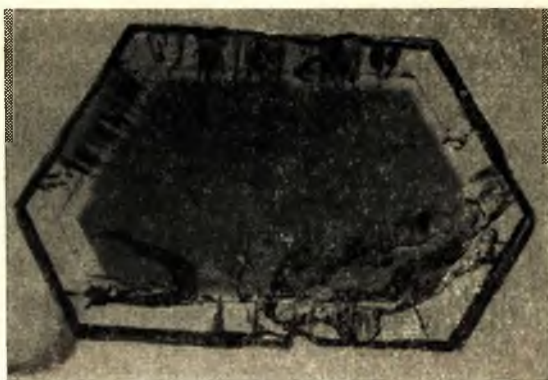
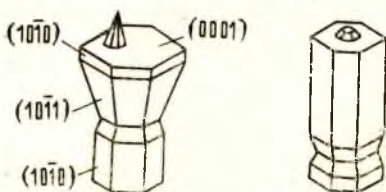


Рис. 26. Развертка граней гексагональной призмы  $(10\bar{1}0)$  и пирамиды  $(10\bar{1}1)$  с выходом краевого двойника  $6/m'mm$



Рис. 27. Реальные формы спонтанных двойников цинкита с симметрией  $6/m'mm$



Изучение фигур травления на шлифованной плоскости, параллельной главной оси, позволяет сделать вывод о том, что жесткий двойник прорастания в момент своего образования представлял двойник срастания с симметрией  $2'2'2'$  по плоскости  $(10\bar{1}0)$ , в которой лежит двойниковая ось  $2'$ . В дальнейшем из-за разницы скоростей роста пирамид положительного и отрицательного моноэдров ( $V_{(0001)} \gg V_{(000\bar{1})}$ ) двойник срастания превратился в двойник прорастания  $6/m'mm$ .

На макрокристаллах цинкита также наблюдается образование жестких двойников  $6/m'mm$ , главным образом в краевых зонах кристалла. На срезе (рис. 26), параллельном плоскости  $(0001)$ , видно, что источником этих двойников являются различного рода дефекты, в частности, газово-жидкие включения, радиальные проколы и трещины. Выходы этих нарушений на грань гексагональной призмы  $(10\bar{1}0)$  вызывают ее мозаичный рост (рис. 27), приводящий к образованию краевых двойников прорастания по закону  $6/m'mm$ . Симметрия сдвойникованных индивидов искажена.

### Влияние внешних воздействий на оптически активные центры кристаллов кварца

Для кристаллов кварца, выращенных в различных условиях (табл. 5), приводится сравнительный анализ поведения при гамма-облучении и отжиге (без выдержки температуры отжи-

ТАБЛИЦА 5

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ОСНОВНЫХ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИССЛЕДОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Название кристалла (блока)	Состав раствора	$V_{кр'}$ мм/сут	Концентрация		
			Al	Na	
И-1	$Na_2CO_3$	0,34	10,8	3,9	
И-2	$Na_2CO_3$	0,17	10,0—14,2	5,6—6,9	
И-3	$Na_2CO_3$	0,12	6,0	4,0	
И-8	$NaOH + LiNO_2$	0,37	7,7	1,4	
И-7	$NaOH + LiNO_2$	0,21	1,4	1,4—2,0	
И-5	$Na_2CO_3 + LiNO_3$	0,075	3,0	0,65	
И-9	$Na_2CO_3 + LiNO_3$	0,09	1,2	0,2	
И-6	$NaOH + LiNO_2$	0,27	1,2	0,4	
И-10	$Na_2CO_3 + (LiNO_3)_{слаб}$	0,19	6,0	3,4	
И-4	$Na_2CO_3$	0,12	4,9	4,9	

га) спектров оптического поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной (снимались при 77 К) областях.

Сравнение поведения при облучении спектров оптического поглощения в диапазоне 190÷1100 нм нами проведено по суммарной площади под кривой спектра поглощения  $S$ , пропорциональной суммарной концентрации оптически активных в указанных диапазонах дефектных центров кристалла. По характеру изменения  $S$  с ростом дозы гамма-излучения исследованные кристаллы можно разделить на четыре группы. Для кристаллов I группы (И-1, И-2, И-3, И-8) характерны слабый рост величины  $S$  до дозы  $10^8$  Р и заметное возрастание  $S$  при больших дозах. Для кристалла И-7 (II группа) — наличие значительного роста  $S$  уже после облучения дозой  $10^4$  Р, дальнейшее отсутствие роста  $S$  до дозы  $6 \cdot 10^7$  Р включительно и вновь значительный рост  $S$  после облучения дозой выше  $10^8$  Р. Для кристаллов III группы (И-5, И-6, И-9) характерно отсутствие значительных изменений величины  $S$  при гамма-облучении и возвращение ее близко к исходному (до облучения) значению после облучения дозой  $3 \cdot 10^8$  Р. Для кристаллов IV группы (И-4, И-10) характерен слабый рост величины  $S$  до дозы  $3 \cdot 10^5$  Р и сильный рост  $S$ , начиная с дозы  $10^6$  Р (рис. 28).

Рассмотрим кинетику образования при гамма-облучении наиболее заметных полос оптического поглощения для четырех рассмотренных выше групп кристаллов искусственного кварца в ультрафиолетовой, видимой и ИК-областях спектра. Полоса 230 нм (рис. 29, а) появляется в кристаллах I группы, как пра-

примесных элементов, см <sup>-3</sup> ·10 <sup>17</sup>					№ оптической группы
Li	K	Fe	ОН <sub>струк</sub>	ОН <sub>неструк</sub>	
1,0 1,6—2,3 — 4,0	0,8 0,8—1,2 — 1,2	2,6 1,4—9,4 0,3 2,6	2,5 4,4 2,8 2,5	~5,5 16,0 6,5 ~5,5	1
1,1—360,0	0,2—3,1	0,3—2,3	1,5	~6,0	
— — —	— — 0,15	1,5 — 1,2	0,1 0,1 0,1	~2,8 ~2,8 ~2,8	3
4,6 1,4	0,2 0,8	— 1,7	2,1 3,2	~5,0 ~5,0	

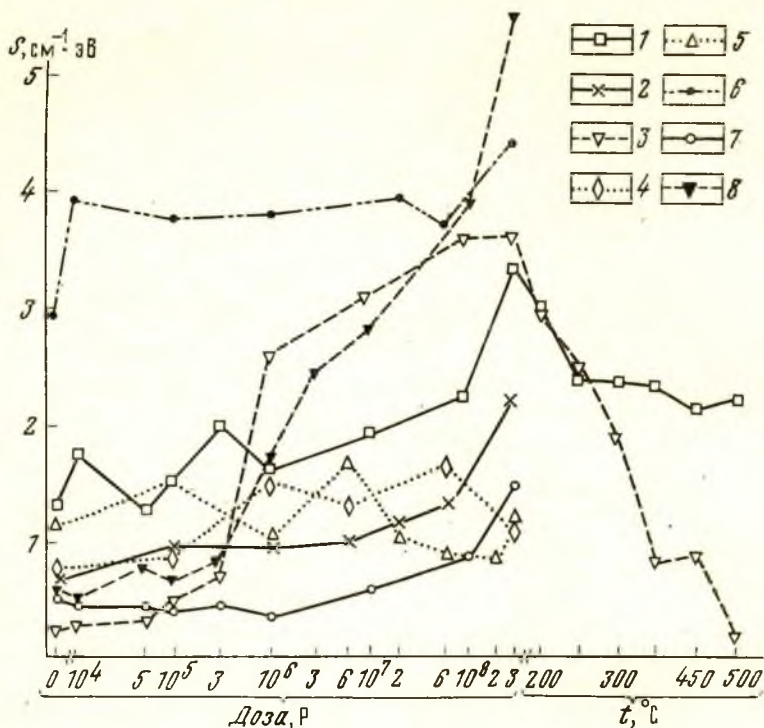


Рис. 28. Зависимость площади  $S$  под кривой спектра оптического поглощения в диапазоне  $190 \div 1100$  нм от дозы гамма-излучения для кристаллов: 1—И-2; 2—И-3; 3—И-4; 4—И-5; 5—И-6; 6—И-7; 7—И-8 и 8—И-10

вило, при дозах  $\geq 10^8$  Р. В кристаллах II—IV групп эта полоса при облучении практически не наблюдается. Широкая полоса 280 нм наблюдается в кристаллах III группы и кристалле И-3 (I группа) при дозе  $10^5$  Р (рис. 29, б). Полоса 300—320 нм наблюдается в кристаллах II группы при всех дозах гамма-излучения, I группы (И-2 и И-3) при дозах  $\geq 6 \cdot 10^7$  Р и особенно хорошо после обработки  $3 \cdot 10^8$  Р +  $200 \div 250^{\circ}\text{C}$ , III группы при дозах  $\geq 6 \cdot 10^6$  р (см. рис. 29, б). Появление ряда узких полос в диапазоне 400—500 нм ( $A_3$  [217]), отличных от широкой полосы 460 нм ( $A_2$ ), характерно для кристаллов III группы (эпизодически, начиная с доз  $10^5 \div 10^6$  Р), IV группы, при дозах  $\geq 10^8$  Р (рис. 29, в). Сравнительно небольшие узкие полосы  $A_3$  легко отличаются от широкой гауссовой формы  $A_2$ , отчетливо наблюдаемой только для кристаллов IV группы, начиная с дозы  $10^6$  Р (см. рис. 29, в).

Для кристаллов I группы характерно появление резкого перегиба спектра поглощения у 500 нм и платообразной области поглощения при  $\lambda \leq 500$  нм после облучения дозой  $3 \cdot 10^8$  Р

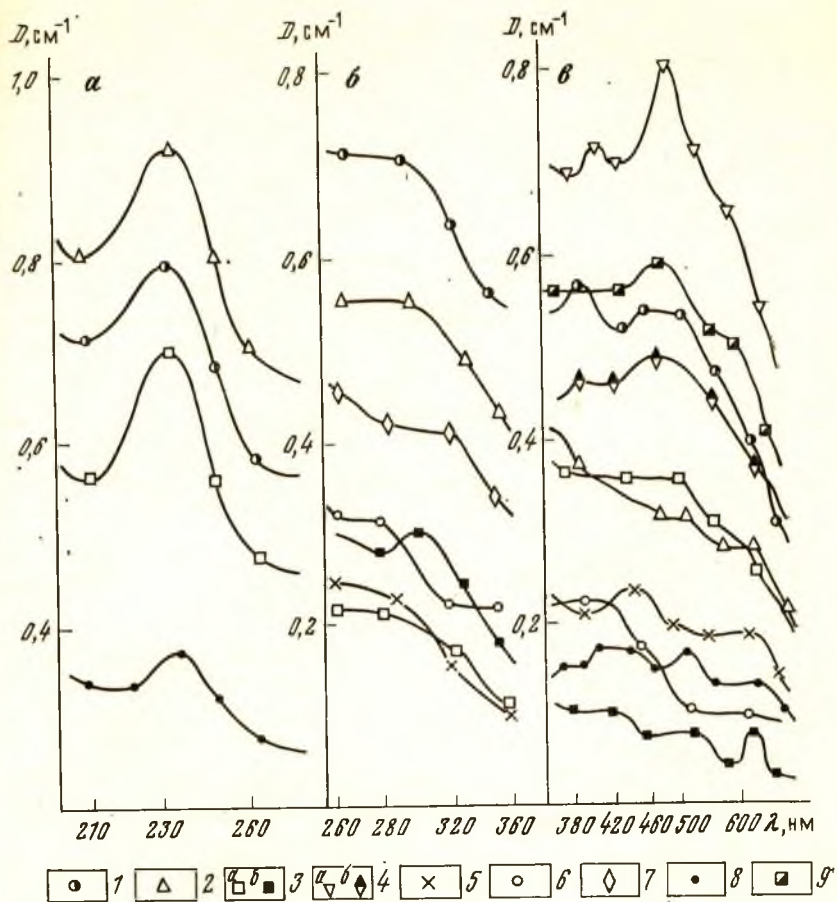


Рис. 29. Полосы оптического поглощения:

*a* — 230 нм; *b* — 280 и 300 ÷ 320 нм; *v* —  $A_1(600 \div 650 \text{ нм})$ ,  $A_2(460 \text{ нм})$  и  $A_3$  (в диапазоне 400–500 нм) для кристаллов: 1 — И-1; 2 — И-2; 3 — И-3 (*a*, *b* — разные дозы облучения), 4 — И-4; 5 — И-5; 6 — И-6; 7 — И-7; 8 — И-8 и 9 — И-10, подвергнутых гамма-облучению или последующей термообработке

(см. рис. 29, *v*). Полоса 600 ÷ 650 нм ( $A_1$ ) наблюдается в кристаллах I группы, начиная с дозы  $10^4 \text{ P}$ , но особенно хорошо после обработки  $3 \cdot 10^8 \text{ P} + 200 \div 250^\circ \text{C}$ ; IV группы, начиная с дозы  $10^5 \text{ P}$ , но наиболее отчетливо после обработки  $3 \cdot 10^8 \text{ P} + 250^\circ \text{C}$ .

Для кристаллов I группы нами обнаружено заметное уменьшение площади широкого максимума ИК-поглощения у  $3400 \text{ см}^{-1}$  уже после облучения дозами  $10^4 \div 10^5 \text{ P}$ , особенно сильное для кристалла И-2 (рис. 30, *a*). Для кристаллов II, III и IV групп площадь этого максимума при облучении заметно не уменьшается, обнаруживая иногда (И-10) тенденцию к воз-

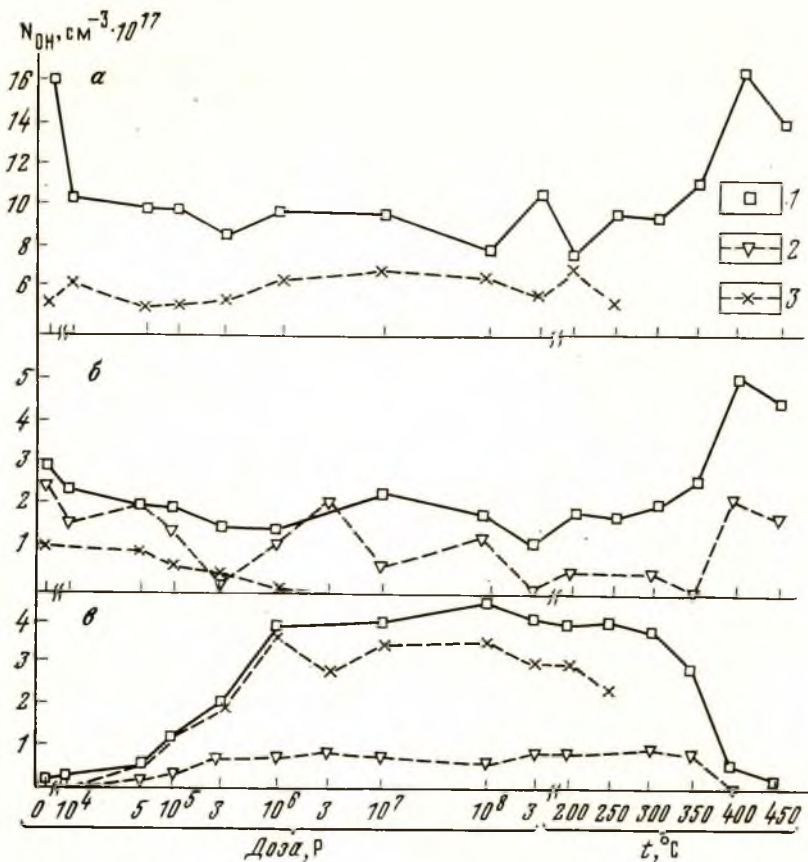


Рис. 30. Зависимость концентрации ОН-группы [205] от дозы гамма-излучения для:

*a* — широкого максимума поглощения у  $3400\text{ см}^{-1}$ ; *б* — суммы полос в диапазоне  $3580\text{--}3620\text{ см}^{-1}$ ; *в* — суммы полос  $3310$  и  $3370\text{ см}^{-1}$  для кристаллов: 1—И-2, 2—И-4 и 3—И-10

растанию. Полосы в диапазоне  $3580\text{--}3620\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые до облучения, либо практически исчезают, либо достигают минимального значения (И-2) при облучении до дозы  $3 \cdot 10^5\text{ Р}$  для кристаллов I и IV группы (рис. 30, б). При дальнейшем облучении до дозы  $10^8\text{ Р}$  часто наблюдается заметное возрастание этих полос, но при облучении дозой  $3 \cdot 10^8\text{ Р}$  они вновь уменьшаются. На ИК-спектрах кристаллов III группы полосы в диапазоне  $3580\text{--}3620$  практически отсутствуют.

Для кристаллов I и IV групп в процессе облучения наблюдается рост полосы  $3370\text{ см}^{-1}$  и значительно более слабой полосы  $3310\text{ см}^{-1}$  (рис. 30, в). Максимального значения эти полосы достигают в диапазоне доз от  $3 \cdot 10^5\text{ Р}$  (И-4, И-8) до  $10^8\text{ Р}$  (И-2).

Сильный рост полос  $3310$  и  $3370 \text{ см}^{-1}$  для кристаллов И-2 (I группа) и И-10 (IV группа) (см. рис. 30, в) сопровождается слабым уменьшением полос в диапазоне  $3580\text{--}3620 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 30, б). Для кристаллов И-3 и И-8 (I группа) рост площади полос  $3310$  и  $3370 \text{ см}^{-1}$  приблизительно равен уменьшению площади полос в диапазоне  $3580\text{--}3620 \text{ см}^{-1}$ . Для кристалла И-4 сильному уменьшению полос в диапазоне  $3580\text{--}3620 \text{ см}^{-1}$  соответствует слабый рост полос  $3310$  и  $3370 \text{ см}^{-1}$ . И, наконец, при облучении может наблюдаться одновременный рост полос  $3310$  и  $3370 \text{ см}^{-1}$  и полос в диапазоне  $3580\text{--}3620 \text{ см}^{-1}$  (кристалл И-4, облученный в режиме: доза  $+200^\circ \text{C}$ ).

Для кристаллов II и III групп полосы  $3310$  и  $3370 \text{ см}^{-1}$  после гамма-облучения практически не наблюдаются. Присутствующая на ИК-спектрах исходных кристаллов I, II и IV групп полоса  $3400 \text{ см}^{-1}$  при облучении исчезает уже при дозе  $10^6 \text{ Р}$  для кристаллов I и IV групп и несколько увеличивается для кристалла И-7 (II группа). Полоса  $3440 \text{ см}^{-1}$ , присутствующая на ИК-спектрах исходных кристаллов тех же групп, как правило, слабо изменяется относительно исходной величины при облучении. Обработка  $3 \cdot 10^8 \text{ Р} + 500^\circ \text{C}$  вызывает необратимые изменения «фона» поглощения в диапазоне  $190\text{--}1100 \text{ нм}$  для кристалла И-2 и возвращает его практически к исходному положению для кристаллов И-4 и И-8 (см. рис. 28). Площадь широкого максимума у  $3400 \text{ см}^{-1}$  после обработки  $3 \cdot 10^8 \text{ Р} + 450^\circ \text{C}$  возрастает для кристалла И-2 до исходного (до облучения) значения (см. рис. 30, а), а полосы в диапазоне  $3580\text{--}3620$ , наоборот, возрастают до значительно большей, чем исходная, величины (см. рис. 30, б).

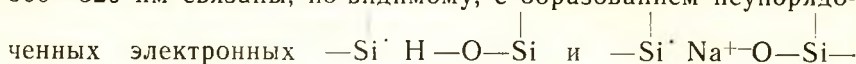
### *Анализ результатов*

Сравнение параметров кристаллизации кристаллов, входящих в одну группу, например, И-3 и И-8 (I группа), показывает, что кристаллы, выращенные из различных растворов, с сильно различающимися скоростями и температурами кристаллизации могут иметь одинаковую кинетику изменения «фона» оптического поглощения в процессе гамма-облучения.

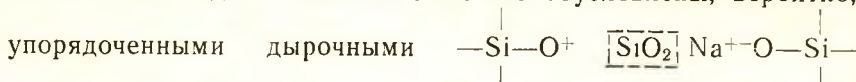
Замена при облучении щелочных ионов на ионы  $\text{H}^+$  в большинстве имеющихся алюмоокислородных тетраэдров кристаллов I группы (сильный рост полос  $3310$  и  $3370 \text{ см}^{-1}$ ) [205] обуславливает образование оптически активных в ультрафиолетовой и видимой областях центров, главным образом в объеме неструктурных включений или у их границы.

В кристалле И-7 (II группа), в котором практически отсутствуют алюмоокислородные тетраэдры, происходящие при облучении процессы имеют место, по-видимому, в объеме и у границ неструктурных включений. В кристаллах III группы также практически отсутствуют алюмоокислородные тетраэдры,

а содержание неструктурных включений невелико, что обуславливает малые изменения спектров оптического поглощения таких кристаллов при облучении. В кристаллах IV группы содержится много алюмокислородных тетраэдров и относительно мало содержание неструктурных включений, так что трансформация при облучении одиночных точечных дефектов играет в кристаллах этой группы основную роль. Широкие полосы 280 и 300—320 нм связаны, по-видимому, с образованием неупорядоченных электронных



центров в составе или у границ неструктурных включений. Узкие полосы в диапазоне 400÷500 нм обусловлены, вероятно,



центрами [140, 23], образуемыми на базе одиночных точечных дефектов структуры.

Заметное уменьшение концентрации неупорядоченных ОН-групп в составе неструктурных включений (широкий максимум ИК-поглощения у 3400 см<sup>-1</sup>) уже при дозах 10<sup>4</sup>—10<sup>5</sup> Р в кристаллах I группы, при наличии роста концентрации ОН-групп в составе алюмокислородных тетраэдров (полосы 3310 и 3370 см<sup>-1</sup>), свидетельствует о наличии миграции водорода от неструктурных включений к алюмокислородным тетраэдрам. С другой стороны, сильный рост при облучении концентрации ОН-групп у алюминия в кристалле И-10 (IV группа) не сопровождается заметным изменением концентрации ОН-групп в составе неструктурных включений, что указывает на возможность миграции водорода к алюмокислородным тетраэдрам и от других дефектов, возможно, содержащих —Si—H-группы.

В целом в искусственных кристаллах кварца специфика кинетики образования при облучении оптически активных центров в значительной мере определяется как соотношением концентраций точечных (структурных) примесных и собственных дефектов и неструктурных макровключений, так и величиной этих концентраций.

### **Изучение кристаллов кварца, полученного во фторидных растворах, методами диэлектрической и оптической спектроскопии**

Не имеющие аналогов в природе, кристаллы кварца, выращенные во фторидных растворах, являются интересным объектом исследования. Изучение электрических свойств и их изменений в тепловых и электромагнитных полях, а также сопоставительный анализ этих свойств с данными по ИК-спектрам и термобарометрии исследованных кристаллов явилось целью работы. Ис-

следования проведены на большом количестве кристаллов, полученных во фторидных растворах на затравочных пластинах различной ориентации при варьировании в широких пределах параметров кристаллизации.

В работе подтверждены ранее полученные [70] закономерности и обнаружены аномалии электрических характеристик, затрудняющие объяснение переноса заряда в таких кристаллах электронным механизмом, предположительно предложенным в работе С. В. Колодиевой и В. С. Балицкого [70]. Аномалии наблюдаются для всех исследованных образцов, хотя степень их проявления в количественном отношении изменяется от образца к образцу.

На рис. 31—33 представлены результаты измерения удельного сопротивления кварца, полученного в растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  на затравках  $\langle x \rangle$  и  $\langle c \rangle$ . Эти результаты показывают наличие различных типов аномальных нарушений моноэкспоненциального закона изменения сопротивления с температурой. Общим для всех образцов является участок положительного (с дальнейшей сменой знака)  $T\kappa\rho$ , что приводит к возникновению максимума на кривых  $\lg \rho (T^{-1})$  в области температур 500—600°С. Иногда возрастанию удельного сопротивления предшествует его скачкообразный спад при  $\sim 450^\circ\text{C}$  (см. рис. 31, 32), в других случаях, как это видно из рис. 33, увеличение  $\rho$  происходит плавно, давая растянутый по температуре максимум.

При охлаждении или повторном нагревании образца непосредственно после первого цикла измерений первоначальный ход кривых  $\lg \rho (T^{-1})$  не повторяется, что, казалось бы, свидетельствует о необратимости произошедших в образце изменений, фиксируемых по температурным зависимостям  $\rho$ . Однако при измерении  $\rho (T)$  через несколько дней аномальные участки графиков восстанавливаются (см. рис. 31, 33), если первоначальный нагрев образца не превышал температуры аномального максимума  $\rho$ .

Параллельно с измерениями удельного сопротивления на тех же образцах проводилась съемка ИК-спектров поглощения в области валентных ОН-колебаний. Особенности ИК-спектров кварца, полученного во фторидных системах, рассматривались уже ранее В. С. Балицким, И. Б. Махиной, Л. И. Цинобером [13]. Ими, в частности, обнаружены для таких кристаллов полосы поглощения 3670 и 3685  $\text{см}^{-1}$ , не наблюдающиеся в природном и выращенном в щелочных системах кварце. При этом отмечалось, что указанные полосы отсутствуют для кристаллов, полученных в  $\text{NH}_4\text{F}$  при температурах роста  $T_{\text{кр}} \leq 320^\circ\text{C}$ , но появляются после отжига при  $T \geq 450^\circ\text{C}$ . При более высокотемпературном ( $\sim 650$ — $1000^\circ\text{C}$ ) отжиге эти полосы не претерпевают заметных изменений, в то время как полосы в области 3590 и 3630  $\text{см}^{-1}$  изменяют свою конфигурацию.

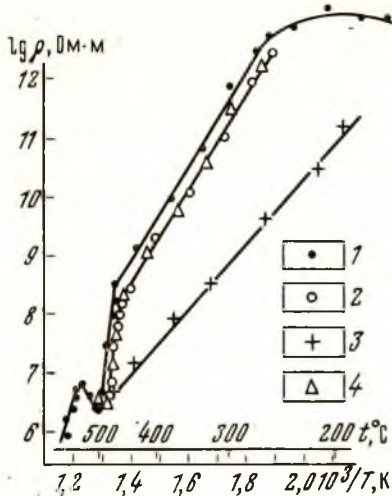


Рис. 31. Температурная зависимость удельного сопротивления пирамиды кварца для кристаллов типа I: 1 — обр. № 1; 2, 3, 4 — обр. № 2 при первом нагревании, охлаждении и повторном измерении через 5 дней после первого цикла измерений

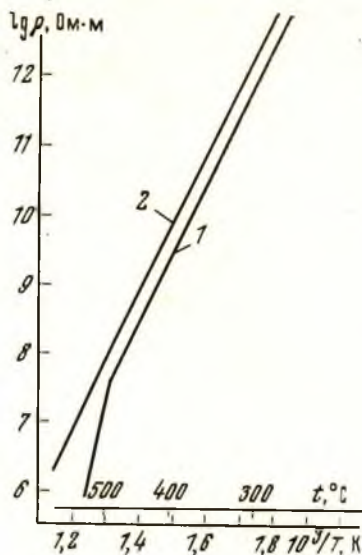


Рис. 32. Зависимость удельного сопротивления базисной пирамиды кварца от температуры при нагревании (1) и последующем охлаждении (2)

Все перечисленные данные подтвердились и на исследованных нами образцах. Кроме того, получены дополнительные результаты по ИК-спектрам кристаллов из раствора  $\text{NH}_4\text{F}$ , заключающиеся в следующем.

1. Съемка ИК-спектров в поляризованном свете показала, что полосы  $3595$ ,  $3670$  и  $3630 \text{ см}^{-1}$  практически не поляризуются, тогда как группа полос  $3480$ ,  $3510$ ,  $3540 \text{ см}^{-1}$  и полоса  $3685 \text{ см}^{-1}$  имеют обратные поляризации. Интенсивность полос  $3670$  и  $3685 \text{ см}^{-1}$  падает с понижением температуры съемки, что может быть обусловлено вымораживанием включений (для полосы  $3670 \text{ см}^{-1}$ ) и известным эффектом [126] понижения интенсивности полос поглощения с сильной водородной связью (для полосы  $3685 \text{ см}^{-1}$ ).

2. Перераспределение интенсивностей полос  $3590$ ,  $3615$  и  $3630 \text{ см}^{-1}$  наблюдается не только после высокотемпературного ( $650\text{—}1000^\circ\text{C}$ ) отжига, но и после нагревания образцов до минимальной температуры вышеописанной аномалии в температурной зависимости удельного сопротивления, т. е. до  $400^\circ\text{C}$ . При этом общее увеличение интенсивности указанных полос в отожженных при  $T \geq 400^\circ\text{C}$  образцах весьма значительно. Что касается полосы  $3685 \text{ см}^{-1}$ , которая обязана, судя по частоте, ОН-комплексам с входящим в них фтором, то ее интенсивность

также заметно уменьшается при таком отжиге, что, вероятно, связано с разрушением этих комплексов.

3. После превращений, фиксируемых по аномальным участкам кривых  $\rho(T)$ , на фоне диффузной полосы  $3500 \text{ см}^{-1}$  выявляются одиночные полосы:  $3450, 3480, 3510$  и  $3540 \text{ см}^{-1}$ . Полосы анизотропны и поляризуются, что проявляется в различии частот и относительных интенсивностей поглощения в этой области для образцов  $x$ - и  $z$ -срезов.

4. В отличие от полос  $3670$  и  $3685 \text{ см}^{-1}$ , более интенсивных при комнатной температуре, чем при температуре жидкого азота, другие «тройки» полос:  $3590, 3615, 3630 \text{ см}^{-1}$  и  $3480, 3510$  и  $3540 \text{ см}^{-1}$ , плохо проявляющиеся при комнатной температуре, становятся четкими и интенсивными при съемке в жидком азоте.

В настоящее время имеющихся данных недостаточно для идентификации наблюдаемых полос поглощения и интерпретации в соответствии с этим обнаруженных электрических аномалий. Авторы работы [13] высказали предположение о связи неполяризующихся полос поглощения с водородсодержащими комплексами в газовой-жидких включениях. В применении именно к полосам  $3670$  и  $3685 \text{ см}^{-1}$  это предположение кажется противоречащим экспериментальным данным. Действительно, трудно представить в кварце гидротермального происхождения газовой-жидкие включения, не декрепитировавшие до температуры  $1000^\circ \text{C}$ , при которой отжиг не изменяет конфигурацию и интенсивность этих полос [13]. Однако по отношению к полосе  $3670 \text{ см}^{-1}$  это противоречие устраняется тем, что поглощение в области  $3670 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, представляет собой суперпозицию двух полос, одна из которых обязана ОН-комплексам в газовой-жидких включениях, а вторая не связана с этими комплексами. Стабильность указанных полос при воздействии высокой температуры позволяет сделать вывод об их структурном происхождении. Однако и на этот счет есть сомнения, вызванные отсутствием полос  $3670$  и  $3685 \text{ см}^{-1}$  в кристаллах, выращенных при  $T_{\text{кр}} < 320^\circ \text{C}$  (правда, после отжига таких кристаллов при температурах электрических аномалий эти полосы по-

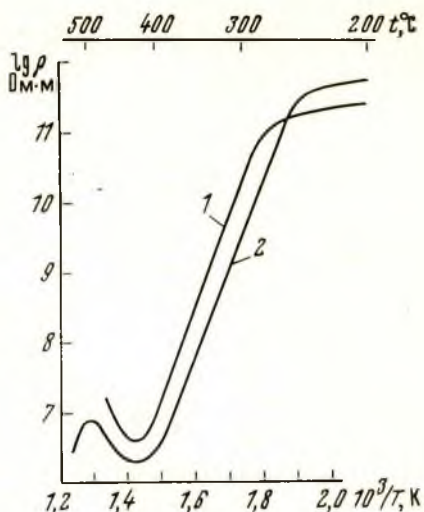


Рис. 33. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\langle x \rangle$  пирамиды кварца для кристаллов типа II при первом (1) и повторном, через 9 дней, (2) измерениях

являются, что, в принципе, можно объяснить тепловым упорядочением дефектной структуры кристаллов).

Экспериментальные результаты по температурным зависимостям тангенса угла диэлектрических потерь согласуются с вышеописанными результатами изучения удельного сопротивления. При температурах, соответствующих аномальному поведению  $\rho$ , на кривых  $\operatorname{tg} \delta (T)$  наблюдаются «ступеньки» и максимумы нерелаксационной природы; так же как и для  $\rho$ , четко выражена обратимость температурного гистерезиса зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 34—36).

При сравнении данных по диэлектрическим потерям и декрипитационным характеристикам кристаллов, выращенных в  $\text{NH}_4\text{F}$  (см. рис. 36), видно, что в исследованных образцах присутствуют двухфазовые газо-жидкие включения с определенным соотношением газ—жидкость, но широким спектром размеров (от 0,01 до 0,001 мм и менее) по оси наибольшего удлинения включения. Декриптограмма кварца С-2149  $\langle c \rangle$ , снятая на фракции 0,5—1 мм (рис. 36, б), свидетельствует о значительном разбросе температур декрипитации включений, имеющих одну и ту же температуру гомогенизации. Этот эффект связан с различиями в размерах включений в соответствии с уравнением регрессии, полученным для включений в кварце, выращенном в щелочных растворах:

$$T_d = 67,4 + 0,018P - 10,97 \ln l + 10,891r + T_r,$$

где  $T_d$  и  $T_r$  — температура декрипитации и гомогенизации соответственно;  $P$  — давление;  $l$  — наибольший размер включений;  $r$  — минимальная толщина стенки включения.

Визуальные наблюдения в процессе нагрева позволили установить, что при прогрессивном нагреве выше температуры гомогенизации включения ведут себя неодинаково. Первый тип включений вскрывается с образованием трещинок, выходящих на поверхность и сопровождающихся взрывной волной, фиксируемой декрепитометром. Второй — темнеет без образования видимых трещинок при нагреве до 450—500°С. При охлаждении препарата до комнатной температуры соотношение фаз в таких включениях изменяется в сторону увеличения газовой фазы. Эти включения при повторном нагреве могут вскрываться повторно при 600—700°С. Включения третьего типа при вскрытии образуют сеть мельчайших трещинок, которые, однако, не выходят на поверхность. В таких трещинках образуются новые включения с различным соотношением фаз и температурой декрепитации 500—600°С. Второй и третий типы вскрытия включений не сопровождаются звуковой волной и прибором не фиксируются. Поэтому можно представить, что освобождающиеся при декрепитации примеси электрически активны, что и обуславливает скачкообразное уменьшение  $\rho$  и рост  $\operatorname{tg} \delta$  при температурах декрепитации. При дальнейшем нагревании эти

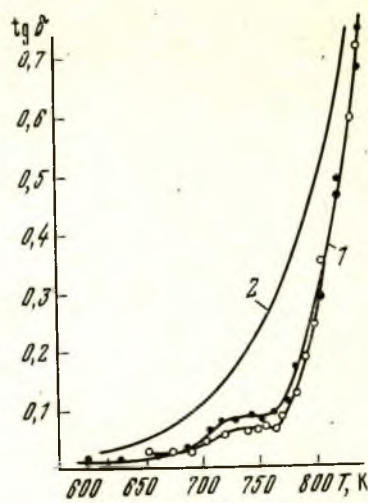
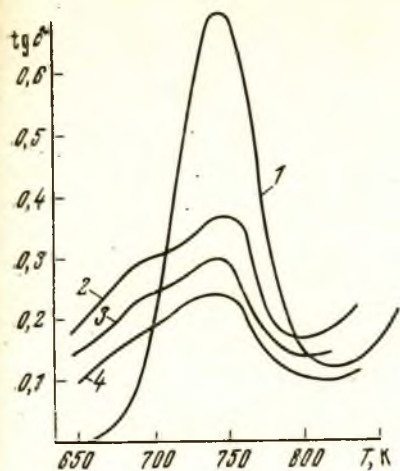


Рис. 34. Температурная зависимость диэлектрических потерь базисной пирамиды кварца в направлении оси z на частоте 1 кГц при первом измерении (1) и на частотах 0,5 (2), 1 (3) и 2 (4) кГц при повторном измерении через пять дней

Рис. 35. Изменение с температурой диэлектрических потерь пирамиды кварца:

1 — залитыми точками обозначен первый нагрев образца, незалитыми — повторный нагрев того же образца через 5 дней; 2 — обратный ход

примеси захватываются на различных дефектах структуры и в процессе проводимости и поляризации не участвуют. ИК-спектры поглощения, снятые после отжига образцов, происходящего в процессе измерения  $\rho(T)$ , соответствуют этому новому энергетическому распределению. По-видимому, «время жизни» примесей в центрах захвата ограничено, в связи с чем через несколько дней первоначальный ход кривых  $\rho(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  восстанавливается. Такая гипотетическая «перекачка» (в результате теплового воздействия) примесей из газовой-жидких включений к структурным дефектам и обратно может иметь место для включений второго и третьего типов.

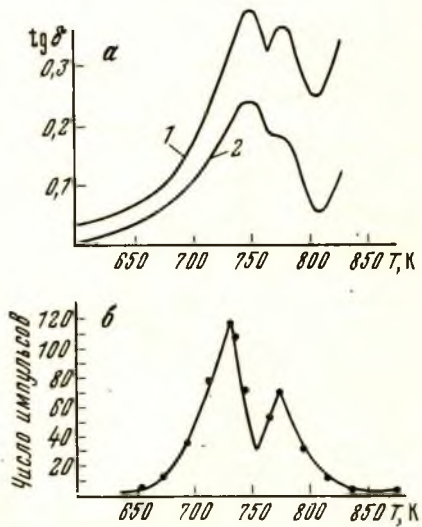


Рис. 36. Температурная зависимость диэлектрических потерь в направлении оптической оси на частотах 0,4 (1) и 1 (2) кГц (а) и декриптограмма (б) базисной пирамиды кварца

Например, значительное увеличение после отжига при  $T \geq 400^\circ\text{C}$  интенсивности полосы  $3630\text{ см}^{-1}$  (наблюдающейся и для выращенного в щелочных системах, и природного кварца) при одновременном ослаблении поглощения в области  $3670\text{ см}^{-1}$  может служить иллюстрацией сказанного. Протон, освобожденный из водородсодержащих комплексов газовой-жидких включений при их декрепитации, а также протоны из ОН-групп, ответственных за полосу  $3685\text{ см}^{-1}$ , захватываются дефектами типа несвязывающего кислорода. Такие дефекты идентифицируются для исследованных кристаллов по результатам ЭПР-измерений до отжига. Это приводит к увеличению концентрации ОН-групп, приуроченных к дефектам указанного типа, и, следовательно, возрастанию интенсивности полосы  $3630\text{ см}^{-1}$ . При этом интенсивность поглощения в области  $3670\text{ см}^{-1}$ , если его приписать водородсодержащим комплексам в газовой-жидких включениях, должна соответственно уменьшаться, что и наблюдается экспериментально.

Возникновение одиночных полос  $3480$ ,  $3510$  и  $3540\text{ см}^{-1}$  на фоне диффузной  $3500\text{ см}^{-1}$  происходит после отжига образцов при температурах ( $\geq 400^\circ\text{C}$ ), соответствующих для многих кристаллов удалению кристаллизационной воды. Увеличение интенсивности этих полос с уменьшением температуры съемки может свидетельствовать о структурной перестройке молекул кристаллизационной воды.

### **Внутреннее трение кристаллов кварца, выращенных из фторидного раствора**

Приводятся результаты исследования внутреннего трения кристаллов кварца, выращенных на затравках, параллельных (0001) и (1120) ( $\langle c \rangle$  и  $\langle x \rangle$ -кристаллы) со скоростью роста  $0,2\text{ мм/сут}$ . Измерения проведены на пьезоэлементах среза  $AT$ , возбуждаемых в зазоре на основной частоте  $1\text{ МГц}$  методом регистрации времени затухания свободных колебаний в интервале температур от  $100$  до  $700\text{ К}$ .

Добротность  $\langle c \rangle$ -кристаллов —  $(3 \div 4) \cdot 10^6$ , а  $\langle x \rangle$ -кристаллов —  $(7 \div 8) \cdot 10^6$ . Характерной особенностью спектров  $Q^{-1}(T)$  является наличие интенсивного пика потерь при  $190\text{ К}$  (рис. 37) с энергией активации  $\Delta H \sim 0,3\text{ эВ}$  и временем релаксации  $\tau \sim 10^{-14}\text{ с}$ . Другой особенностью является сравнительно медленное возрастание потерь при высоких температурах (рис. 38); если для кристаллов, выращенных из раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , уже при температурах  $500\text{—}510\text{ К}$   $Q^{-1}$  превышает  $10^{-5}$ , то для кристаллов, выращенных во фторидном растворе, это значение достигается при температуре около  $700^\circ\text{К}$ . Зависимости потерь от температуры достаточно хорошо описываются экспоненциальным законом с энергией активации  $0,4\text{ эВ}$  (для

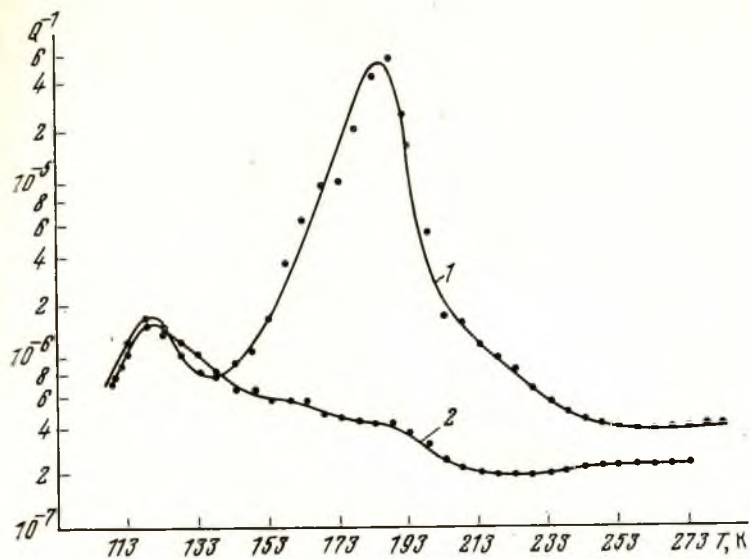


Рис. 37. Низкотемпературная область спектра  $Q^{-1}(T)$  кристаллов кварца, выращенных из растворов  $\text{NH}_4\text{F}$  (1) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2)

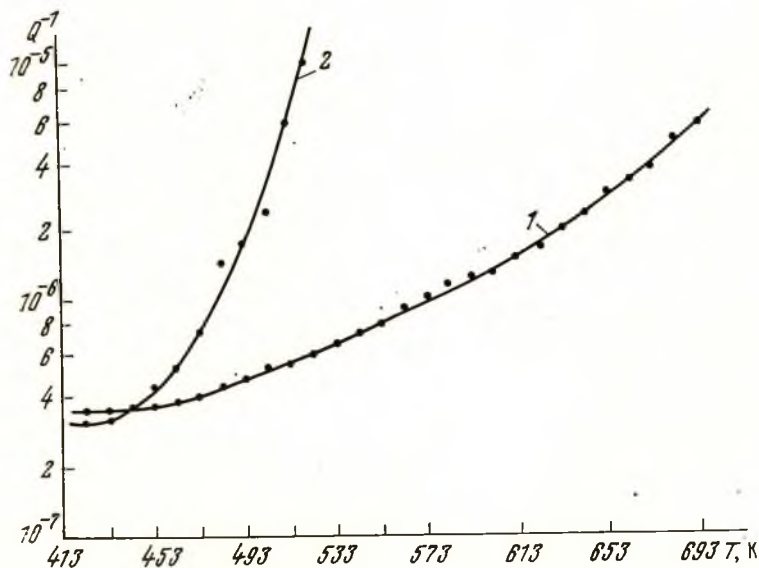


Рис. 38. Высокотемпературная область спектра  $Q^{-1}(T)$  кристаллов кварца, выращенных из растворов  $\text{NH}_4\text{F}$  (1) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2)

кристаллов, выращенных из раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,0÷1,3 эВ, в зависимости от условий роста [20]).

Как и для кристаллов, выращенных из раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , наблюдается пик потерь при 113 К.

Отжиг при  $500^\circ\text{C}$  в течение 9 ч приводит к помутнению образцов, что свидетельствует о значительном содержании неструктурной примеси в этих кристаллах: При этом пик потерь при 190 К и высокотемпературные потери практически не меняются. Гамма-облучение ( $\text{CO}^{60}$ ) до доз  $10^8$  р также не оказывает на них существенного влияния.

Кристаллы кварца, выращенные во фторидных растворах на базисных затравках, характеризуются регенерационным механизмом роста. В отличие от кристаллов, выращенных на затравках подобного среза в щелочных средах, базисная поверхность кристаллов из фторидных растворов покрывается многочисленными мелкими (от тысячных и сотых долей миллиметра в начале роста до 1—2 мм в завершающей стадии) пирамидами роста, ориентированными параллельно тригональной дипирамиде [118]. В результате этого кристаллы имеют «струйчатое» строение. Отличие высокотемпературного поведения  $Q^{-1}(T)$  таких кристаллов может быть обусловлено, очевидно, ограничением диффузии щелочных ионов через границы указанных многочисленных пирамид роста. Об этом также свидетельствует и то обстоятельство, что в процессе электролиза ( $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $E = 1,5$  кВ/см) этих кристаллов вынос из них щелочных ионов не наблюдается.

В работе В. С. Балицкого, И. Б. Махиной и Л. И. Циннобера [13] особенности ИК-спектров поглощения «фторидных» кристаллов объясняются образованием фтористо-водородных комплексов. Параметры пика потерь при 190 К, его относительная нечувствительность к отжигу и облучению позволяют предположить, что он связан с разрушением при нагревании образцов водородных связей в таких комплексах.

### **Влияние условий роста на добротность и спектры внутреннего трения кристаллов искусственного кварца**

В настоящей работе обобщаются результаты исследований влияния скорости роста, температуры кристаллизации и добавок солей лития в исходный раствор на добротность ( $Q$ ) и спектры внутреннего трения  $Q^{-1}(T)$  кристаллов, выращенных из систем  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{O}$  на затравках, параллельных грани пинакоида. Измерение добротности производилось методом регистрации времени затухания свободных колебаний пьезоэлементов среза  $AT$  на основной частоте 1 МГц в интервале температур от  $-160^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ .

## 1. Система $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{CO}_3$

При скоростях роста  $\leq 0,1$  мм/сут добротность получаемых кристаллов составляет  $(5 \div 8) \cdot 10^6$ , в зависимости от температуры кристаллизации. Увеличение скорости роста до  $0,2\text{—}0,3$  мм/сут (рис. 39, кривые 1, 2) снижает добротность до  $(0,5 \div 1) \cdot 10^6$ . Повышение температуры кристаллизации приводит к увеличению добротности кристаллов и позволяет при скоростях роста  $\sim 0,3$  мм/сут получать кристаллы удовлетворительного качества ( $Q \sim 1 \cdot 10^6$ ). Для спектров  $Q^{-1}(T)$  кристаллов, выращенных из данной системы (рис. 40), характерно наличие поглощения в низкотемпературной области с четко проявляющимся пиком потерь при  $-160^\circ\text{C}$ , сравнительно слабо выраженной областью поглощения в интервале температур  $-50 \div +50^\circ\text{C}$  с максимумом при  $10 \div 20^\circ\text{C}$ , а также экспоненциальным ростом потерь выше  $180^\circ\text{C}$ . Повышение скорости роста до  $0,2$  мм/сут приводит к росту уровня («фона»)  $Q^{-1}(T)$ , пиков потерь и смещению начала экспоненциального роста потерь в сторону высоких температур. При скоростях роста  $\sim 0,3$  мм/сут резко возрастает уровень  $Q^{-1}(T)$ ; в то же время наблюдается некоторое снижение пика потерь в низкотемпературной области. В кристаллах искусственного кварца преобладают примеси Al и Na. Наблюдается довольно четкая тенденция к снижению добротности кристаллов с увеличением содержания этих примесей.

Известно, что примеси могут входить в кристалл в структурной и неструктурной форме [160]. Характеристики пика потерь, наблюдаемого на частоте 1 МГц при  $-160^\circ\text{C}$  (энергия активации  $0,14$  эВ, время релаксации  $\tau \sim 10^{-13}$  с), позволяют отождествить его с пиком потерь, наблюдаемым на частоте 5 МГц при  $-133^\circ\text{C}$  и связываемого с дефектом  $[\text{Al}_3\text{O}_4]^{-}\text{Na}^+$  [158]. Характер изменения спектров  $Q^{-1}(T)$  показывает, что с увеличением скорости роста происходит изменение соотношения между концентрациями структурно и неструктурно входящей в кристалл примеси Al: до скоростей роста  $0,2$  мм/сут Al входит в кристалл в основном в структурной форме, при более высоких скоростях — преимущественно в неструктурной форме.

## 2. Система $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{CO}_3$ с добавками солей лития

Как уже было показано [81, 175], добавки солей лития к исходному раствору приводят к увеличению добротности кристаллов. Проведенные нами исследования подтвердили этот вывод. Наиболее эффективными из исследованных добавок LiF, LiOH, LiNO<sub>2</sub> и LiNO<sub>3</sub> являются добавки LiNO<sub>2</sub> и LiNO<sub>3</sub>. В связи с этим целесообразно более подробно исследовать влияние на добротность кристаллов именно этих добавок.

Сравнение кривых 1 и 3 рис. 39 наглядно иллюстрирует, что во всем интервале скоростей роста добротность кристаллов, вы-

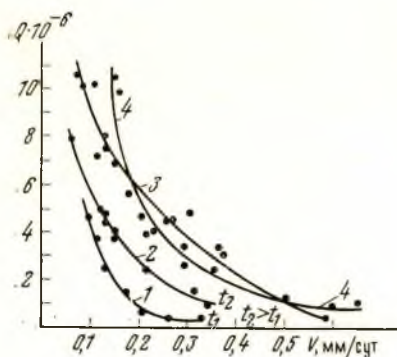


Рис. 39. Зависимость добротности кристаллов кварца, выращенных из растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1, 2) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{LiNO}_2$  (3), от скорости роста,  $\text{NaOH} + \text{LiNO}_2$  (4)

Рис. 40. Влияние скорости роста на спектры  $Q^{-1}(t)$  кристаллов кварца, выращенных из раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (в мм/сут): 1—0,12; 2—0,17; 3—0,21; 4—0,26



ращенных из раствора с добавкой  $\text{LiNO}_2$ , выше, причем даже при скоростях роста 0,4 мм/сут могут быть получены кристаллы хорошего качества ( $Q \sim 3 \cdot 10^6$ ). Общая тенденция и здесь остается прежней: с увеличением скорости роста добротность уменьшается. Данные спектрального анализа состава примесей в кристаллах показывают, что добавка  $\text{LiNO}_2$  в раствор не приводит к увеличению содержания примеси Li, содержание же примесей Al и Na снижается. По данным ИК-спектроскопии ( $3000\text{—}3700\text{ см}^{-1}$ ), для этих кристаллов характерна малая концентрация OH-групп. Как следствие всего этого, спектры  $Q^{-1}(T)$  этих кристаллов отличаются низким уровнем  $Q^{-1}(T)$  и отсутствием пиков потерь во всем исследованном интервале температур вплоть до начала экспоненциального роста  $Q^{-1}$ . Повышение скорости роста приводит к сравнительно слабому увеличению уровня  $Q^{-1}(T)$  и при скоростях роста 0,4 мм/сут — к появлению незначительных потерь в области  $-50 \div 50^\circ\text{C}$ .

### 3. Система $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{O}$

При выращивании из этой системы со скоростями до 0,14 мм/сут могут быть получены кристаллы такой же добротности, как и из раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с добавлением  $\text{LiNO}_2$   $(8\div 10) \cdot 10^6$ . С увеличением температуры кристаллизации из этой системы могут быть выращены кристаллы кварца с добротностью  $(3\div 4) \cdot 10^6$  при скорости роста  $> 0,3$  мм/сут. Для спектров  $Q^{-1}(T)$  кристаллов, выращенных из этой системы, характерно отсутствие пиков потерь вплоть до начала экспоненциального роста  $Q^{-1}$ .

### 4. Система $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{O}$ с добавкой $\text{LiNO}_2$

В отличие от системы  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{CO}_3$  добавка в систему  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{O}$  соли  $\text{LiNO}_2$  не приводит к заметному увеличению добротности кристаллов. Однако даже при скоростях роста 0,65 мм/сут удается получить кристаллы с добротностью  $1 \cdot 10^6$  (см. рис. 39, кривая 4). В спектрах  $Q^{-1}(T)$  кристаллов, выращенных из этой системы, со скоростями до 0,4 мм/сут не наблюдается никаких особенностей (рис. 41). При скоростях более 0,4 мм/сут заметно возрастает уровень  $Q^{-1}(T)$ , увеличиваются потери в области температур ниже  $-100^\circ\text{C}$ , четко проявляется рост потерь в области температур  $-40\div 40^\circ\text{C}$  с максимумом  $Q^{-1}$  при  $0\pm 10^\circ\text{C}$ . При скорости выращивания 0,5 мм/сут и более в области температур  $40\text{—}150^\circ\text{C}$  проявляются потери с максимумом при  $80\text{—}90^\circ\text{C}$ , причем с ростом скорости выращивания величина этого максимума возрастает. Как видно из рис. 42, увеличение скорости роста приводит к увеличению уровня поглощения и площадей диффузного максимума при  $3400\text{ см}^{-1}$  и узких полос на ИК-спектрах. Эти данные согласуются с результатами работы [188], где обнаружена корреляция между неупругими потерями вблизи  $100^\circ\text{C}$  (частота  $5\text{ МГц}$ ) и уровнем поглощения ( $3500\text{ см}^{-1}$ ), на основании чего делается вывод о связи этого пика потерь с ОН-группами.

Таким образом, выращивание кварца из различных растворов приводит к специфическим для каждого раствора зависимостям добротности получаемых кристаллов от параметров роста. Общими закономерностями являются повышение добротности со снижением скорости роста и увеличением температуры кристаллизации. Введение в исходный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавки соли  $\text{LiNO}_2$  позволяет значительно расширить диапазон скоростей выращивания кристаллов кварца с достаточной для практического использования добротностью; это наиболее эффективный путь повышения качества получаемых кристаллов. В зависимости от состава раствора и параметров роста меняется характер спектров  $Q^{-1}(T)$  получаемых кристаллов. Для кристаллов, выращиваемых из раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  без добавок, характерно наличие потерь в низкотемпературной области, определяемых структурно входящей примесью  $\text{Al}$ . Основным эффек-

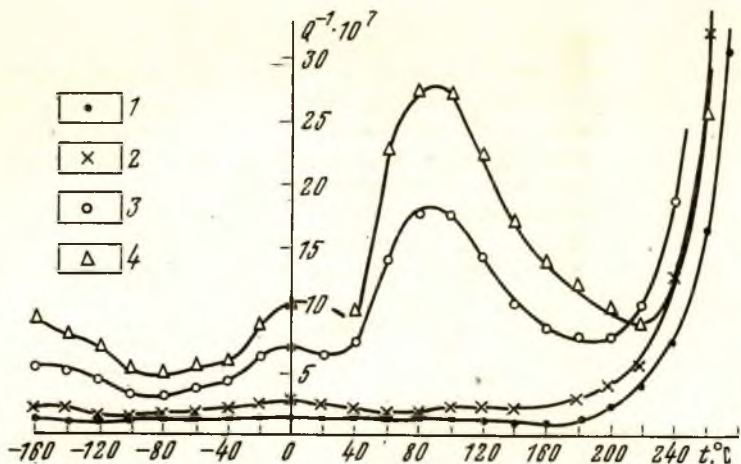


Рис. 41. Влияние скорости роста на спектры  $Q^{-1}(t)$  кристаллов кварца, выращенных из раствора  $\text{NaOH} + \text{LiNO}_2$  (в мм/сут):  
1—0,16; 2—0,37; 3—0,5; 4—0,65

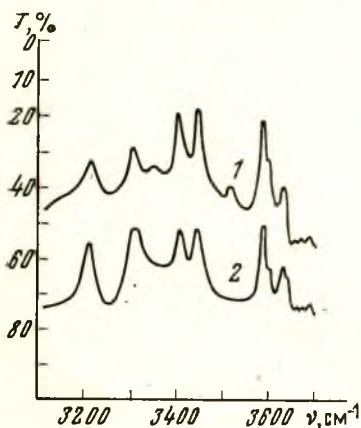


Рис. 42. Спектры ИК-поглощения кристаллов, выращенных из раствора  $\text{NaOH} + \text{LiNO}_2$  со скоростями 0,65 мм/сут (1) и 0,36 мм/сут (2)

том введения добавки соли  $\text{LiNO}_2$  (или  $\text{LiNO}_3$ ) в раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  является снижение концентрации примесей Al, Na и групп OH в кристалле, что приводит к снижению уровня потерь и устранению пиков потерь в низкотемпературной области спектра. Кристаллы, выращенные из раствора  $\text{NaOH}$  с добавлением  $\text{LiNO}_2$  со скоростями роста выше 0,4 мм/сут, отличаются высокой концентрацией примесной «воды», что обуславливает появление на спектрах  $Q^{-1}(T)$  пика потерь при 80°C.

### Уровень фона на температурной зависимости внутреннего трения в кварце

На температурной зависимости внутреннего трения образцов кварца, измеренной на частоте 1 МГц в интервале температур  $-160 \div +400^\circ\text{C}$ , имеется ряд максимумов, обусловленных раз-

личными дефектами [157]. При изменении условий выращивания величина и положение этих максимумов будут изменяться. Кроме того, будет изменяться и уровень фона вдали от максимумов. А. Г. Смагин [142] провел теоретический расчет и показал, что наибольшая добротность кварцевого пьезоэлемента на частоту 1 МГц равна  $13,8 \cdot 10^6$ . Однако на поверхности пьезоэлемента при его полировании образуется слой толщиной 70—80 Å, имеющий нарушения диаметром  $20 \div 30$  Å [143]. Расстояние между нарушениями в среднем равно двум диаметрам. Таким образом, количество нарушений в поверхностном слое будет равно  $1,29 \cdot 10^{13}$ . Считая каждое нарушение независимым рассеивающим центром и воспользовавшись соотношениями, приведенными в работах У. Кеди и Р. Труэлла, Ч. Эльбаума, Б. Чика [79, 153], подсчитаем уровень механических потерь, обусловленных нарушениями в поверхностном слое пьезоэлемента,

$$Q^{-1} = \frac{nR^2}{2f},$$

где  $f$  — рабочая частота пьезоэлемента;  $n$  — количество нарушений;  $R$  — радиус включения или

$$Q^{-1} = \frac{1,29 \cdot 10^{13} \cdot 12,5 \cdot 10^{-16}}{2 \cdot 10^6} \approx 1 \cdot 10^{-7}.$$

Следовательно, наибольшая добротность, которую мы можем наблюдать на пьезоэлементах с учетом ошибки измерения, будет  $(10 \pm 0,5) \cdot 10^6$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными (природный бразильский кварц  $Q = 9,6 \cdot 10^6$ , искусственный кварц оптического качества  $Q = 10,8 \cdot 10^6$ ).

При изменении параметров роста кристаллов кварца ( $P$ ,  $T$ ,  $V$ ) изменяется как количественный, так и качественный состав примесей, вошедших в кристаллы. По данным В. Е. Хаджи, содержание неструктурной примеси [160] в кварце увеличивается при увеличении скорости роста и снижении температуры кристаллизации [132, 139, 160]. При электронномикроскопических исследованиях в кварце, содержащем неструктурную примесь, обнаружены шаровидные включения. В процессе нагревания, в результате диффузии, эти включения образуют более крупные сегрегаты, в центре которых возникают изометрические, частично ограненные пустоты, которые, наряду с микротрещинами, вызывают интенсивное рассеяние света и упругих волн [162].

Попытаемся оценить вклад, вносимый неструктурной примесью во внутреннее трение кристаллов кварца. При электронномикроскопических исследованиях кристаллов кварца, содержащих неструктурную примесь, А. К. Мк. Ларен и П. П. Факей показали [213], что концентрация включений неструктурной примеси диаметром  $200 \div 1000$  Å составляет порядка  $10^{14} \cdot 1/\text{см}^3$ . Проводя аналогичные исследования, В. Е. Хаджи [160] показал, что концентрация включений неструктурной примеси диаметром  $200—600$  Å составляет  $4 \cdot 10^{13} \cdot 1/\text{см}^3$ ; В. Г. Балакирев [12] для

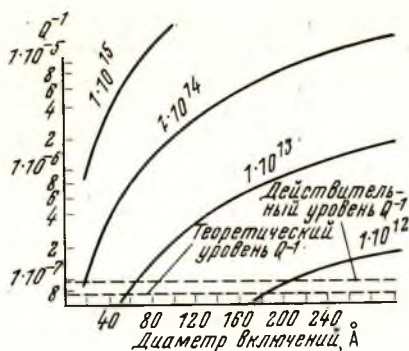


Рис. 43. Зависимость величины внутреннего трения от размеров и концентрации неструктурной примеси

ний, то уровень внутреннего трения, обусловленного включениями неструктурной примеси, будет

$$Q^{-1} = \frac{nR^2}{2f} = \frac{1,2 \cdot 10^{13} \cdot 300^2 \cdot 10^{-16}}{2 \cdot 10^6} = 5,4 \cdot 10^{-5},$$

что соответствует добротности порядка  $1,9 \cdot 10^4$ . Однако с изменением условий выращивания содержание неструктурной примеси изменяется [139, 160, 132], а следовательно, изменится и вклад неструктурной примеси во внутреннее трение. На рис. 43 представлены теоретические кривые вклада неструктурной примеси во внутреннее трение при концентрациях от  $1 \cdot 10^{12}$  до  $1 \cdot 10^{15}$   $1/\text{см}^3$  и диаметре включений от 20 до 300 Å.

Таким образом, изменение величины внутреннего трения вдали от максимумов поглощения при изменении условий выращивания может быть обусловлено изменением концентрации и размеров включений неструктурной примеси.

### Пьезоэлектрические модули кристаллов искусственного пьезокварца с примесями

Рассматривались вопросы установления количественной корреляции между пьезомодулем  $d_{11}$  и добротностью  $Q$  кристаллов кварца, легированных различными примесями, поскольку известно [30, 207], что введение, например, солей лития в кристаллизационный раствор при получении таких кристаллов изменяет величину их добротности в несколько раз. Кроме кристаллов, выращенных на затравочных пластинах  $\langle 0001 \rangle$  и  $\langle 01\bar{1}1 \rangle$  из растворов 6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,5\%$   $\text{NaOH}$  с добавлением солей лития, исследовались кристаллы с примесями германия, полученные как в вышеуказанных растворах, так и в растворах  $\text{NH}_4\text{F}$ . Концентрация примеси  $\text{GeO}_2$ , вводимой в раствор  $\text{NH}_4\text{F}$ ,

изменялась от 10 до 100 г/л при сохранении неизменными основных технологических параметров.

Полученные результаты представлены на рис. 44 и в табл. 6. Из этой таблицы видно увеличение  $d_{11}$  для кристаллов, при выращивании которых в кристаллизационный раствор вводили примесь германия. При этом наибольшее воздействие эта примесь оказывает на кристаллы, полученные во фторидном растворе, поскольку значение  $d_{11} = 7,2 \times 10^{-6}$  ед. СГСЭ, полученное для образца 103/02126 <с>, на 11% выше, чем для кристалла Ц-2110 <с>, выращенного в том же  $(\text{NH}_4\text{F})$  растворе при аналогичных параметрах кристаллизации без добавления примесей. Тем не менее, из табл. 6 и рис. 44 видно, что для исследованных образцов максимальные значения пьезомодуля  $d_{11}$  кристаллов из  $\text{NH}_4\text{F}$  с примесью германия не превышают, по существу, соответствующих значений  $d_{11}$  кварца, полученного в щелочных средах (в оптимальных технологических режимах) без введения каких-либо добавок. Однако окончательный вывод о влиянии примеси германия на величину пьезомодулей кварца, пожалуй, будет преждевременным по следующим причинам.

1. Установлено по результатам ЭПР-исследований, что концентрация германия, изоморфно заместившего кремний в кварце, более чем на порядок ниже содержания этой примеси в кристаллизационном растворе. С учетом тенденции к возрастанию  $d_{11}$  при увеличении количества вводимой в раствор примеси германия это делает актуальным изыскание технологических приемов повышения концентрации структурной примеси Ge в кристаллах кварца.

2. Исследованные образцы кварца, полученного в растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  с примесью германия, содержали макродефекты (трещины, проколы), что могло привести к занижению значений  $d_{11}$  из-за токов утечки через эти дефекты.

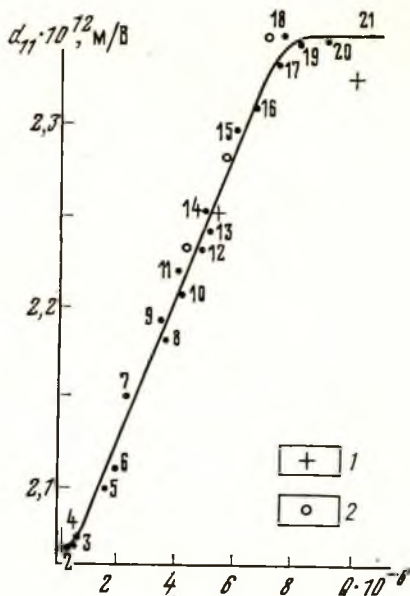


Рис. 44. Зависимость между пьезомодулем и добротностью кристаллов пьезокварца:

1—12 — кристаллы выращены на затравках <0001> из содовых растворов без введения примесных добавок; 12—15 — выращены из тех же растворов с примесью солей лития; 20 — искусственный кварц, полученный на 011 затравках; природный кварц; 16, 21 — Урала (месторождения Актас и Перекатное), Памира — 17, Бразилии — 18, 19. 1 и 2 взяты из работ В. Г. Зубова и др.

ТАБЛИЦА 6

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МОДУЛИ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА С ПРИМЕСЯМИ

Кристалл	Ориентация затравочной пластины	Кристаллизационный раствор	Примесь	Количество введенной в раствор примеси, г/л	Значение $d_{11} \cdot 10^8$ , ед. СГСЭ
C—2—15	<0001>	NaOH+LiF	LiF	7,2	6,8±0,1
C—2—14	<0001>	NaOH+LiF	LiF	3,6	6,8±0,1
C—827	<0001>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NaOH+LiNO <sub>2</sub>	LiNO <sub>2</sub>	7,4	6,9±0,1
C—8a—3	<01 $\bar{1}$ 1>	NaOH+LiNO <sub>2</sub> +GeO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	18	7,1±0,1
C— $\frac{2a-1}{2}$	<01 $\bar{1}$ 1>	NaOH+LiNO <sub>2</sub> +GeO <sub>2</sub> + +Ge* <sub>крист</sub>	GeO <sub>2</sub>	30	6,7±0,1
			Ge* <sub>крист</sub>	3,9	
103/Б	<0001>	NH <sub>4</sub> F+KF <sub>2</sub> +GeO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	10	6,7±0,1
103/01258	<0001>	NH <sub>4</sub> F+KF <sub>2</sub> +GeO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	50	6,7±0,1
103/01415	<0001>	NH <sub>4</sub> F+KF <sub>2</sub> +GeO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	50	6,9±0,1
103/02126	<0001>	NH <sub>4</sub> F+KF <sub>2</sub> +GeO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	100	7,2±0,1

\* Ge\*<sub>крист</sub>—Ge-кристаллический.

Относительно примеси лития по полученным данным можно констатировать отсутствие различий в значениях  $d_{11}$  кристаллов с указанной примесью и без таковой, если остальные параметры кристаллизации в обоих случаях одинаковы.

### Коррозионная стойкость стали 1X18H9T в щелочных гидротермальных растворах в присутствии окиси цинка и фосфата-иона

В процессе гидротермального выращивания монокристаллов цинкита используются футеровки из благородных металлов, таких, как платина и серебро. Имеющиеся в литературе данные

[78] указывают, что кристаллы цинкита, выращенные в автоклавах без футеровок из благородных металлов, окрашены в коричневые или черные цвета, что обусловлено ионами  $Fe^{3+}$ , появление которых в растворе является следствием коррозии стенок аппаратуры. Присутствие ионов  $Fe^{3+}$  в решетке цинкита в значительной мере ухудшает свойства кристаллов, а в ряде случаев делает их непригодными для использования.

Однако в связи с имеющимися определенными преимуществами при использовании нержавеющей стали для изготовления автоклавов предпринимались попытки предотвратить коррозию стенок аппаратуры путем введения в гидротермальный раствор ингибирующих добавок. Подобный подход считается приемлемым в том случае, если вводимые добавки не мешают росту чистых кристаллов цинкита.

Авторы патента [219] выращивали кристаллы цинкита в аппаратуре, изготовленной из нержавеющей стали 316 (класса 18—8). В качестве ингибирующей добавки использовался фосфат калия. В результате проведенной экспериментальной работы получены гомогенные кристаллы цинкита спонтанного зарождения высокой частоты. В связи с практической ценностью этих результатов исследовалась возможность использования фосфатов калия в качестве ингибиторов коррозии отечественных легированных сталей в растворах, применяемых для гидротермального выращивания кристаллов цинкита.

Для проведения экспериментальных исследований была выбрана сталь 1X18H9T [50, 147, 150, 151]. Из стали были изготовлены образцы размерами  $220 \times 30 \times 1$  мм. Плоская форма образцов обеспечивала сравнительно высокое значение величин отношения площади поверхности к весу. Коррозионные испытания проводились в автоклавах с фторопластовыми вкладышами объемом 300 мл. Коэффициент заполнения во всех случаях равнялся 0,8, температура испытаний составляла  $270 \pm 5^\circ C$ . Длительность цикла коррозионных испытаний равнялась  $5 \div 30$  сут.

Проведенные испытания показали, что торможение коррозионного процесса происходит в результате образования на поверхности металла плотной защитной пленки. На рис. 45 приведены кинетические кривые изменения веса образцов. Как видно из приведенных кривых, процесс стабилизации образующейся пленки практически заканчивается в течение 10—15 дней. В дальнейшем изменение веса образца незначительное и составляет величину, равную  $5 \div 7$  мг/м<sup>2</sup>, что квалифицирует конструкционный материал как весьма стойкий.

Приведенные на рис. 45 кинетические кривые для различных концентраций фосфата калия показывают, что с увеличением концентрации фосфата в растворе весовые изменения образцов стали 1X18H9T уменьшаются, а в то же время характер кривых для всех концентраций фосфатов сохраняется. Об-

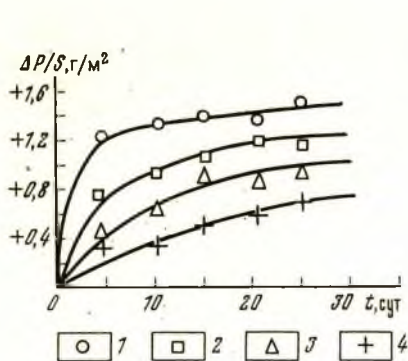


Рис. 45. Кинетические кривые изменения веса образцов стали 1X18H9T

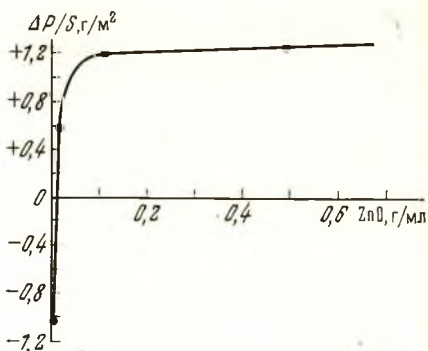


Рис. 46. Влияние содержания ZnO на изменение веса образца в растворе 10 % KOH + 2 % K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Время испытаний — 5 сут

разовавшаяся пленка отличается незначительной пористостью. Пористость определялась по стандартной методике [163] с использованием раствора K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

Определенный интерес представляет зависимость скорости коррозии от содержания ZnO в растворе. Как видно из данных, приведенных на рис. 46, отсутствие окиси цинка в растворе состава 10% KOH + 2 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, приводит к весьма интенсивной коррозии, скорость которой равна 0,2 г/м<sup>2</sup>/сут.

Полученные данные важны с точки зрения поведения автоклава в начальный период после загрузки на участке ввода в режим, а также при работе автоклава в стационарном режиме. При загрузке автоклава, чтобы достичь меньших коррозионных потерь автоклава, не бывшего в эксплуатации, общее количество шихты необходимо брать не менее 0,02 г на 1 мл раствора. Растворимость окиси цинка в 10 %-ной KOH при 270°С составляет 0,5 вес. %, т.е. первоначально вводимого количества ZnO, а именно 0,1—0,5 г на 1 мл раствора [219], что вполне достаточно для поддержания раствора в состоянии насыщения, а также выше предела (0,02 г на 1 мл раствора), необходимого для предотвращения интенсивного коррозионного процесса.

Полученные экспериментальные данные показывают, что введение в гидротермальный раствор неорганических добавок при выращивании цинкита может снизить скорость коррозии материалов, используемых для изготовления автоклавов, до допустимого уровня. Образующаяся при этом защитная пленка обладает хорошими адгезионными и механическими характеристиками, а целостность ее не нарушается при последующих рабочих циклах. Пленка отличается повышенной плотностью, незначительной пористостью и препятствует протеканию коррозионного процесса на поверхности стали 1X18H9T.

По-видимому, образующаяся защитная пленка относится к типу фосфатных пленок. Подобные пленки, состоящие в основном из фосфатов цинка, устойчивы к нагреванию до  $850^{\circ}\text{C}$  [163, 54].

На основании проведенных испытаний можно сделать вывод, что при гидротермальном синтезе кристаллов существует возможность использовать аппаратуру из легированных сталей вместо аппаратуры из благородных металлов при соответствующем подборе состава жидкой фазы.

### ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИТТРИЕВО-АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ

В ювелирной промышленности широко используется иттриево-алюминиевый гранат (ИАГ) с примесью окиси эрбия, придающей кристаллу окраску природной благородной шпинели. Перспективными являются также кристаллы ИАГ с добавками окислов некоторых других редкоземельных и прочих элементов [62]. Показано, что ИАГ образует с отдельными редкоземельно-алюминиевыми гранатами твердые растворы неограниченной смеси. При этом монокристаллы окрашиваются в разнообразные оттенки желто-красной части спектра.

На основании многочисленных экспериментов нами найдены оптимальные добавки окислов редких земель и разработаны методики синтеза гранатов пяти различных цветов (табл.7). Опыты вели методом горизонтальной направленной кристаллизации [11] на серийных отечественных установках, позволяющих получать монокристаллы весом до 2 кг. Было установлено, что технологические режимы выращивания монокристаллов, состоящих из твердых растворов ИАГ и различных редкоземельно-алюминиевых гранатов, подобны друг другу. Это связа-

ТАБЛИЦА 7  
СОСТАВЫ ИТТРИЕВО-АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ  
ДОБАВКАМИ И ИХ НЕКОТОРЫЕ КОНСТАНТЫ

Формула граната	Состав шихты, %			Параметр элементарной ячейки, Å	Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент светопреломления	Цвет
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Y <sub>2,7</sub> Er <sub>0,3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	49,40	9,30	41,30	12,005	4,736	1,837	Розовый
Y <sub>2,7</sub> Dy <sub>0,3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	49,51	9,09	41,40	12,009	4,735	1,838	Зеленовато-желтый
		8,75					Оранжевый
Y <sub>2,4</sub> Dy <sub>0,3</sub> Er <sub>0,3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	42,39	8,98	38,88	12,009	4,873	1,841	Золотисто-желтый
Y <sub>2,7</sub> Ho <sub>0,3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	49,45	9,20	41,35	12,008	4,727	1,840	Светло-зеленый
Y <sub>2</sub> TmAl <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	33,52	28,64	37,84	11,984	5,162	1,841	Бесцветный
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	57,10	—	42,90	12,007	4,553	1,835	

но с близостью их температур плавления (в пределах 1930—1980°С [27]). Методика синтеза кристаллов граната заключается в следующем. При предварительном сплавлении получают поликристаллический слиток ИАГ. Перед стадией кристаллизации на слиток ровным слоем насыпают выбранный редкоземельный окисел и соответствующую ему стехиометрическую добавку окиси алюминия. Добавки предварительно прокаливают в печи СНО при температуре 1300°С в течение 4 ч. В связи с низкой упругостью пара редкоземельных элементов выращивание гранатов с их примесью можно вести в условиях высокого вакуума.

В табл. 7 приведены составы иттриево-алюминиевых гранатов с добавками различных редкоземельных элементов и некоторые константы полученных соединений. Как было показано ранее [62], константы твердых растворов ИАГ с редкоземельно-алюминиевыми гранатами находятся в прямолинейной зависимости от состава. Некоторые константы (параметр элементарной ячейки, коэффициент светопреломления, удельный вес) можно различать по формулам, приведенным в работе В. М. Таланова и др. [72].

Получение гранатов зеленого и голубого цвета более сложно, поскольку связано с введением в шихту добавок, летучих в условиях глубокого вакуума и высоких температур.

Синтез зеленого граната, допированного 0,2—0,4% окиси хрома, проводили в аргон-водородной атмосфере на установках, приспособленных для выращивания кристалла в условиях избыточного давления инертного газа.

После каждого опыта установку необходимо тщательно чистить, так как на экранах, смотровых окнах и других поверхностях образуются налеты окислов хрома и алюминия. Водород в камеру вводится для того, чтобы связать свободный кислород, образующийся при разложении окиси алюминия и восстановлении окислов молибдена и вольфрама. Однако нагреватель все-таки частично окисляется (по-видимому, из-за недостаточной чистоты аргона). В восстановительной атмосфере из летучих окислов вольфрама образуется металл, который нарастает на нагревателе в виде игольчатых кристаллов. Иногда размеры иголок столь значительны, что они касаются экранов и коротко замыкают нагреватель.

Себестоимость монокристаллов ИАГ с добавкой окиси хрома превышает себестоимость гранатов с добавками нелетучих компонентов. Это связано с большими трудовыми и материальными затратами, а также меньшим процентом выхода сортового материала.

Гранат голубого цвета может быть получен при введении в шихту окиси кобальта. Однако расплавы, содержащие эту добавку, агрессивны по отношению к материалу лодочки (молиб-

ден). В связи с этим процесс получения граната, допированного окисью кобальта, не технологичен.

Для синтеза монокристаллов ИАГ зеленого цвета перспективна добавка в шихту менее летучей окиси трехвалентного ванадия. В результате многочисленных опытов найдены оптимальные условия синтеза. Добавка окиси ванадия обеспечивает темно-зеленую окраску в начале кристалла и голубовато-зеленоватую в конце (окись ванадия в условиях глубокого вакуума частично возгоняется). Перед загрузкой в лодочку окись ванадия прокаливают в сушильном шкафу при температуре  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Более высокая температура способствует ее окислению до пятиокиси. Кристаллизацию следует вести в лодочке с углом носика  $60^{\circ}$  (для лучшего спонтанного затравливания) на скоростях 8—16 мм/ч.

Основные физические константы ИАГ, допированного хромом, кобальтом и ванадием, не отличаются от констант чистого граната из-за незначительного процента примесей. Для получения граната с добавкой летучего компонента (окислов хрома, кобальта, ванадия) на тех же установках может быть использован закрытый контейнер.

Контейнер (рис. 47) состоит из конусообразной носовой части 1 с углом при вершине  $\alpha=60^{\circ}$ , цилиндрической трубы 2 и хвостовой крышки 3 с z-образным отверстием 4, соединенных друг с другом сварочными швами 5. Для опытов изготавливали контейнеры длиной 300 мм и диаметром 32 мм. Материал — молибден (см. рис. 47).

Методика кристаллизации граната состоит в следующем. Молибденовая труба 2 с приваренной носовой частью 1 промывается ацетоном и плотно набивается обломками монокристаллического бесцветного граната или предварительно сплавленной шихтой. Окись хрома в количестве 0,5 вес. % равномерно распределяется по всему объему контейнера. Заполненная шихтой труба закрывается крышкой 3 с z-образным отверстием 4. Зазоры между крышкой и трубой завариваются швами 5 (см. рис. 47).

Подготовленный контейнер помещается в кристаллизационную камеру установки с нагревателем 6 так, чтобы выходное отверстие 4 находилось в крайнем верхнем положении. Из кристаллизационной камеры откачивается воздух до давления  $10^{-3}$  Па. При этом такой же вакуум создается и в контейнере, так как он сообщается с кристаллизационной камерой посредством отверстия 4. Включается нагрев и поднимается температура на нагревателе до  $1300^{\circ}\text{C}$ . Затем на скорости 80 мм/ч протягивается контейнер от носика до хвоста сквозь нагреватель. При этом все жидкие и газовые составляющие удаляются из шихты через z-образное отверстие. Далее контейнер вручную переводится в исходное положение, и температура поднимается

до 2100°С. Вновь протягивается контейнер сквозь нагреватель на скорости 80 мм/ч. При этом шихта расплавляется, гомогенизируется, а расплав заполняет z-образное отверстие и отсекает полость контейнера от кристаллизационной камеры. Далее носик контейнера устанавливается под первый виток нагревателя, и после 20-минутной выдержки ведется кристаллизация на скорости 8 мм/ч. В процессе кристаллизации в полости контейнера создается и удерживается атмосфера окиси хрома при давлении около 0,04 МПа [18].

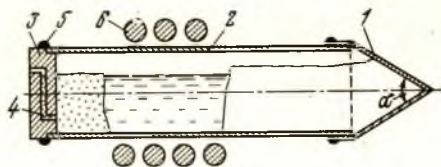


Рис. 47. Схема закрытого контейнера для кристаллизации ИАГ с добавкой летучего компонента (обозначение в тексте).

1 — конусообразная носовая часть при  $\alpha=60^\circ$  (угол при вершине); 2 — цилиндрическая труба; 3 — хвостовая крышка; 4 — z-образное отверстие; 5 — сварочные соединения друг с другом швы

Полученные монокристаллы имеют вид цилиндров, усеченных вдоль главной оси, и состоят из трех зон. От носика тянутся блоки, которые выклиниваются примерно в первой трети длины цилиндра. Далее идет монокристаллическая зона темно-зеленого цвета без твердых и газовых включений. В последней трети монокристалл постепенно обесцвечивается до светло-зеленого в хвостовой части. Выход сортового материала составляет 50—60% от веса шихты.

При определении кристаллографических направлений в монокристалльной части выяснилось, что ось гранатового цилиндра перпендикулярна к плоскости 211. Плоскости 100, 110 и 111 наклонены к оси цилиндра соответственно под углами 35, 37 и 20°.

Сложность способа кристаллизации граната с летучими добавками заключается в изготовлении качественных закрытых контейнеров. Однако она вполне преодолима. Рост производительности установок за один цикл может быть обеспечен увеличением количества контейнеров, так как кристаллизацию можно вести параллельно в трех-пяти трубах. Кроме того, отпадает необходимость в применении дорогостоящего аргона высокой чистоты и взрывоопасного водорода.

В закрытом контейнере можно вести кристаллизацию не только ИАГ, но и других материалов с высокой упругостью паров.

### Форма поверхности фронта кристаллизации и реальная структура кристаллов ИАГ, выращенных методом Чохральского

Монокристаллы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), выращенные методом Чохральского, характеризуются оптической неоднородностью, связанной с некоторыми свойственными дан-

ному методу условиями роста кристаллов. Оптическая неоднородность кристаллов обусловлена объемным дефектом, ограничением кристаллов, ростовой полосчатостью и т. п. Особенности этих дефектов в кристаллах однозначно отражают условия их выращивания, а изучение реальной структуры кристалла позволяет оптимизировать параметры процесса.

Однородность кристалла в значительной мере зависит от стабильности в процессе выращивания формы границы кристалл—расплав, т. е. поверхности фронта кристаллизации (ПФК). Стабильность формы ПФК определяется стабильностью поддержания параметров процесса выращивания—градиентов температуры в расплаве, скоростей вращения и вытягивания кристалла и некоторых других факторов. Форма ПФК обусловлена температурными градиентами в расплаве, связанными с конвекционными потоками расплава, а также соотношением диаметров тигля и выращиваемого кристалла, скоростью вращения кристалла, количеством расплава в тигле.

Известны три формы ПФК—плоская, выпуклая (частный случай—коническая) и вогнутая.

Известны исследования влияния формы ПФК на качество кристаллов на примере гадолиний-галлиевого граната [182, 224]. Было установлено, что плоская форма ПФК наиболее приемлема для выращивания кристаллов, однородных в поперечном сечении. В связи с этим основное внимание уделяется выяснению условий роста кристаллов плоским фронтом. Для кристаллов, используемых для изготовления активных элементов оптических квантовых генераторов, более жестким становится требование к однородности кристалла по его продольному сечению. Этим требованиям, как было показано [174], удовлетворяют кристаллы, выращенные с конической ПФК, которая наиболее устойчива в процессе выращивания кристалла.

Изменение формы ПФК—следствие изменений градиентов температуры во времени и нарушений однородности температурного градиента на фронте кристаллизации. А это, в свою очередь, связано с изменением характера конвекционных потоков в расплаве. Устойчивость формы ПФК—необходимое условие выращивания качественных кристаллов. Граница устойчивости выпуклой поверхности фронта кристаллизации [182] определяется выражением

$$R_{к\omega}^2 = \frac{A [\text{grad } T]^{\frac{1}{3}}}{\left[1 - \frac{R_{к}^2}{R_{т}^2}\right] [1 + BR_{к}^2 f]} \quad (II.1)$$

где  $\omega$ —скорость вращения кристалла;  $f$ —скорость вытягивания кристалла;  $T$ —градиент температуры в расплаве;  $A$  и  $B$ —константы, причем  $A$  пропорциональна кинематической вязко-

сти расплава  $v$ ;  $R_k$  и  $R_T$ , соответственно радиусы выращиваемого кристалла и тигля.

Из выражения (II.1) следует, что устойчивость выпуклой формы ПФК выше в случае больших градиентов температуры. С увеличением диаметра кристалла для сохранения формы ПФК требуется уменьшение скоростей их вращения, поскольку высокие скорости вращения приводят к локальным неоднородностям градиента температуры в расплаве [182]. Однако при уменьшении скорости вращения кристалла в процессе установления формы ПФК увеличивается роль свободной конвекции расплава.

Настоящая работа посвящена результатам изучения поведения конической формы ПФК и ее изменения в процессе выращивания кристаллов ИАГ, а также влияния этих изменений на их оптическую однородность. Выращивание монокристаллов ИАГ осуществлялось на установке с резистивным нагревом фирмы «Веесо» и на установке с индукционным нагревом из расплава строго стехиометрического состава на затравки, ориентированные по [100]. При этом использовались тигли одного объема с одинаковым исходным количеством расплава. В процессе работы изучалось влияние на форму поверхности фронта кристаллизации: 1) градиента температуры в расплаве; 2) соотношения радиусов кристаллов и тигля; 3) изменения характера конвекции расплава в тигле при уменьшении объема расплава в процессе выращивания. Изменение температурного градиента в тигле осуществлялось путем изменения охлаждения затравки и дна тигля, а в установке с резистивным нагревом также изменением положения тигля относительно нагревателя. Форма ПФК изучалась методом отрыва кристалла от расплава на различных этажах выращивания и по ротовой полосчатости, наблюдаемой в поляризованном свете в полированных тонких поперечных и продольных срезах кристаллов.

### *Изменение формы конической ПФК при различных градиентах температуры в расплаве*

На рис. 48 показан характер изменения формы конической ПФК при изменении температурного градиента в расплаве при выращивании кристаллов ИАГ по кристаллографическому направлению [100]. На рисунке видно, что ПФК имеет форму конуса, обращенного к расплаву. При максимальном температурном градиенте ( $\text{grad } T_1$ ) образующая конуса кристаллизации составляет с осью [100] угол  $\alpha_1 = 40^\circ$ , на поверхности фронта кристаллизации образуются 12 граней — 4 грани {110} и 8 граней {211}. При уменьшении температурного градиента ( $\text{grad } T_2$  и  $\text{grad } T_3$ ) угол увеличивается до  $\alpha_2 = 42-45^\circ$  и  $\alpha_3 = 52^\circ$ ; в

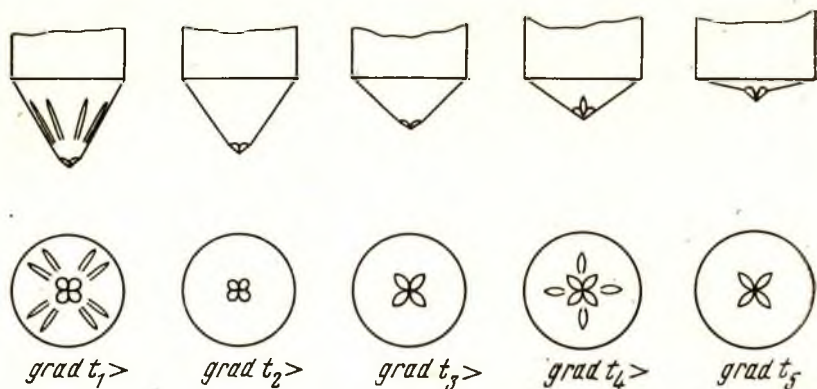


Рис. 48. Схема изменения поверхности фронта кристаллизации (ПФК) при различных градиентах температуры в расплаве



Рис. 49. Форма ПФК кристалла ИАГ: выращен при оптимальном градиенте температуры в расплаве. Ув. 5

обоих случаях на ПФК наблюдаются лишь грани  $\{110\}$ , которые образуют пирамиду на вершине конуса кристаллизации. При дальнейшем уменьшении градиента ( $\text{grad } T_4$ ) угол  $\alpha_4$  составляет около  $55^\circ$ , фронт кристаллизации ограняется восемью гранями (4 грани  $\{110\}$  и 4 грани  $\{211\}$ ). При минимальном температурном градиенте, обеспечивающем сохранение конического фронта кристаллизации, угол  $\alpha_5 > 55^\circ$ , вершина конуса кристаллизации ограняется лишь 4 гранями  $\{110\}$ , образующими пирамиду с углом в вершине, более острым, чем угол  $\alpha$ . Таким образом, профиль фронта кристаллизации становится ступенчатым, что ухудшает его обтекание расплавом и, соответственно, приводит к увеличению объемного дефекта.

Ограничение поверхности фронта кристаллизации является одним из дефектов кристаллов, выращиваемых методом Чохральского. Известно, что кристаллы иттрий-алюминиевого граната легко ограняются медленно растущими гранями  $\{110\}$  и  $\{211\}$  [17]. Во всех случаях при выращивании кристаллов ИАГ методом Чохральского по направлению  $[100]$  на фронте кристаллизации формируется пирамида с гранями  $\{110\}$ . Грани  $\{211\}$

развиваются лишь в том случае, когда угол наклона образующей конуса кристаллизации совпадает с углом наклона граней  $\{211\}$  к оси кристалла  $[100]$  при конической ПФК. На рис. 48 эти случаи зафиксированы при градиентах температуры  $T_1$  и  $T_4$ , когда угол  $\alpha$  составляет, соответственно,  $40^\circ$  и  $55^\circ$ . Грани  $\{110\}$  получают минимальное развитие в том случае, когда угол наклона образующей конуса несколько меньше угла наклона этих граней по отношению к направлению  $[100]$ . На рис. 48 это соответствует градиенту температуры  $T_2$  и углу  $\alpha = 42-45^\circ$ . Объемный дефект в кристалле в этом случае минимален, а устойчивость роста кристаллов обеспечивается достаточно выпуклой формой поверхности фронта кристаллизации (рис. 49).

*Зависимость формы ПФК кристаллизации от соотношения радиусов кристалла и тигля*

На полированных поперечных срезах кристаллов ограничение фронта кристаллизации проявляется в поляризованном свете в виде лепестков в центральной части кристалла, что позволяет проследить изменение формы ПФК по всей длине кристалла. На рис. 50 приведена схема изменения морфологии объемного дефекта в кристалле ИАГ, выращенном с постепенным увеличением его диаметра. Максимальное отношение радиусов кристалла ( $R_k$ ) и тигля ( $R_T$ ) составляет 0,5, длина кристалла —

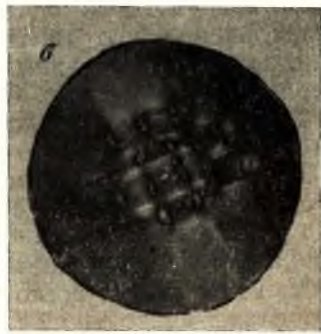
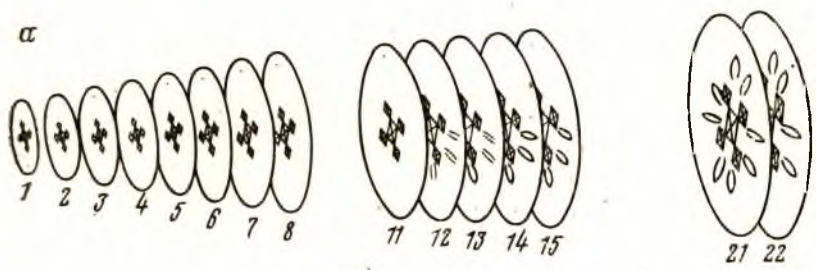


Рис. 50. Морфология объемного дефекта кристалла ИАГ. 1÷22 — номера препаратов.

а — схема изменения объемного дефекта при увеличении радиуса кристалла до 0,5 радиуса тигля; б — поперечный срез кристалла в поляризованном свете. Ув. 2,5

50 мм. Выращенный кристалл разрезан на тонкие пластинки перпендикулярно к направлению выращивания, препараты отполированы. На рис. 50 препараты 1—12 характеризуют отношение  $R_k/R_T$  0,3; 13—22—от 0,3 до 0,5. Картина объемного дефекта, наблюдаемая в поперечных срезах (рис. 50, а, б), несколько отличается от формы поверхности фронта кристаллизации, оторванного от расплава кристалла (см. рис. 48 и 49), присутствием по углам центральной пирамиды, образованной гранями {110}, еще четырех пирамид аналогичной структуры. При отношении радиуса кристалла к радиусу тигля  $R_k/R_T$  от 0,3 и более на поперечных срезах проявляются лепестки граней {211}, т. е. увеличение диаметра кристалла при постоянном диаметре тигля аналогично изменению температурного градиента в расплаве. Как видно из приведенных данных, при выращивании кристаллов с отношением  $R_k/R_T$  не более 0,3 изменения формы ПФК не наблюдается.

*Изменение конической ПФК в связи с уменьшением количества расплава в тигле в процессе выращивания из тиглей большого диаметра*

В процессе выращивания кристаллов ИАГ с конической ПФК дважды происходит скачкообразное изменение ее формы. Первое изменение формы ПФК наблюдается при разрачивании затравочного кристалла по диаметру до некоторого критического диаметра. При достижении этого диаметра в стабильных температурных условиях происходит достаточно резкое произвольное увеличение диаметра кристалла, сопровождающееся изменением конуса кристаллизации и захватом включений расплава на фронте кристаллизации (рис 51). Причиной резкого изменения формы ПФК является изменение конвекции расплава, особенно заметное при выращивании кристаллов из тиглей большого диаметра (более 50 мм) с малыми температурными градиентами, преимущественно в установках с резистивным нагревом. В этом случае конвекционные потоки расплава на его поверхности сходятся в одну точку [224], а образуют в центральной части тигля округлую область незакономерной конвекции расплава диаметром около 10 мм, в которой и начинается рост кристаллов. На первом этапе выращивания характер конвекционных потоков практически не зависит от вращающегося кристалла малого диаметра и определяется в основном свободной конвекцией расплава. Форма ПФК в этом случае определяется изотермой в расплаве и интенсивностью теплоотвода от затравки. При увеличении диаметра кристалла конвекционные потоки усиливаются по направлению к кристаллу («эффект насоса»), резко изменяется температурный градиент в расплаве, приводящий к изменению ПФК и скачкообразному



Рис. 51. Продольный срез кристалла ИАГ в поляризованном свете



Рис. 52. Смена конической ПФК слабо выгнутым фронтом кристаллизации:

на заключительной стадии выращивания кристалла ИАГ. Ув. 1

расширению кристалла до оптимального (для данных условий диаметра пропорционально диаметру тигля). После этого резкого изменения дальнейший рост кристалла проходит в условиях стабильной формы ПФК и стабильных температурных градиентов. Конвекция в расплаве характеризуется динамическим равновесием между свободной конвекцией и вынужденной, связанной с вращением кристалла.

Второе скачкообразное изменение конвекционных потоков и связанное с этим изменение формы ПФК происходит на заключительной стадии выращивания кристалла, когда количество расплава в тигле уменьшается. Это изменение сопровождается переходом от конической ПФК к плоской и даже вогнутой по всей ПФК, за исключением периферии кристалла, где рост продолжается с прежней формой ПФК (рис. 52).

Описанные эффекты наблюдаются как при резистивном, так и при индукционном нагреве тигля, с той лишь разницей, что в установках индукционного нагрева в расплаве доминирует свободная конвекция, что связано с большими температурными градиентами. Наблюдаемые изменения характера конвекционных потоков расплава при выращивании кристаллов методом Чохральского объясняются взаимодействием двух типов

конвекции — свободной и вынужденной, связанной с вращением кристалла. Эти изменения могут произойти по двум причинам: 1) за счет усиления вынужденной конвекции при увеличении скорости вращения кристалла или увеличении его диаметра при постоянной скорости вращения; 2) при изменении условий, определяющих характер свободной конвекции.

Движущая сила свободной конвекции определяется выражением [185]

$$N_{Gr} = g\alpha_{tc}\Delta TR^3_{\tau}v^{-2}, \quad (II.2)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения;  $\alpha_{tc}$  — коэффициент термического расширения;  $\Delta T$  — радиальная разность температур.

Движущая сила конвекционных потоков, возникающих при вращении кристалла (вынужденная конвекция), определяется выражением

$$N_{Re} = 4\pi R^2_{\kappa}v\omega. \quad (II.3)$$

Равенство этих сил определяет критическое значение радиуса выращиваемого кристалла и скорости его вращения, при которых происходит изменение конвекционных потоков в расплаве. В более обобщенной форме с учетом скорости выращивания кристалла и отношения радиусов кристалла и тигля критические значения  $R_{\kappa}$  и  $\omega$  приведены в выражении (II.1), которое, однако, не учитывает изменения конвекционных потоков при изменении уровня расплава относительно дна тигля.

Оценим, в первом приближении, без учета рассеивания энергии в расплаве, высоту критического уровня расплава относительно дна тигля, при котором происходит изменение конвекционных потоков. В выражении (II.2) единственной векторной величиной является ускорение свободного падения, которое направлено вертикально, следовательно, поток расплава в тигле имеет запас кинетической энергии, равный

$$E_{\kappa} = N_{Gr}h, \quad (II.4)$$

где  $h$  — глубина расплава в тигле.

Кинетическая энергия, полученная потоком расплава от вращающегося кристалла, определяется выражением

$$E_{вр} = N_{Re}R_{\kappa}. \quad (II.5)$$

Изменение потоков расплава может произойти при равенстве кинетической энергии двух встречных потоков расплава

$$E_{\kappa} = E_{вр},$$

откуда

$$h_{кр} = \frac{N_{Re}}{N_{Gr}}R_{\kappa} = \left[ \frac{4\tau v}{g\alpha_{tc}\Delta T} \right] \left[ \frac{R_{\kappa}}{R_{\tau}} \right]^3 \omega. \quad (II.6)$$

Таким образом, наряду с критическим диаметром кристалла и критической скоростью его вращения существует и критиче-

ская глубина расплава, при которой происходит скачкообразное изменение конвекционных потоков расплава и связанное с этим изменение формы ПФК от выпуклой к плоской или вогнутой. Любые резкие изменения формы ПФК ведут к ухудшению однородности кристаллов, дефектообразованию. На рис. 51 изображен продольный срез кристалла, рост которого вначале происходил с плоским фронтом, а затем изменился на конический, а на заключительной стадии — с конического на слабо вогнутый. Эти резкие изменения фронта кристаллизации сопровождаются, особенно в пределах объемного дефекта, захватом большого количества включений, возникновением повышенных напряжений, ведущих к трещинообразованию.

### **Травление кристаллов иттрий-алюминиевого граната расплавами смеси окислов иттрия и алюминия**

В процессе выращивания кристаллов иттрий-алюминиевого граната из расплава методом Чохральского в условиях вакуума  $10^{-1} \div 10^{-3}$  Па происходит заметное травление их боковой поверхности, приводящее к появлению на ней характерных извилистых бороздок различной глубины (рис. 53).

Известно [11], что расплав стехиометрического состава  $Y_3Al_5O_{12}$  в вакууме постепенно обедняется окисью алюминия, которая при температуре плавления ИАГ подвергается термической диссоциации и преимущественному, по сравнению с окисью иттрия, испарению.

На рис. 53 показан характер травления боковой поверхности кристаллов ИАГ, выращенных из расплавов: а) со сверхстехиометрической добавкой 2 мол. % окиси иттрия (рис. 53, а); б) стехиометрического состава (рис. 53, б) и в) со сверхстехиометрической добавкой 4 мол. % окиси алюминия (рис. 53, в). Как видно на приведенных иллюстрациях, травящее воздействие расплава на боковую поверхность кристалла усиливается с увеличением количества окиси алюминия в расплаве. Поверхность кристалла, выращенного из расплава с избытком окиси иттрия, покрыта редкой сетью бороздок глубиной до 0,5 мм. Кристалл, выращенный из расплава стехиометрического состава, покрыт более развитыми субпараллельными бороздками глубиной до 1 мм. В случае расплавов, обогащенных окисью алюминия, вся боковая поверхность протравлена, бороздки сливаются между собой, образуя густую сеть. Глубина травления до 3 мм.

Визуальные наблюдения за растущим кристаллом показывают, что травление происходит над поверхностью расплава. На начальных этапах выращивания весь кристалл растет с гладкой боковой поверхностью в течение нескольких часов. Затем на его свободной поверхности над расплавом начинается образование бороздок травления, причем область кристалла,



Рис. 53. Характер травления поверхности кристаллов ИАГ, выращенных в условиях вакуума из расплава:

*a* — со сверхстехиометрической добавкой окиси иттрия 2 мол. %; *б* — стехиометрического состава; *в* — со сверхстехиометрической добавкой окиси алюминия 4 мол. %

непосредственно примыкающая к зеркалу расплава, во время всего процесса выращивания остается гладкой и начинает протравливаться при удалении от расплава на расстояние в 5—10 мм.

На рис. 54 показаны затравки, на которых были выращены кристаллы ИАГ из расплавов: а) стехиометрического состава; б) со сверхстехиометрической добавкой 2 мол. % окиси алюминия и в (см. подпись к рисунку).

Боковые поверхности затравок были предварительно отполированы. Затравки соприкасались с расплавом только своими нижними торцами, боковые поверхности их с расплавом не контактировали. Затравка, на которой был выращен кристалл из расплава стехиометрического состава, полностью сохранила свою форму, лишь ее боковые поверхности стали матовыми (рис. 54, *a*). Другие затравки (рис. 54, *б*) протравлены более интенсивно. В соответствии с диаграммой состояний системы  $Y_2O_3-Al_2O_3$  [155] температура расплава в последних случаях ниже температуры плавления кристалла стехиометрического состава, поэтому подплавление затравочного кристалла состава  $Y_2Al_5O_{12}$  не могло быть связано с термическим воздействием расплава.



Рис. 54. Характер травления затравок кристаллов, выращенных в условиях вакуума из расплава:

*a* — стехиометрического состава; *b* — со сверхстехиометрической добавкой окиси алюминия 2 мол. %; *в* — со сверхстехиометрической добавкой окиси алюминия 4 мол. %

Приведенные данные подтверждают, что травление кристаллов ИАГ в процессе их роста происходит над зеркалом расплава.

Механизм травления поверхности растущего кристалла ИАГ можно объяснить следующим образом. Продукты термической диссоциации окиси алюминия, испаряющиеся с зеркала расплава, конденсируются на растущем кристалле и в зоне высокой температуры взаимодействуют с его поверхностью. В результате этого взаимодействия состав поверхностного слоя кристалла изменяется от  $Y_3Al_5O_{12}$  в сторону эвтектики  $Y_3Al_5O_{12}-Al_2O_3$ , которая имеет более низкую температуру плавления по сравнению с температурой плавления граната. Образующийся на поверхности кристалла расплав стекает вниз по кристаллу, оставляя характерные бороздки (см. рис. 53).

В литературе известно много способов травления поверхности кристаллов ИАГ для выявления дефектов структуры и получения информации о процессе кристаллизации: в  $H_3PO_4$  [221], в расплаве  $Pb-B_2O_3$  [218], в смеси газов  $SF_4$  и  $SF_6$  [220]. Однако выявляемые травлением те или иные особенности реальной структуры кристаллов могут дать достоверную информа-



цию о процессе кристаллизации лишь при условии сравнимости роста и растворения кристаллических граней. Это условие Ю. П. Пшеничным [135] формулируется следующим образом. Растворение должно происходить в маточном растворе, который надо сделать несколько недосыщенным. Степень недосыщения маточного раствора должна соответствовать степени пресыщения того же раствора при опытах над скоростью кристаллизации. В приложении к изучаемым кристаллам ИАГ этот принцип реализуется при травлении кристаллов в расплавах кристаллообразующих компонентов с соотношением последних, близком, но не равном стехиометрическому составу граната, при температуре несколько ниже температуры плавления граната.

На основании проведенных исследований нами разработан новый способ травления ИАГ в расплаве смеси окислов иттрия и алюминия. В соответствии с диаграммой состояния системы  $Y_2O_3 - Al_2O_3$  [155] расплав ИАГ, обогащенный окисью иттрия или алюминия, имеет температуру плавления ниже температуры плавления граната. Эвтектика  $Y_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$  имеет температуру плавления  $1865^\circ C$ , эвтектика  $Y_3Al_5O_{12} - Al_2O_3 - 1760^\circ C$ . Кристалл ИАГ, помещенный в расплав состава от 68%  $Y_2O_3$  и 32%  $Al_2O_3$  до 22%  $Y_2O_3$  и 78%  $Al_2O_3$  (кроме состава граната), при температуре несколько ниже температуры плавления граната медленно растворяется, поскольку находится в неравновесных условиях с расплавом. Серия экспериментов показала, что оптимальным для селективного травления кристаллов ИАГ является эвтектический расплав смеси 40% окиси иттрия и 60% окиси алюминия, нагретый до температуры  $1850-1900^\circ C$ . Время травления — от 5 с до 2 мин.

Этот способ травления кристаллов ИАГ позволяет получить более полную информацию о процессе кристаллизации, поскольку травление проводится в условиях, наиболее близких к условиям кристаллизации, и при температурах, сопоставимых с температурой кристаллизации ИАГ.

На рис. 55 показаны характерные ямки травления на плоскости  $\{100\}$  препаратов ИАГ, обработанных данным способом. Ямки травления имеют симметрию четвертого порядка (рис. 55, а). На рис. 55, б отчетливо выявляется пирамида, образованная гранями  $\{110\}$ , и дефект, называемый в литературе «гофрировкой» [38], что указывает на селективное травление кристалла ИАГ.

Растворение кристаллов ИАГ в расплаве смеси окислов иттрия и алюминия указанных составов при температурах, близких к температурам кристаллизации граната, позволяет выявить некоторые особенности процесса кристаллизации при выращивании ИАГ методом Чохральского, в частности, механизм образования граней свободного роста при вынужденной, вследствие вытягивания из расплава, форме роста кристалла. При росте

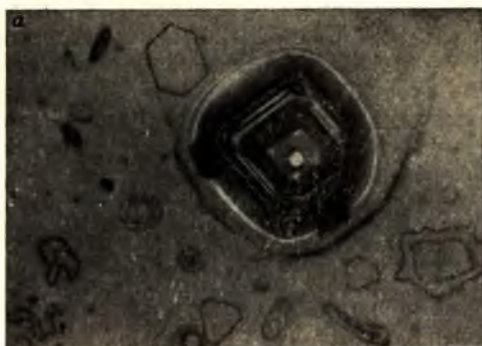


Рис. 55. Фигуры травления на плоскости  $\{100\}$  кристаллов ИАГ:

*а* — ямка травления с симметрией четвертого порядка; *б* — ямка травления, в которой видны грани  $\{100\}$ , образующие пирамиду и гофрировку. Ув. 50

кристалла ИАГ в диффузионном слое расплава, прилегающем к фронту кристаллизации, могут возникать локальные области, в которых состав расплава несколько отличается от стехиометрического за счет накопления перед фронтом кристаллизации избытка одного из кристаллообразующих компонентов. Возникшая ситуация, как показано в настоящей работе, должна приводить не к росту, а к растворению кристалла в данной области. В этом локальном участке в случае равенства процессов нарастания и растворения условия кристаллизации приближаются к равновесным. Кристалл, не имеющий равновесной формы и находящийся в условиях равновесия с маточной средой, должен стремиться приобрести ее за счет растворения одних участков кристалла и отложения этого материала на других его участках. Возникновение вблизи фронта кристаллизации областей расплава, в которых наряду с ростом может иметь место и растворение кристалла, наиболее вероятно на

участках, слабее омываемых расплавом и, вследствие этого, имеющих большую толщину диффузионного слоя. При выращивании кристаллов ИАГ методом Чохральского такими областями являются участки, совпадающие с осью вращения кристалла и располагающиеся на границе раздела кристалл — расплав — газ (вакуум) в области мениска, где и возникают грани свободных форм роста. Это объясняет причину образования объемного дефекта по оси кристалла и его ограничение по периметру.

### Оптические свойства и теплоперенос в расплаве

При совместном переносе энергии излучением и теплопроводностью тепловой поток может определяться суммой двух членов

$$\vec{q} = -\lambda \text{grad } T + \vec{q}_R, \quad (\text{II.7})$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $T$  — температура;  
 $q_R$  — радиационная составляющая потока тепла.

При отсутствии конвекции

$$\text{div } \vec{q} = 0 \text{ и } \text{div} (\lambda \text{grad } T) = \text{div } \vec{q}_R. \quad (\text{II.8})$$

В случае одномерной задачи и предположив, что коэффициенты поглощения, рассеяния и теплопроводности среды не зависят от температуры, а ограничивающие поверхности серы и диффузные, уравнение энергии (II.8) можно записать в виде

$$\lambda \frac{d^2 T}{dy^2} = \frac{dq_R}{dy}. \quad (\text{II.9})$$

Согласно Э. М. Спэрроу и Р. Д. Сессу [144] имеет место

$$\begin{aligned} q_{R\lambda}(\tau_\lambda) = & 2\pi \int_0^1 I_\lambda^+(0, \mu) e^{-\tau_\lambda \mu} \mu d\mu - 2\pi \int_0^1 I_\lambda^-(\tau_{0\lambda} - \mu) \times \\ & \times e^{-(\tau_{0\lambda} - \tau_\lambda) \mu} \mu d\mu + 2 \int_0^{\tau_\lambda} \left[ \frac{\kappa_\lambda}{\beta_\lambda} e_{b\lambda}(t) + \frac{\gamma_\lambda}{4\beta_\lambda} G_\lambda(t) \right] \times \\ & \times E_2(\tau_\lambda - t) dt - 2 \int_{\tau_\lambda}^{\tau_{0\lambda}} \left[ \frac{\kappa_\lambda}{\beta_\lambda} e_{b\lambda}(t) + \frac{\gamma_\lambda}{4\beta_\lambda} G_\lambda(t) \right] E_2(t - \tau_\lambda) dt; \quad (\text{II.10}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{-dq_{R\lambda}}{d\tau_\lambda} &= 2\pi \int_0^1 I_\lambda^+(0, \mu) e^{-\tau_\lambda/\mu} d\mu + 2\pi \int_0^1 I_\lambda^-(\tau_{0\lambda} - \mu) e^{-(\tau_{0\lambda} - \tau_\lambda)/\mu} d\mu + \\
 &+ 2 \int_0^{\tau_{0\lambda}} \left[ \frac{\kappa_\lambda}{\beta_\lambda} e_{b\lambda}(t) + \frac{\gamma_\lambda}{4\beta_\lambda} G_\lambda(t) \right] E_1(|\tau_\lambda - t|) dt - \\
 &- 4 \frac{\kappa_\lambda}{\beta_\lambda} e_{b\lambda}(\tau_\lambda) - \frac{\gamma_\lambda}{\beta_\lambda} G_\lambda(\tau_\lambda); \tag{II.11}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G_\lambda(\tau_\lambda) &= 2\pi \int_0^1 I_\lambda^+(0, \mu) e^{-\tau_\lambda/\mu} d\mu + 2\pi \int_0^1 I_\lambda^-(\tau_{0\lambda} - \mu) e^{-(\tau_{0\lambda} - \tau_\lambda)/\mu} d\mu + \\
 &+ 2 \int_0^{\tau_{0\lambda}} \left[ \frac{\kappa_\lambda}{\beta_\lambda} e_{b\lambda}(t) + \frac{\gamma_\lambda}{4\beta_\lambda} G_\lambda(t) \right] \times E_1(|\tau_\lambda - t|) dt, \tag{II.12}
 \end{aligned}$$

где  $E_n(t) = \int_0^1 \mu^{n-2} e^{-t/\mu} d\mu$  — экспоненциальная интегральная функ-

ция;  $G_\lambda(t) = 2\pi \int_0^\pi I_\lambda(t, \theta') \sin \theta' d\theta'$  — плотность потока излучения, падающего на выделенный внутри среды элементарный слой;  $I_\lambda^+$ ,  $I_\lambda^-$  — интенсивности излучения;  $\tau = \beta y$  — оптическая координата,  $\tau_0 = \beta L$  — оптическая толщина среды,  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана,  $\kappa_\lambda$ ,  $\gamma_\lambda$ ,  $\beta_\lambda$  — спектральные коэффициенты поглощения, рассеяния и ослабления соответственно. С учетом (II.11), (II.12) уравнение (II.9) принимает вид

$$\frac{d^2 T}{d\tau^2} = \frac{(1 - \gamma/\beta)}{\lambda \beta} [4\sigma T^4(\tau) - G(\tau)]. \tag{II.13}$$

Функции  $T(\tau)$  и  $G(\tau)$  определяются совместным решением уравнений (II.12) и (II.13).

Выясним условия, при которых определяющим будет тот или иной механизм переноса энергии. С этой целью рассмотрим два предельных случая, в условиях которых имеются простые решения: так называемые приближения оптически толстого и оптически тонкого слоев, физический смысл которых заключается в том, что в первом случае длина свободного пробега фотона, определяемая как  $k^{-1}$ , значительно меньше слоя вещества, и излучение можно рассматривать как фотонный газ, который ведет себя как молекулярный; во втором случае толщина слоя значительно меньше  $k^{-1}$  и в перенос энергии излучением основной вклад вносится границами, а среда рассматривается как диатермическая.

В приближении оптически толстого слоя [144] имеет место

$$q = \frac{\lambda}{L} (T_1 - T_2) + \frac{4\tau}{3\beta L} (T_1^4 - T_2^4), \tag{II.14}$$

а в приближении оптически тонкого слоя

$$q = \frac{\lambda}{L} (T_1 - T_2) + \frac{\sigma (T_1^4 - T_2^4)}{(1 \varepsilon_1) + (1 \varepsilon_2) - 1}, \quad (\text{II.15})$$

где  $L$  — толщина слоя;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  — степени черноты границ. Для расчета теплопереноса в тиглях (прямая задача) характерной толщиной будет  $L \sim 0,5$  м, величину коэффициента теплопроводности задаем порядка известных для расплавов других диэлектриков  $\lambda \sim 0,5$  Вт/м К,  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \approx 0,2$ , температуру расплава  $\sim 1700$  К, постоянная Стефана — Больцмана  $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-8}$  Вт/м<sup>2</sup> К<sup>-4</sup>, считая  $\gamma \approx 0$ , т. е.  $\beta = k$ .

Приближение оптически толстого слоя  $k^{-1} \ll L$  определим соотношением

$$kL \sim 100, \quad (\text{II.16})$$

откуда  $k > 2$  см<sup>-1</sup>. Выясним условия (величины  $k$ ), при которых кондуктивная составляющая значительно больше радиационной:

$$q_c \gg q_R, \text{ т. е. } \frac{\lambda}{L} (T_1 - T_2) \gg 100 \frac{4\sigma}{3kL} (T_1^4 - T_2^4);$$

$$k \geq 100 \frac{4\sigma}{3\lambda} 4T_1^3; \quad k \geq 3,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, в диапазоне  $2 \text{ см}^{-1} \leq k \leq 3,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  можно пользоваться приближением оптически толстого слоя, при  $k \geq 3,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  вклад излучения несуществен. Условие оптически тонкого слоя определим соотношением

$$kL \sim 10^{-2}, \quad (\text{II.17})$$

т. е.  $k \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Оценим вклад обоих механизмов переноса в этих условиях, домножив один из членов в уравнении (II.15) на  $\eta$  и приравняв их,

$$\frac{\lambda(T_1 - T_2)}{L} = \eta \frac{\sigma(T_1^4 - T_2^4)}{2\varepsilon - 1}.$$

Подставив числовые значения, получим  $\eta \approx 10^{-2}$ , т. е. в этом диапазоне величины коэффициента поглощения перенос энергии излучением является основным.

Измерение эффективного коэффициента теплопроводности (обратная задача) проводится согласно разработанной нами методике, при этом толщина слоя выбирается  $\sim 2$  мм. Аналогично проведенные оценки позволяют сделать следующее заключение. При  $k > 3,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  осуществляется перенос энергии теплопроводностью, для  $0,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \leq k \leq 3,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  выполняется приближение оптически толстого слоя, для  $k \leq 0,5 \times 10^{-1} \text{ см}^{-1}$  — приближение оптически тонкого слоя, при этом вклад излучения и теплопроводности одного порядка. Таким образом, необходимо знание спектрального коэффициента поглощения в диапазоне  $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \leq k \leq 3,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ .

Оценим спектральный интервал для  $\lambda$ , в котором при заданной температуре излучается  $\sim 99\%$  всего излучения, воспользовавшись спектральным распределением плотности излучения для черного тела по формуле Планка [144], записанной следующим образом:

$$\frac{e_{B\lambda}}{an^2T^3} = \frac{c_1 \tau}{(n\lambda T)^5 (e^{c_2/n\lambda T} - 1)}, \quad (\text{II.18})$$

где  $\lambda$  — длина волны излучения;  $n$  — коэффициент преломления;  $c_1 = 3,740 \cdot 10^{-16}$  Вт/м<sup>2</sup>;  $c_2 = 1,4387 \cdot 10^{-2}$  мК.

Для расплава фторфлогопита при 1700К и ориентировочном значении коэффициента преломления  $n \approx 1,54$  этот диапазон составит  $0,47 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 7 \text{ мкм}$  с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} = 2,3 \text{ мкм}$ , а для расплавов таких веществ, как гранат и сапфир, которые предполагается изучить в дальнейшем, этот диапазон при температурах 2300—2500К составит  $0,30 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 5,5 \text{ мкм}$  с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} = 1,5 \text{ мкм}$ . Таким образом, видно, что основной вклад в теплообмен излучением может дать ближняя инфракрасная область спектра. Однако, как это показано выше, необходимо измерять коэффициент поглощения и в видимой области вплоть до ближнего ультрафиолета.

### Измерение теплопроводности расплавов диэлектриков при высоких температурах

Установка для измерения коэффициента теплопроводности конструктивно состоит из трех узлов: вакуумной камеры с фоновым нагревателем сопротивления, системы обеспечения вакуума и наполнения камеры газом и контрольно-измерительного пульта. Нагрев осуществляется с помощью фонового нагревателя, состоящего из трех секций, намотанных молибденовой проволокой 1,2 мм на алундовой трубе.

Для измерения теплопроводности расплава фторфлогопита был выбран абсолютный стационарный метод коаксиальных цилиндров, при этом стояла задача получить изотермическое (по высоте измерительной ячейки) распределение температуры, устранить или свести до минимума утечки тепла от основного нагревателя и сохранить стехиометрию расплава. Измерительная ячейка (рис. 56) представляет собой два молибденовых коаксиально расположенных цилиндра 6, 7 с толщиной стенки 1 мм, между которыми помещается расплав 8. Внешний диаметр внутреннего цилиндра  $D_1 = 25$  мм, внутренний диаметр внешнего цилиндра  $D_2 = 29$  мм, таким образом, зазор составляет 2 мм. Цилиндры центрированы кольцами 13 и герметично заварены по торцам. По оси ячейки расположен основной нагреватель, который намотан молибденовой проволокой диаметром 0,3 мм с шагом 2,5 мм на алундовую трубку диаметром 10 мм в средней части ячейки; по обе стороны основного нагревателя анало-

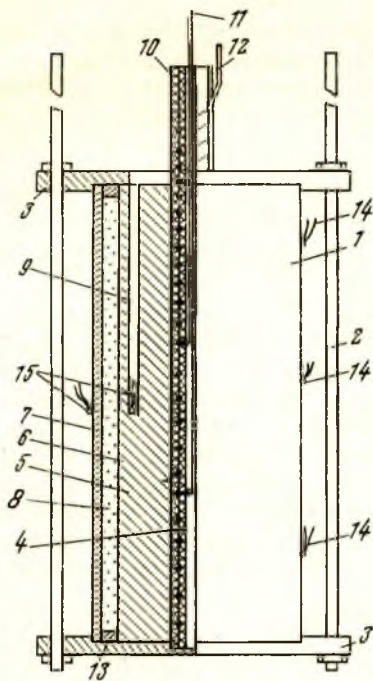


Рис. 56. Конструкция измерительной ячейки.

1 — контейнер с расплавом; 2 — стержни крепления; 3 — шайбы крепления ячейки; 4 — основной нагреватель; 5 — втулка крепления термопары; 6, 7 — молибденовые, коаксиально расположенные цилиндры; 8 — расплав; 9 — пирометрический канал под термопару; 10 — алундовая трубка основного нагревателя; 11 — потенциальные зонды; 12 — токоподводы; 13 — кольца; 14 — контрольные термопары; 15 — измерительные термопары

вакуумной камере внутри фонового нагревателя. Расплав, целиком занимающий ячейку, получали трех-четырекратным наплавлением порошка фторфлогопита.

Через основной нагреватель пропускали ток от источника постоянного тока Б5-21 в пределах  $0 \div 6$  А, величина тока определялась по падению напряжения на эталонной катушке сопротивления Р-310 класса 0.01. Напряжения на катушке, потенциальных измерительных зондах, а также термопарах измерялись цифровым ампер-вольтметром Р-386 класса 0,02. Расстояние между зондами, т. е. длину рабочего участка  $l$ , измеряли компаратором ИЗА-2 с погрешностью измерения 1 мкм. Тем же прибором измеряли радиусы цилиндров  $r_1$  и  $r_2$ , а также величину эксцентриситета на срезе ячейки, выполненного в месте крепления измерительных термопар.

гичным способом намотаны два охранных нагревателя. Для измерения падения напряжения на рабочем участке предусмотрено подведение потенциальных зондов 11.

На ячейке установлены шесть контрольных термопар 14 на разной высоте внутри и снаружи ячейки и две измерительные термопары 15 для измерения перепада температуры на слое расплава от выделяемой основным нагревателем мощности. Контрольные термопары являются датчиками регуляторов температуры ВРТ-3, подключенных к трем секциям фонового нагревателя и двум охранным. Это обеспечивает поддержание распределения температуры на поверхности ячейки с точностью  $0,7 \div 1^\circ \text{C}$  и по высоте  $0,3 \div 0,5$  град/см, в связи с чем аксиальные утечки тепла пренебрежимо малы по сравнению с радиальным потоком. Все термопары вольфрам-ренийевые марки ВР 5/20.

Ячейка поджималась шайбами крепления 3 по торцам и с помощью стягивающих стержней подвешивалась в ва-

Коэффициент теплопроводности  $\lambda^*$  рассчитывался по формуле

$$\lambda^* = \frac{Q \ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi l (\theta_1 - \theta_2)}, \quad (II.19)$$

где  $Q$  — мощность, выделяемая нагревателем на рабочем участке;  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — температуры поверхностей цилиндров. При этом в рабочую формулу (II.9) вводились поправки в виде

$$\lambda = \lambda^* \left( 1 + \sum_{i=1}^n \varphi_i \right), \quad (II.20)$$

учитывающие отклонение реальной схемы измерения от идеальной. В нашем случае вводились поправки на некоаксиальность цилиндров, на термическое сопротивление контакта втулки крепления термопар и цилиндров, на искажение температурного поля на каналах под термопары, на утечки тепла по термопарам, на температурную зависимость теплопроводности. Подробно систематические погрешности рассмотрены В. Д. Голышевым и М. А. Гоником [43] и составили  $+2,5\%$ ; оценки инструментальной погрешности дают  $\pm 3,5\%$ .

На рис. 57 представлена температурная зависимость теплопроводности фторфлогопита. Для температур ниже точки плавления исследована теплопроводность поликристаллической массы слюды с включениями, как показал минералогический анализ, форстерита, лейцита и небольшого количества стекол. Стехиометрический состав соответствовал исходному фторфлогопиту. Как и следовало ожидать, полученные величины коэффициента теплопроводности значительно меньше значений теплопроводности для монокристаллов слюд [55]. Удельная плотность исследованных образцов  $2,63 \text{ г/см}^3$ , т. е. пористость поликристаллической массы составляет  $10\%$ . Размер кристаллов в среднем  $0,5 \text{ мм} \times 0,5 \text{ мм}$ , преимущественная ориентация — ось  $C$  вдоль оси цилиндрической

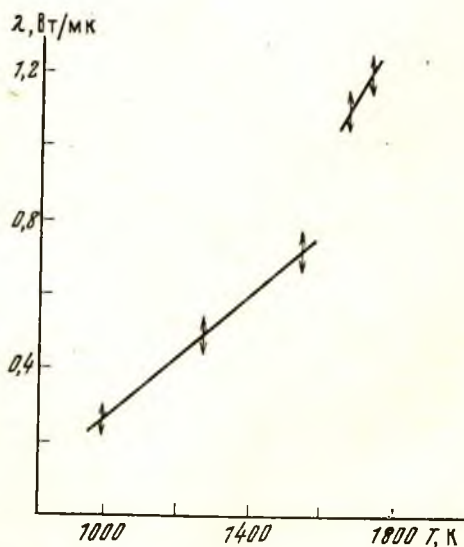


Рис. 57. Зависимость эффективной теплопроводности фторфлогопита от температуры.

Стрелками обозначены величины случайных погрешностей

ячейки. Поликристалл прочно связан с молибденовой стенкой цилиндров.

Скачок теплопроводности при фазовом переходе  $\lambda_{ж}/\lambda_{т}=1,57$  связан в основном с исчезновением в расплаве микродефектов: межкристаллитных областей, пор, некристаллических включений. Возможность влияния на величину теплопроводности появившегося контактного термического сопротивления между поликристаллической массой и молибденовой стенкой не подтвердилась расчетами. Оценки, сделанные согласно рассчитанной формуле [43], для контактного сопротивления дали всего 5%, предполагая образующийся в процессе кристаллизации зазор в 0,1 мм между стенкой и фторфлогопитом, целиком заполненный газом.

Рост теплопроводности расплава с температурой свидетельствует о значительном вкладе в механизм теплопроводности излучения.

### **Измерение спектрального коэффициента поглощения расплавов при высокой температуре**

Для измерения коэффициента поглощения расплавов в области полупрозрачности до предельно высоких температур рекомендуется использовать метод отражения от зеркала в расплаве (ОЗР). Метод [196, 197, 214] предложен авторами указанных работ для определения поглощения расплава стекол и заключается в размещении на некоторой глубине в расплаве зеркала, на которое посылается излучение. Излучение проходит слой расплава, отражается от зеркала, снова проходит слой расплава и направляется в монохроматор. Как и способы, в которых исследуется пропускание расплава с открытой поверхностью, метод ОЗР не ограничен ни по температуре, ни по спектральной области исследования, но, в отличие от них, он позволяет получать количественные данные по коэффициенту поглощения благодаря измерению изменения толщины слоя расплава над зеркалом. Однако известные решения устройств с открытой поверхностью расплава, примененных в методе ОЗР [196, 197], не позволяют проводить измерения при температуре 2000°С. В них не предусмотрена возможность для подъюстировки в процессе измерения, их нельзя использовать для измерений в вакууме.

Установка, осуществляющая метод ОЗР, в которой устранены недостатки, присущие прежним его реализациям, описана в работе В. Д. Гольшева [42]. Здесь приводится лишь ее принципиальная схема (рис. 58), позволяющая пояснить принцип действия метода ОЗР, а также некоторые конструктивные особенности устройства для измерения коэффициента поглощения расплавов.

На молибденовое зеркало 1, размещенное в расплаве 2, посылается при помощи приставки 5 излучение от осветителя спектрометра 6. Отраженный зеркалом пучок той же приставкой 5 направляется в монохроматор 7. Поднимая микрометром 4 тигель 3 с расплавом, изменяем толщину слоя расплава над зеркалом, при этом, так как зеркало жестко связано с микрометром, изменение толщины  $d = d_2 - d_1$  измеряется этим же микрометром. В описываемом устройстве крепление зеркала и тигля осуществлено в едином узле. Это позволяет избавиться от неконтролируемого перемещения тигля с расплавом относительно зеркала из-за теплового расширения, что имело место в прежних реализациях метода ОЗР. Сфера 8 служит для изменения наклона зеркала вместе с тиглем при помощи винтов 11, расположенных под углом  $120^\circ$  друг к другу, что дает возможность выставлять поверхность зеркала параллельно поверхности расплава или устанавливать такой наклон зеркала, который позволяет измерять сигнал, обусловленный только отражением от поверхности расплава.

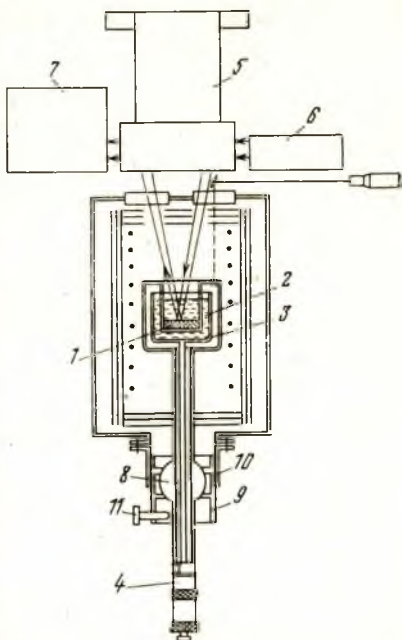


Рис. 58. Принципиальная схема установки для измерения коэффициента поглощения расплавов:

1 — молибденовое зеркало; 2 — расплав; 3 — тигель; 4 — микрометр; 5 — приставка; 6 — осветитель спектрометра; 7 — монохроматор; 8 — сфера; 9 — цилиндр крепления; 10 — фланец; 11 — винт

Величина коэффициента поглощения находится по связи между известной величиной  $d = d_2 - d_1$  и отношением  $U_1 = \frac{I_1}{I_2}$

сигналов (здесь  $I_1$  и  $I_2$  — сигналы, соответствующие толщинам  $d_1$  и  $d_2$  расплава над зеркалом), определяемыми числом отражений между поверхностью расплава и зеркалом, которые еще есть смысл учитывать в образовании сигнала. В общем случае такую связь можно получить, предположив, что пучок параллельный и падает на расплав под углом  $0^\circ$ . Такое приближение близко к реальному процессу благодаря небольшой апертуре пучка и малому углу падения.

Результирующее излучение, попадающее на приемник, определяется выражением

$$I_0 R_1 = I_0 r + I_0 (1-r)^2 r_1 \tau_1^2 + I_0 (1-r)^2 r^2 r_1 r \tau_1^4 + \dots + I_0 (1-r)^2 r_1^n r^{n-1} \tau_1^{2n} + \dots, \quad (\text{II.21})$$

где  $R_1$  — отражательная способность зеркала с расплавом;  $I_0$  — интенсивность падающего излучения;  $r$  — коэффициент отражения расплава;  $r_1$  — коэффициент отражения зеркала относительно расплава;  $\tau_1 = e^{-Kd_1}$  — пропускание слоя расплава толщиной  $d_1$ . Преобразовав (II.21) следующим образом:

$$R_1 = r + (1-r)^2 r_1 \tau_1^2 [1 + r_1 r \tau_1^2 + r_1^2 r^2 \tau_1^4 + \dots + r_1^{n-1} r^{n-1} \tau_1^{2(n-1)} + \dots], \quad (\text{II.22})$$

получим с учетом того, что  $r_1 r \tau_1^2 < 1$ , расчетную формулу

$$R_1 = r + \frac{(1-r)^2 r_1 \tau_1^2}{1 - r_1 r \tau_1^2}. \quad (\text{II.23})$$

Таким образом, в общем случае отношение сигналов

$$U_1 = \frac{R_1}{R_2} = \frac{r + \frac{(1-r)^2 r_1 \tau_1^2}{1 - r_1 r \tau_1^2}}{r + \frac{(1-r)^2 r_1 \tau_2^2}{1 - r_1 r \tau_2^2}} \quad (\text{II.24})$$

описывается формулой (II.24) и зависит от  $r_1$ ,  $r$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $K$ . Путем простейших преобразований формулу (II.24) можно привести к следующему виду:

$$-a\tau_2^2\tau_1^2 + \tau_2^2 - c\tau_1^2 + l = 0, \quad (\text{II.25})$$

где  $a$ ,  $c$ ,  $l$  — функции  $r_1$ ,  $r$ ,  $U_1$ . Если теперь обозначить  $\tau_2^2/\tau_1^2 = e^{-2K(d_2-d_1)}$  как  $U$  и найти  $K$  по формуле

$$K = \frac{\ln U}{2(d_2 - d_1)}, \quad (\text{II.26})$$

а затем подставить в  $\tau_1^2$  и  $\tau_2^2$ , то получим следующие выражения для  $\tau_1^2$  и  $\tau_2^2$ :

$$\tau_1^2 = U^{-\frac{d_1}{d_2-d_1}} \quad \text{и} \quad \tau_2^2 = U^{-\frac{d_2}{d_2-d_1}}.$$

Подставив их в формулу (II.25), получим степенное уравнение относительно неизвестной величины  $U$

$$-aU^{-\frac{d_2+d_1}{d_2-d_1}} + U^{-\frac{d_2}{d_2-d_1}} - cU^{-\frac{d_1}{d_2-d_1}} + l = 0, \quad (\text{II.27})$$

решив которое по формуле (II.26) можно найти коэффициент поглощения.

Обычно при использовании метода ОЗР коэффициент поглощения находят по формуле (II.26) [196, 197], в которую вместо  $U$  подставляют экспериментально определяемую величину  $U_1$ . Для анализа возникающей при этом погрешности предположим, что  $d_2 = 2d_1$ , тогда уравнение (II.27) упрощается

$$-ax^3 + x^2 - cx + l = 0; \quad x = U^{-1}. \quad (\text{II.28})$$

Это позволяет, задавшись значением  $r_1 U_1$ , рассчитать зависимость относительной погрешности определения коэффициента поглощения  $\delta K$  от коэффициента отражения поверхности расплава  $r$ . На рис. 59 представлены полученные результаты для  $r_1=0,7$ ;  $U_1=1,8$  и  $1,6$  ( $\delta K_1$  и  $\delta K'_1$ ). Из него видно, что применение непосредственно формулы (II.26) в методе ОЗР приводит к погрешности около 3% даже для  $r=0,01$ , а при  $r=0,1$  погрешность достигает 50% и формулой пользоваться нельзя. В этом случае для расчета  $K$  необходимо прибегать к формуле (II.27) или (II.28) с дальнейшей подстановкой результата в формулу (II.26).

Для проверки возможности упрощения расчета  $K$  исследована возможность замены уравнения (II.28) уравнением (II.29)

$$x^2 - cx + l = 0; \quad x = U^{-1}. \quad (\text{II.29})$$

Погрешность нахождения  $K$  при подстановке в формулу (II.26) решения уравнения (II.29) вместо решения уравнения (II.28) представлена на рис. 59 зависимостями  $\delta K_3$  и  $\delta K'_3$ , рассчитанными при  $U=1,8$  и  $1,6$  соответственно. Видно, что использование формулы (II.29) оправдано для  $r < 0,05$ .

Кривые  $\delta K_2$  и  $\delta K'_2$  дают погрешность определения  $K$  при использовании уравнения (II.30):

$$x^2 - c'x + l = 0; \quad x = U^{-1}, \quad (\text{II.30})$$

коэффициенты которого отличаются от коэффициентов уравнения (II.29) отсутствием в них членов второго порядка по  $r$ . Как видно из рис. 59, расчет  $K$  с использованием (II.30) приводит практически к той же погрешности. Поэтому для  $r < 0,05$  рекомендуется в расчетах пользоваться уравнением (II.30) с более простыми коэффициентами. Уравнение (II.30) получается преобразованием отношения (II.31), выведенного в предположении, что в сигнале принимает участие только первое отражение:

$$U_1 = \frac{+(1-r)^2 r_1 \tau_1^2}{+(1-r)^2 r_1 \tau_2^2}. \quad (\text{II.31})$$

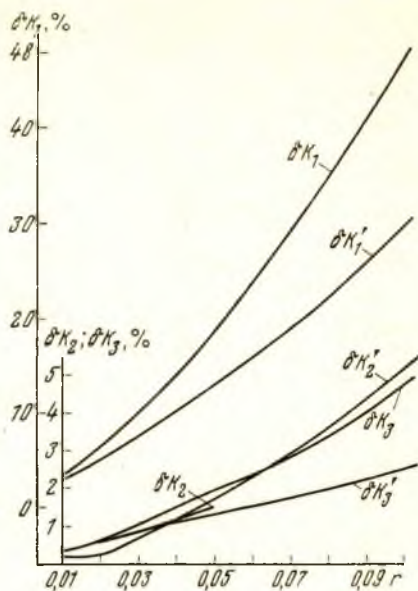


Рис. 59. Зависимость относительной ошибки определения коэффициента поглощения методом ОЗР от вида выбираемого приближения

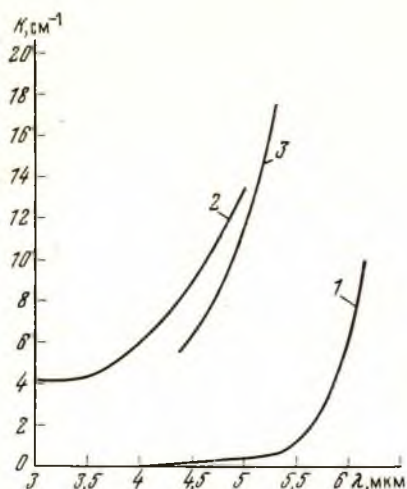


Рис. 60. Спектральный коэффициент поглощения расплава индий-эрбий-алюминиевого граната.

1 — коэффициент поглощения расплава; 2 — коэффициент поглощения кристалла при температуре 1973 К; 3 — коэффициент поглощения кристалла при температуре 20° С

$I_0r/I_0r_1 = r/r_1$ , для этого участка спектра полагаем, что оно остается постоянным для других (это справедливо, поскольку речь идет об области полупрозрачности материала и ближней ИК-области спектра). Измерения  $K$  в области полупрозрачности сводятся к измерению  $I_0r_1$  и двух сигналов  $I_1, I_2$  со слоями расплава над зеркалом  $d_1$  и  $d_2$  соответственно. Составив отношения  $I_1/I_0r_1$  и  $I_2/I_0r_1$ , видим при подстановке в формулу (II.23)

$$\frac{I_1}{I_0r_1} = \frac{I_0r}{I_0r_1} + \frac{(1-r)^2 r_1 \tau_1^2 I_0}{(1-r_1 r \tau_1^2) I_0r_1}; \quad (\text{II.32})$$

$$\frac{I_2}{I_0r_1} = \frac{I_0r}{I_0r_1} + \frac{(1-r)^2 r_1 \tau_2^2 I_0}{(1-r_1 r \tau_2^2) I_0r_1}, \quad (\text{II.33})$$

что благодаря известной величине  $I_0r/I_0r_1$ , найденной ранее, можно определить  $K$  по формуле (II.34)

$$K = \frac{\ln \frac{\frac{I_1}{I_0r_1} - \frac{I_0r}{I_0r_1}}{\frac{I_2}{I_0r_1} - \frac{I_0r}{I_0r_1}}}{2(d_2 - d_1)}, \quad (\text{II.34})$$

в которой пренебрегли обычно опускаемым в области полупрозрачности членом  $1 - r_1 r \tau_2^2 / 1 - r_1 r \tau_1^2$ . С помощью этого способа в процессе обработки методки был вычислен коэффициент по-

Определение  $K$  по формулам, приведенным выше, предполагает знание величин  $r_1$  и  $r$ , входящих в коэффициенты  $a, c, l, c', l'$ , которые для большинства расплавов неизвестны.

Предложенная нами методика позволяет учесть влияние первого отражения без определения абсолютной величины коэффициента отражения расплава.

Для этого в области спектра, где пропускаем расплава над зеркалом можно пренебречь, замеряется сигнал, пропорциональный отражению от поверхности молибденового зеркала без расплава над ним, —  $I_0r_1$ . Затем измеряется сигнал при наличии некоторого слоя расплава над зеркалом. Он пропорционален отражению расплава —  $I_0r$ . Получив отношение двух сигналов

глощения расплава граната  $\text{Er}_{0,3}\text{Y}_{2,7}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при температуре  $2000^\circ\text{C}$ , спектральный ход которого на высокочастотном краю полосы поглощения представлен на рис. 60 (кривая 2). Кривая 1 рисунка дает ход коэффициента поглощения кристалла этого граната при комнатной температуре. Там же представлен для сравнения спектральный коэффициент поглощения кристалла  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при температуре  $1700^\circ\text{C}$ , взятый из работы Л. В. Приходько, Х. С. Багдасарова [133].

Характер спектральной зависимости поглощения расплава граната позволяет судить о сохранении ближнего порядка в расплаве по крайней мере в той его части, которая ответственна за появление полосы 12 мкм у кристалла граната.

### **Причины дефектного кристаллообразования фторфлогопита**

Анализ основных причин дефектного кристаллообразования фторфлогопита, проведенный при изучении фактического материала и литературных данных, свидетельствует об исключительной сложности кристаллизации, тесной взаимосвязи различных сторон этого процесса и объясняет неудачу многочисленных попыток управления ростом кристаллов фторфлогопита в условиях спонтанной кристаллизации из расплава по методике, описанной И. Н. Аникиным [5]. Высокая дефектность кристаллов обусловлена рядом факторов, влияющих на зарождение и рост фторфлогопита и зависящих от конкретного способа и физико-химических условий кристаллизации.

### *Кристаллохимические факторы*

Реальная структура слюды отличается своей сложностью, наличием многочисленных отклонений от идеальной модели и большой изоморфной емкостью, что определяет появление разных по химическому составу и в структурном отношении слюд даже в одном агрегате кристаллов. В ростовом отношении изоморфизм, политипия и двойникование фторфлогопита тесно взаимосвязаны. Так, например, тип межслоевого катиона контролирует межслоевые силы связи и определяет частоту образования разных политипов слюды, а также двойникование кристаллов. Исключительная способность структуры фторфлогопита к трансформации («выживаемость» структуры) в различных условиях кристаллизации составляет кристаллохимическую основу дефектного роста.

### *Свойства расплава*

Качество кристаллов фторфлогопита зависит от вязкости, однородности, газонасыщенности среды кристаллизации, определяемых структурой фторсиликатного расплава. Изучение закален-

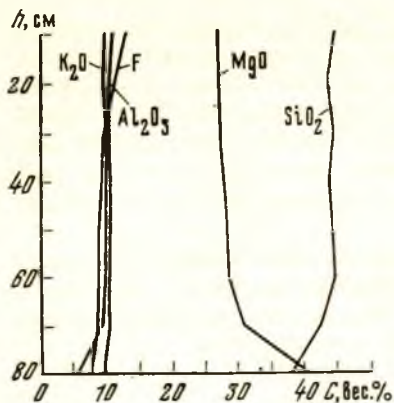


Рис. 61. Распределение компонентов расплава по высоте (80 см) тигля:

$h$  — глубина взятия пробы, см;  $C$  — концентрация компонентов, вес. %

При опускании в расплав вращающегося цилиндрического тела, подвешенного на тонкой упругой нити, установлено наличие в расплаве слоев различной вязкости [40]. Химические анализы проб, взятых с разных глубин с помощью специально сконструированных для этой цели пробоотборников, дают картину расслоения, показанную на рис. 61. В донных пробах, взятых из перегретого на  $20^{\circ}\text{C}$  расплава, обнаружены кристаллы периклаза и форстерита размером до 2 мм в поперечнике. Сложность и неоднородность расплава фторфлогопита служит причиной выделений различных кристаллических фаз в широком температурном интервале, которые инициируют зарождение кристалликов слюды, сокристаллизуются с ней, обуславливая возникновение и рост дефектных кристаллов.

Летучие ( $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др.) во фторсиликатном расплаве являются причиной возникновения процессов дифференциации и участвуют в транспорте компонентов расплава с образованием ряда минералов из газовой фазы [41].

Выделение растворенных газов происходит одновременно с зарождением и ростом кристаллов. Из-за высокой вязкости расплава газовые пузырьки остаются в расплаве и захватываются растущими кристаллами.

### *Зарождение кристаллов фторфлогопита*

Гетерогенный и неупорядоченный характер образования кристаллических зародышей определяет появление большого числа одновременно растущих и хаотично расположенных кристаллов фторфлогопита. Наиболее важными инициаторами первичного

ных стекол расплава слюды ИКС-методом [1] выявило наличие в расплаве структурных групп, не проявляющих себя как самостоятельная фаза, но имеющих химические связи кристаллического типа. Существование различных структурных форм и размеров полианионов определяет вязкость расплава фторфлогопита, составляющую 10 Пз при температуре кристаллизации [6]; отметим для сравнения, что условием получения качественных кристаллов из раствора в расплаве является вязкость, не превышающая 0,1—0,5 Пз [190]. Высокая вязкость расплава служит причиной скелетного и дендритного роста.

возникновения кристаллофазы слюды служат поверхность тигля и кристаллы высокотемпературных периклаза и форстерита. Судя по текстурам роста, образование новых генераций слюды происходит на протяжении всего времени существования расплава. Образование новых центров кристаллизации инициируют как примеси, так и первичные кристаллы слюды.

Исследование переохладения, являющегося мерой готовности расплава к кристаллизации, подтверждает приведенные выше данные об эволюции расплава во времени.

Большие переохладения, характерные для расплава фторфлогопита, определяют его высокую кристаллизационную способность, являющуюся количественной характеристикой зародышеобразования и выражающуюся числом зародышей, возникающих в единице объема расплава в единицу времени.

### *Рост отдельного кристалла*

К причинам ростового характера, приводящим к появлению дефектных кристаллов, следует отнести сильную анизотропию скоростей и механизм роста разных граней фторфлогопита.

В плоскости спайности слюды характерен тангенциальный зубчатый рост, при котором в кристалле образуется сеть параллельных друг другу каналов, заполненных примесями. Поддержание зубчатого фронта роста осуществляется за счет возникновения ступенчатого микрорельефа поверхности грани (001). Рост кристаллов в толщину, т. е. перпендикулярно к (001), обязан как вторичному зародышеобразованию [180], так и винтовым дислокациям, образующимся при некогерентном смыкании растущих слоев. Места возникновения винтовых дислокаций определяют зарождение газовых включений спиралеобразной формы (рис. 62) и других дефектов.

Известно [156], что скорость роста грани в направлении, перпендикулярном к ее поверхности, зависит от: 1) толщины возникающих слоев; 2) скорости их распространения вдоль грани; 3) частоты возникновения этих слоев. Последнее обстоятельство объясняет анизотропию скоростей роста разных граней кристаллов слюды. Частота присоединения строительных комплексов к грани (001) определяется двумя факторами: 1) структурным контролем со стороны межслоевого катиона, оказывающего слабое ориентирующее влияние на среду кристаллизации; 2) нахождением около грани (001) определенных строительных участков среды в положении, благоприятном к присоединению, т. е. плоскостями октаэдров параллельно грани (001) слюды. Однако гораздо выше вероятность присоединения тех же комплексов сильными связями тетраэдров к граням, отличным от (001), причем ориентация этих комплексов не так важна, что и объясняет образование большого количества сдвойникованных кристаллов фторфлогопита.

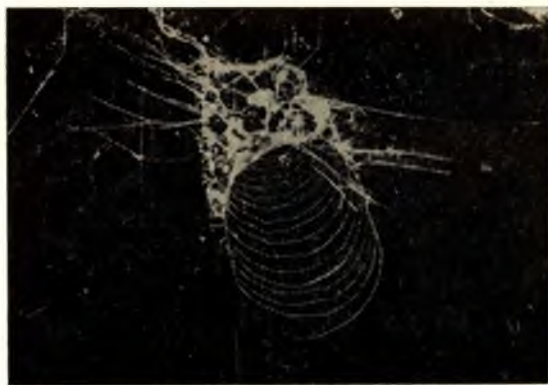


Рис. 62. Газовое включение спиралеобразной формы.  
Ув. 20

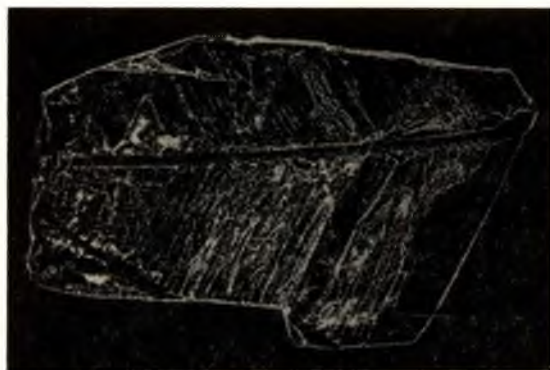


Рис. 63. Дендритный рост в плоскости (001) слюды.  
Ув. 3

Растущий кристалл, отгесняющий примеси в расплав, в условиях вязкой среды может оказаться в какой-то момент лишенным подпитки строительным материалом. Со временем кристалл получает локальный доступ к питающей среде и начинается мощный выброс ветвей дендрита, которые, смыкаясь друг с другом, изолируют в микротрещинах примеси (рис. 63).

### *Массовая кристаллизация*

Результатом массовой кристаллизации в стесненных условиях роста является образование агрегата из хаотично расположенных мелких грануломорфных кристаллов слюды, часто различным образом деформированных.

Под массовой кристаллизацией подразумевается одновременное зарождение на стенках и рост к центру тигля большого количества кристаллов, развитие которых в общем случае подчиняется закону геометрического отбора. Картина роста в замкнутом объеме осложняется явлениями многократного зарождения, а также расщепления кристаллов, свойственного слюде. В результате образуется кристаллический агрегат со сложной текстурой роста.

У кристаллов в слитке отсутствуют хорошо выраженные грани, т. е. наблюдается грануломорфный рост и индукционные поверхности со сложным рельефом. При встрече растущие кристаллы часто прорастают друг друга. Причиной деформации пластин слюды является кристаллизационное давление со стороны растущего кристалла на препятствие. Пластическая деформация изгиба при высокой температуре закрепляется образованием в месте изгиба блоков субмикроскопического порядка, по границам которых располагаются дислокации [136]. Встречаются деформированные пластины слюды с радиусом изгиба до 0,5 см; осью изгиба не является какое-либо определенное кристаллографическое направление.

### *Влияние примесей*

Примеси в расплаве должны рассматриваться как важная причина дефектного кристаллообразования фторфлогопита на любом этапе кристаллизации. Вопрос влияния различных примесей на кристаллогенезис слюды достаточно широко разбирался в работах И. Н. Аникина [4, 5]. Примеси в расплаве ответственны за гетерогенность и массовость зарождения кристаллов, дислокационный механизм роста, расщепление кристаллов, дендритный и другой дефектный рост, деформацию пластин и т. д.

### **Механизм образования и формы включений металлического железа во фторфлогопите**

Характерной особенностью кристаллов фторфлогопита  $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$ , полученных из расплава по методике, описанной И. Н. Аникиным [5], является присутствие многочисленных включений металлического железа.

Выделяются две основные формы таких включений: мелкодисперсное железо в виде капель и сферических глобулей (рис. 64) размером от 1 мкм до 1 мм и хорошо ограненные кристаллы размером 0,01—1 мм. При этом, если кристаллы железа встречаются относительно редко, то концентрация каплевидных включений кристалла фторфлогопита размером 1 мм<sup>3</sup> может достигать нескольких сотен и даже тысяч.

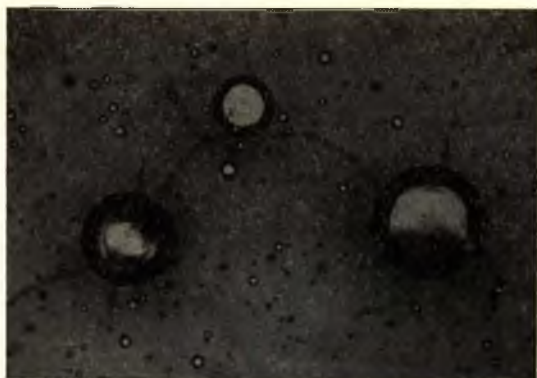


Рис. 64. Мелкодисперсное железо в виде круглых капель.

Ув. 120

Проведенные исследования показали, что многообразие включений железа связано с формой нахождения его во фторсиликатном расплаве и с особенностями процесса кристаллизации.

Как уже отмечалось [5], источником металлической фазы в слюдяном расплаве является материал кристаллизационного контейнера, однако процесс поступления железа в расплав исследован не был. Нами установлено, что этот процесс связан прежде всего с находящимся в расплаве водородом. При высоких температурах железо обладает повышенной водородопроницаемостью [36], вследствие чего расплав насыщен водородом. Это доказывается восстановлением до металлической фазы добавок в расплав таких окислов, как  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ , и нахождением элементарного кремния [165], образующегося при восстановлении  $\text{SiF}_4$  водородом. Появление металлического железа в расплаве обусловлено диспергированием монолитного железа стенок контейнера по механизму, изученному А. А. Аппеном, К. К. Висоцкисом и Л. Г. Негодой [7]. Восстановленный кремний взаимодействует с железом контейнера с образованием сплава на его поверхности. По данным спектрального анализа, содержание кремния в поверхностных слоях железа ( $\geq 0,1\%$ ) на порядок превышает его начальную концентрацию. Силицид и монолитное железо составляют локальный гальванический элемент, в котором реакции окисления — растворения железа за счет выделения растворенного в железе водорода ( $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ ) и восстановления — осаждения кремния пространственно разделены. В результате растворения железа в подповерхностной зоне происходит подтачивание микрообласти сплава, образование и последующий отрыв частиц металла. Установ-

лено, что наличие восстановительных условий на межфазной границе металл — расплав обеспечивает отрицательный заряд на поверхности металла, что способствует адсорбции катионов с небольшим зарядом и большим радиусом ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ), имеющих в расплаве [111, 2]. Адсорбция катионов тормозит растворение и по мере сглаживания растворяемой поверхности достигается ее более полное экранирование.

Данные изучения растворимости образцов железа, помещенных в расплав фторфлогопита, показали, что в 1 дм<sup>3</sup> расплава может находиться 0,4—0,6 г растворенного металла. Этому количеству соответствует 10<sup>8</sup> капель жидкого железа диаметром 10 мкм.

Диспергированные в расплав частицы железа образуют подвижные комплексы типа мицеллы с адсорбционным слоем из катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  и диффузным слоем анионов  $F^-$ . Образование кристаллической структуры слюды происходит с потреблением ионов, слагающих эти комплексы. Выделяющаяся металлическая фаза, жидкая в момент своего образования, распределяется в массе силикатного расплава в виде правильных сферических глобул наподобие эмульсионной взвеси. Возможность существования таких переохлажденных капель металла доказана [113]. Рассеянные мельчайшие капли Fe-жидкости в дальнейшем коалесцируют как сами по себе, так и с помощью пузырьков газа. В качестве иллюстрации служит рис. 65, на котором показан пример множественной эмульсии, когда капля слюдяного расплава заключена в капле железа, которая, в свою очередь, окружена силикатным расплавом.

Внешняя форма каплевидных включений обусловлена двумя основными факторами: силой поверхностного натяжения, стремящейся придать жидкому металлу наименьшую поверхность, и кристаллизационной силой растущего кристалла, деформирующей включение.

Врастание глобул, особенно мелких, в кристаллы фторфлогопита не встречает особенных препятствий. Более крупные капли деформируются при своем врастании. Все они несколько вытянуты вдоль оси *C* кристалла слюды. Образующиеся при коалесценции мелких капель в массе силикатного расплава крупные капли выпадают на базисную грань растущего кристалла. Нижняя часть капли слегка растекается по поверхности, образуя площадку, что видно на рис. 64. Нарастающий слой слюды не в силах оттолкнуть тяжелую каплю металла, обтекает ее; при этом капля обжимается и принимает вытянутую форму. После того как при коалесценции произошло основное уменьшение поверхностной энергии, дополнительное ее уменьшение происходит за счет образования граничных плоскостей с предпочтительно кристаллографической ориентацией, что приводит к образованию островков с хорошо развитой кристаллической огранкой [148].

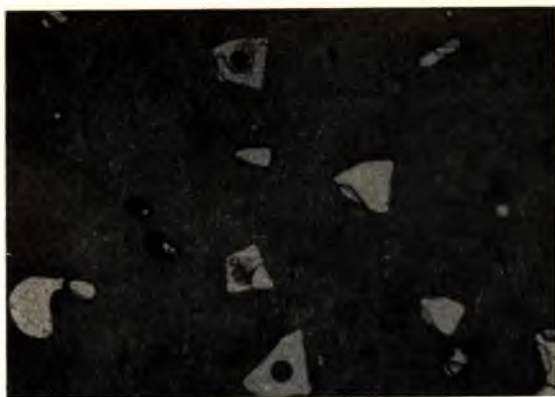


Рис. 65. Множественная эмульсия: расплав — железо — расплав.

Ув. 120

Возможен процесс округления кристаллических форм при коалесценции островков и капель за счет интенсивного обмена атомами по поверхности. Наиболее эффективными источниками подвижных атомов являются углы треугольных и шестиугольных островков.

Кристаллы железа различаются по габитусу и ориентационному расположению во вмещающем кристалле. Различие в габитусе обусловлено разными условиями образования, а также входением в состав кристаллов железа посторонних примесей. Данные спектрального анализа различных форм металлического железа приведены в табл. 8.

Кристаллы железа могут возникать не только на межфазной границе слюда — расплав, но и из газовой фазы [130], поскольку давление насыщенных паров металлического железа при температуре опыта составляет  $\sim 1,33$  Па [105]. В этом случае наиболее характерен длиннопризматический габитус кристаллов.

Нарастание кристаллов железа носит ориентированный характер, причем октаэдрическая плоскость  $\gamma$ -Fe чаще совмещена с базисной гранью (001) фторфлогопита, чем кубическая плоскость. Это объясняется более полным совмещением плоскости (001) слюды (по атомам кислорода) и плоскости (111)  $\gamma$ -Fe.

Источником материала для роста кристаллов железа служит мелкодисперсное железо, образующееся при распаде комплексов. При его недостатке разрастаются только активные участки кристалла, т. е. его ребра и вершины.

Более сложными формами роста кристаллов железа являются сростки и дендриты. Наблюдается концентрация этих форм

ТАБЛИЦА 8

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИМЕСЕЙ В ЖЕЛЕЗНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ

Вид включений	Элементы, %				
	Si	Al	Mg	Mn	Co
Ограниченные формы	0,03	0,10	0,04	0,005	H <sub>2</sub> O Следы 0,01
Каплевидные формы	0,007	0,001	0,001	0,001	
Дендриты	0,01	0,10	0,03	0,003	

включений в поздних генерациях слюды, образовавшихся из остаточного расплава. Дендритный рост обусловлен наличием градиента концентрационного пересыщения и происходит в направлении  $\langle 111 \rangle$ , что характерно для металлов с объемно-центрированной кубической (о. ц. к.) решеткой [14].

С дендритами железа сокристаллизуются остаточные силикатные и фторидные фазы: лейцит, норбергит, хондродит, селлаит, что служит доказательством нахождения железа в расплаве в виде комплексов со слюдообразующими элементами.

### О разложении фторфлогопита при высоких температурах

Производство слюды ведется на установках полупромышленного типа методом спонтанной кристаллизации из расплава. Метод спонтанной кристаллизации дает малый выход крупных кристаллов и, главное, неудовлетворительную воспроизводимость циклов синтеза. С целью создания более эффективной технологии в институте разрабатывается способ выращивания фторфлогопита на затравке. В результате многолетних исследований были определены параметры процесса, обеспечивающие устойчивый рост слюды на затравке и получение ориентированных монокристаллов слюды во всем объеме тигля. Однако получаемые кристаллы в значительной степени пронизаны газовыми включениями, что делает их некондиционными. Для выяснения причин образования в слюде газовых включений было решено определить состав газовой фазы, выделяющейся при синтезе.

По данным Л. Н. Хетхикова и Н. А. Шугуровой [166], газовая фаза состоит, в основном, из  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HF}$ . Суммируя и другие отмечают присутствие в газовой фазе фторида калия, фтористого водорода, четырехфтористого кремния и др. При охлаждении и конденсации газовой фазы ими был получен белый порошок, который после рентгеноструктурного и химического анализов был диагностирован как алюмофторид калия.

Состав газовой фазы, выделяющейся из расплава слюды, зависит от состава исходной шихты. В качестве исходной

шихты нами использовалась слюда (пластины, скрап, мелкокристаллическая), полученная методом спонтанной кристаллизации на опытно-экспериментальном заводе (ОЭЗ) ВНИИСИМСа. Анализ слитков слюды показал, что по сравнению с стехиометрическим составом она содержит несколько повышенные количества кремния и алюминия и пониженные калия и фтора.

Было изучено состояние слюды при прокаливании пластин в печи с водородной атмосферой в интервале температур  $1100 \div 1350^\circ\text{C}$  и времени выдержки  $20 \div 230$  ч. Пластины взвешивались до и после прокаливании на аналитических весах АДВ-200. Количественные значения потерь веса в зависимости от температуры и времени выдержки приведены на рис. 66. После прокаливании пластины становились мутными, хрупкими. Петрографический анализ\* показал, что при выдержке в течение 232 ч при температуре  $1100^\circ\text{C}$  произошло почти полное разложение пластин слюды. В них, кроме аморфного вещества, присутствует тонкодисперсный норбергит. При  $1200^\circ\text{C}$  пластины покрылись хондродитом, образовались пузырьки, на стенках которых наблюдается форстерит. При  $1300$  и  $1350^\circ\text{C}$  в пластинах были обнаружены форстерит и стеклофаза. Прокаливание в течение 158 ч при температуре  $1300^\circ\text{C}$  было достаточным, чтобы произошло полное разложение слюды. Пластины становились очень хрупкими; в их составе возросло количество тонкозернистого форстерита и стеклофазы. Определение состава образующейся газовой фазы при нагревании и плавлении фторфлогопита проводилось методом водных вытяжек. Молибденовый тигель, заполненный дисками фторфлогопита, герметично закрывали крышками. В верхнюю крышку вваривали газовую водную молибденовую трубку. Тигель помещали в печь сопротивления с водородной защитной средой. Сосуды-поглотители и соединительные трубки были изготовлены из фторопласта. Для более полного поглощения газовой фазы было установлено последовательно три сосуда. В качестве поглотителя во всех сосудах использовали дистиллированную воду. Поглощение газов проводилось в стадии расплавления фторфлогопита в течение 8 ч, а после плавления, т. е. из расплава, — в течение 96 ч. Это примерно соответствует времени плавления шихты и кристаллизации слюды при выращивании кристаллов на затравке в наших исследованиях. Состав газовой фазы устанавливался путем пересчета по соотношению фтора и кремния в поглотителе.

Анализ водных вытяжек газовой фазы показал, что в процессе нагревания фторфлогопита, начиная с  $900^\circ\text{C}$ , происходит выделение летучих компонентов, которое приобретает максимальное значение в период «предплавления» в интервале

---

\* Петрографический анализ выполнила Н. П. Попова.

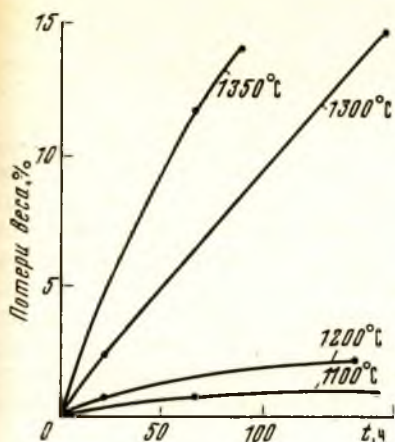


Рис. 66. Зависимость потерь веса фторфлогопита от времени выдержки при различных температурах

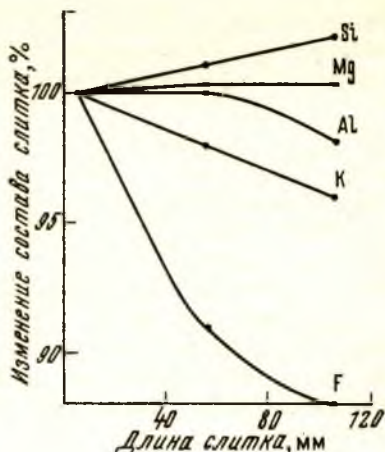


Рис. 67. Отклонение состава слитки от стехиометрии по его длине (в %)

температур 1230–1375°C. В газовой фазе обнаружены фтористый водород, четырехфтористый кремний и фтористый калий: 44,67; 52,09; 2,34 % соответственно.

В расплавленном состоянии (температура расплава  $1500 \pm 10^\circ\text{C}$ ) соотношение основных компонентов выделяющейся газовой фазы: 57,34 % HF, <17,00 %  $\text{SiF}_4$ , 25,64 % KF. В «холодной» части газовой выводящей трубки (500°C) конденсировались соединения  $\text{KAlF}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ , диагностированные в результате петрографического, рентгеноструктурного и спектрального анализов. На рис. 67 показано изменение по высоте элементного состава слитка, полученного после отбора летучих компонентов в течение 104 ч. Как видно из приведенных данных, верхние слои слитка наиболее обеднены фтором, калием и алюминием. Содержание магния примерно постоянно по высоте слитка, а кремния увеличивается в верхней части.

В процессе нагревания фторфлогопита происходит его разложение, причем состав газовой фазы различен до плавления и после него: доля четырехфтористого кремния над расплавом уменьшается, а фтористого калия увеличивается. Водород, диффундирующий в тигель, взаимодействует со фтором слюды, образуя фтористый водород. Максимальная скорость выделения летучих компонентов зафиксирована в период предплавления (1230–1375°C). Количество газовой фазы, выделившейся в этот период, значительно превышает количество летучих компонентов, образующихся над расплавом. Для уменьшения потерь летучих компонентов фторфлогопита необходимо сократить время нагрева шихты.

## Исследование влияния характера температурного поля на качество кристаллов фторфлогопита

Метод направленной кристаллизации, применявшийся ранее в основном для очистки веществ, находит все более широкое применение для выращивания монокристаллов. Важнейшими методами направленной кристаллизации являются нормальная направленная кристаллизация, вытягивание кристаллов из расплава и зонная перекристаллизация [37].

Для определения условий получения кристаллов фторфлогопита без газовых включений при кристаллизации на затравке (в случае применения метода нормальной направленной кристаллизации) было изучено влияние характера температурного поля.

Опыты проводились в лабораторных вертикальных печах с молибденовыми нагревателями, работающими в водородной среде. Тигель перемещался с помощью специального редуктора со скоростью 1 мм/ч. Кристаллизация слюды осуществлялась в молибденовых тиглях диаметром 29 мм и высотой 150 мм. В качестве затравки использовали пластины слюды, полученной методом спонтанной кристаллизации на ОЭЗ института. Затравку из пластин, ориентированных плоскостью спайности параллельно оси тигля высотой 35 мм, подгоняли плотно по внутреннему сечению тигля и помещали в нижнюю его часть. Объем тигля над затравкой плотно заполняли мелкокристаллической слюдой. Заполненные таким образом тигли закрывали с обоих концов молибденовыми крышками, которые приваривались к тиглю плотным швом. Температура тигля замерялась вольфрам-рениевыми термопарами, установленными на внешней стенке тигля.

Были проведены опыты по кристаллизации фторфлогопита на затравке, которые проводили при различном распределении температур по высоте тигля. Необходимое температурное поле в рабочей шахте печи создавалось путем подбора шага намотки нагревателя. На рис. 68 представлены кривые распределения температур по высоте тигля после стабилизации ее в печи. Кривая 1 показывает уменьшающуюся температуру по всей высоте тигля. В этих опытах тигель с затравкой устанавливали таким образом, чтобы максимальная температура совпадала с верхом затравки. Температурный градиент на фронте кристаллизации был в пределах  $5 \div 25^\circ \text{C}/\text{см}$ . На кривой 2 представлено изменяющееся температурное поле по высоте тигля, градиент температур на фронте кристаллизации был также  $5 \div 25^\circ \text{C}/\text{см}$ . В обоих случаях наблюдался устойчивый рост слюды на затравку, однако пластины слюды были некондиционными из-за большого количества газовых включений.

Была проведена серия опытов в поле с возрастанием температуры по высоте тигля (кривая 3) и с температурным градиентом на фронте кристаллизации  $10 \div 20^\circ \text{C}/\text{см}$ . В этих опытах были получены кристаллы слюды без газовых включений. По-видимому, с увеличением температуры расплава по высоте тигля уменьшается его вязкость, и газовая фаза, образующаяся на фронте кристаллизации, перемещается в верхнюю часть тигля. Эти данные свидетельствуют о необходимости создания в тиглях возрастающего температурного поля, что наряду с его герметичностью позволит синтезировать кристаллы фторфлогопита без газовых включений.

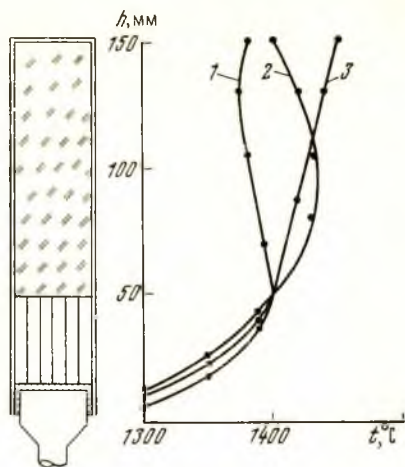


Рис. 68. Распределение температур по высоте тигля.

1 — кривая с уменьшающимся температурным градиентом; 2 — кривая с изменяющимся температурным градиентом; 3 — кривая с возрастающим температурным градиентом

### Синтез и некоторые физические свойства фторфлогопита с примесью титана

Синтетический фторфлогопит (FPh) —  $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \cdot \text{F}_2$  по ряду свойств (термостойкость, величина диэлектрических потерь) значительно превосходит природные слюды, что позволяет использовать его не только как заменитель природных мусковита и флогопита, но и в некоторых новых областях. Разнообразие технических требований, предъявляемых к физическим свойствам искусственной слюды, приводит к необходимости поисков способов направленного изменения свойств слюды, например, путем изменения химического состава. Настоящая работа посвящена вопросам получения и исследования физических свойств фторфлогопита, у которого часть основных катионов (магния, кремния и алюминия) замещена титаном.

Кристаллы  $\text{Ti} - \text{FPh}$  были получены спонтанной кристаллизацией из расплава при его охлаждении в интервале  $1400 - 1300^\circ \text{C}$  в тиглях из малоуглеродистой стали в защитной водородной среде [91]. В качестве компонентов шихты использовались калиевые полевой шпат и периклаз, а также соединения  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}$ ,  $\text{KHF}_2$ . Титан вводился в виде  $\text{TiO}_2$  или сверхстехиометрии FPh, или же вместо одного из компонентов шихты (табл. 9). Наилучшими по выходу монокристаллов оказались результаты синтеза со сверхстехиометрическими добавками  $\text{TiO}_2$  до 5%. Поликристаллические блоки массой 1—2 кг

ТАБЛИЦА 9

СОДЕРЖАНИЕ  $TiO_2$  И F В КРИСТАЛЛАХ ФТОРФЛОГОПИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОЛИЧЕСТВА  $TiO_2$  В ШИХТЕ

№ образца	Количество $TiO_2$ в шихте, %	Количество в слюде, %		№ образца	Количество $TiO_2$ в шихте, %	Количество в слюде, %	
		$TiO_2$	F			$TiO_2$	F
1	0	—	8,42	282	+10	5,55	6,44
89	+1	0,61	7,44	14	-0,25 MgO	2,56	6,72
289	+2	1,62	7,48	15	-0,50 MgO	3,91	6,88
289	+3	2,28	7,44	18	-1,00 MgO	3,79	6,88
182	+4	3,66	7,40	20	-0,25 $SiO_2$	3,11	7,28
15	+5	3,72	6,96	22	-0,50 $SiO_2$	4,77	6,32
290	+6	4,40	7,80	32	-0,30 $Al_2O_3$	4,54	6,40
291	+8	5,13	7,28				

Примечание. В образцах № 14, 15, 18, 20, 22, 32 указаны количества молей компонент FPh, замещенных в шихте на равное количество молей  $TiO_2$ .

состояли из крупных кристаллов площадью до  $80 \text{ см}^2$  с синей окраской. Очень редко получались кристаллы красно-бурого цвета. Качество кристаллов слюды ухудшалось при введении в шихту более 5 %  $TiO_2$  из-за включений, дефектности и уменьшения размеров кристаллов. Процентное содержание титана в образцах всегда несколько ниже, чем в шихте, и имеет тенденцию к насыщению при введении более 6 %  $TiO_2$  (см. табл. 9).

### Валентное состояние и структурные позиции примесного титана во фторфлогопите

Для определения валентных состояний и структурных позиций примесных ионов титана во фторфлогопите исследовались спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптического поглощения [173, 26]. Спектры ЭПР снимались на радиоспектрометре РЭ-1301 (частота, 9, 4 ГГц) при 295 К и 77 К, а спектры оптического поглощения — на спектрофотометре СФ-8 в диапазоне 200—1100 нм. Установлено, что титан, введенный в шихту в форме  $TiO_2$ , при кристаллизации в атмосфере  $H_2$  входит в кристаллы преимущественно в форме  $Ti^{3+}$  в октаэдрическую координацию  $[Ti^{3+}]^6$ , замещая магний. При 77 К наблюдаются две линии ЭПР  $Ti^{3+}$ , обусловленные цис- и транс-комплексами  $(TiO_4F_2)^{7-}$  со следующими главными значениями  $g$ -тензора:

$$g_z = 1,988 \pm 0,001; g_x = 1,915 \pm 0,003; g_y = 1,874 \pm 0,001; \\ g_z = 1,985 \pm 0,001; g_x = 1,905 \pm 0,0003; g_y = 1,865 \pm 0,001.$$

Ионам  $[Ti^{3+}]^6$  обязана также широкая поляризованная полоса оптического поглощения с максимумом в 750 нм ( $E||a$ ) и си-

няя плеохроичная окраска кристаллов. Это полоса обусловлена электронными переходами  $Ti^{3+}$  (электронная конфигурация  $3d^1$ ) в искаженных цисс-комплексах  $(TiO_4F_2)^{7-}$  с локальной точечной группой симметрии  $c_s: A'' \rightarrow A'$ . Для ионов  $Ti^{3+}$  в транс-комплексах  $(TiO_4F_2)^{7-}$  с локальной точечной группой симметрии переходы между уровнями  $A_g$  запрещены и, следовательно, не наблюдаются в спектре оптического поглощения [90].

Значительно меньшая часть титана ( $\sim$  в 10—20 раз) входит в структуру в форме ионов  $Ti^{3+}$  в тетраэдрическую, а также  $Ti^{2+}$  в октаэдрическую координацию. Ионами  $[Ti^{3+}]^4$  обусловлен спектр ЭПР из трех линий от трех эквивалентных центров  $Ti^{3+}$ . Спектр ЭПР  $[Ti^{3+}]^4$  наблюдается при комнатной температуре и характеризуется следующими главными значениями  $g$ -тензора:

$$g_z = 1,777 \pm 0,001; \quad g_x = 1,959 \pm 0,02; \quad g_y = 1,933 \pm 0,001.$$

Ионам  $[Ti^{3+}]^4$  обязаны слабые поляризованные полосы оптического поглощения с максимумами 320 и 400 нм ( $E \parallel a$ ). С ионами  $[Ti^{2+}]^6$  связаны поляризованные полосы поглощения 360 ( $E \parallel a$ ) и 420 нм ( $E \perp a$ ), а также слабые полосы 850 ( $E \parallel a$ ) и 830 ( $E \perp a$ ). Эти полосы объясняются электронными переходами для  $Ti^{2+}$  (конфигурация  $3d^2$ ) в октаэдрических комплексах  $(TiO_4F_2)^{8-}$  с локальной точечной группой симметрии  $c_s: A' \rightarrow A''$  ( $E \parallel a$ ),  $A' \rightarrow A''$  ( $E \perp a$ ) [90]. Полосами поглощения 360 и 420 нм объясняется красно-бурая окраска некоторых кристаллов  $Ti$ -фторфлогопита, а также красноватый оттенок синих кристаллов, в которых кроме  $[Ti^{3+}]^6$  содержатся также ионы  $[Ti^{2+}]^6$ .

Таким образом, по данным ЭПР и оптического поглощения, примесный титан, вводимый в шихту в виде  $TiO_2$ , при кристаллизации в атмосфере водорода входит в структуру фторфлогопита в основном в форме ионов  $Ti^{3+}$  и октаэдрической координации. Примерно в 10—20 раз меньшая часть титана находится в формах  $Ti^{3+}$  в тетраэдрической и  $Ti^{2+}$  в октаэдрической позициях. Однако при увеличении продолжительности процесса синтеза большая часть титана может войти в октаэдры в форме  $Ti^{2+}$ , вызывая красно-бурую окраску кристаллов.

### *Термостойкость и диэлектрические свойства фторфлогопита с примесью титана*

Ранее отмечалось, что диэлектрические потери ( $tg\delta$ ) слюды при высоких температурах уменьшаются при замещении анионов в ряду  $OH^- \rightarrow F^- \rightarrow O^{2-}$  [103]. Поскольку замещение магния титаном сопровождается замещением части фтора кислородом по схеме  $Ti^{3+} + O^{2-} \rightarrow Mg^{2+} + F^-$ , можно ожидать эффекта уменьшения  $tg\delta$  для  $Ti$ -фторфлогопита по сравнению с «нормальным», беспримесным фторфлогопитом. Проведенные измерения  $tg\delta$  в интервале 200—800°С на частотах 1МГц и 1кГц показали,

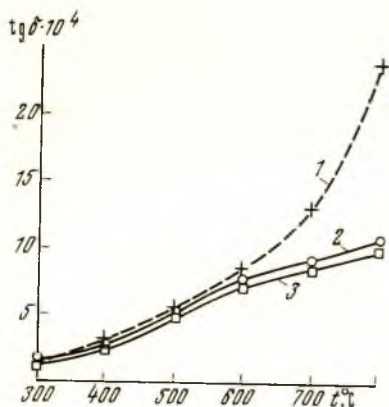


Рис. 69. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  на частоте 1 МГц:

1 — беспримесный FPh, обр. 14; 2 — Ti-FPh, обр. 283; 3 — Ti-FPh, обр. 289-3

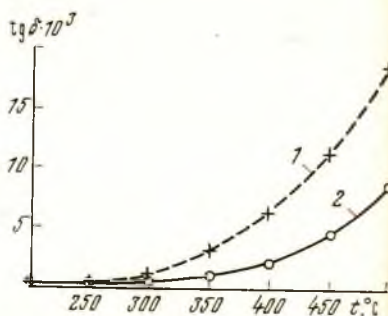


Рис. 70. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  на частоте 1 кГц:

1 — беспримесный FPh, обр. 18-1; 2 — Ti-FPh, обр. 89-2

что действительно наблюдается эффект уменьшения диэлектрических потерь при замещении части  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Ti}^{3+}$  (рис. 69, 70). Кроме того, Ti-фторфлогопит обладает повышенной термостойкостью, измеряемой по потере веса кристаллов при прокаливании (рис. 71). Как видно из рис. 71, величина  $\operatorname{tg} \delta$  для Ti-фторфлогопита по сравнению с «нормальным» значительно меньше

(в 1,2—2,4 раза) при  $T > 600^\circ \text{C}$ , причем эффект уменьшения  $\operatorname{tg} \delta$  усиливается при возрастании температуры. На частоте 1 кГц эффект уменьшения  $\operatorname{tg} \delta$  (~в 2 раза) проявляется уже при  $T > 300^\circ \text{C}$ .

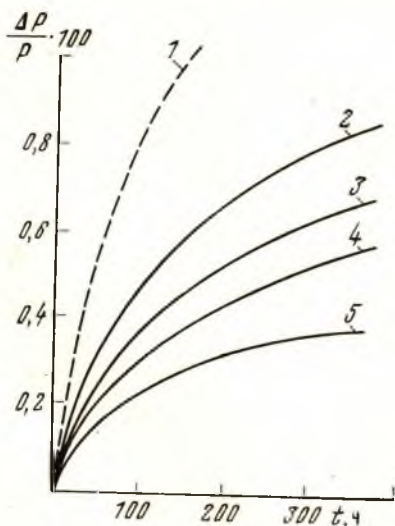


Рис. 71. Потери веса при  $1200^\circ \text{C}$ :

1 — беспримесный FPh, обр. 14; 2 — Ti-FPh, обр. 89-2; 3 — Ti-FPh, обр. 283-3; 4 — Ti-FPh, обр. 16-4; 5 — Ti-FPh, обр. 289-5

Данные измерения потерь веса при  $1200^\circ \text{C}$  показывают, что Ti-фторфлогопит имеет в 1,5—3 раза большую термостойкость по сравнению с беспримесным фторфлогопитом. Эффект уменьшения потерь веса при прокаливании пропорционален концентрации ионов  $[\text{Ti}^{3+}]^6$  в кристаллах, определяемой методом ЭПР. Аналогичная зависимость от концентрации  $[\text{Ti}^{3+}]^6$  наблюдается и для  $\operatorname{tg} \delta$ .

Следовательно, введением в кристаллы фторфлогопита

трехвалентного титана в количестве 0,1—0,5 формульной единицы достигается существенное улучшение его диэлектрических характеристик при высоких температурах и увеличение термостойкости.

### Оптическое поглощение $\text{Fe}^{2+}$ в монокристаллах синтетического фторфлогопита

При изучении синтетического фторфлогопита  $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{F}_2$  отмечалось, что в оптических спектрах этой разновидности слюды отсутствуют полосы поглощения в области  $5000\text{—}25\,000\text{ см}^{-1}$  [80, 186]. В настоящей работе в результате проведенных детальных исследований получены новые данные по оптическому поглощению монокристаллов фторфлогопита. Химический анализ исследованных кристаллов показал общее содержание двух-трехвалентного и металлического железа в количестве 0,44 % (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Съемка поляризованных спектров поглощения образцов проводилась при комнатной температуре на двухлучевом спектрофотометре СФ-8. На рис. 72—74 приведены спектры поглощения для различных кристаллографических срезов синтетического фторфлогопита. В спектре, полученном для среза  $ac$  и представленном на рис. 72, наблюдаются два максимума поглощения: полоса  $7800\text{ см}^{-1}$  и широкая неразрешенная полоса в области  $11\,000\text{ см}^{-1}$ . Для срезов  $bc^{(*)}$  и  $ab$ , спектры которых представлены на рис. 73 и 74 соответственно, максимумы поглощения наблюдаются в тех же областях, но для них характерна заметная поляризация полосы в области  $11\,000\text{ см}^{-1}$ . Сравнение кривых I и II на рис. 73 и кривых I и II на рис. 74 позволяет выделить в этой области спектра два максимума поглощения:  $11\,000\text{ см}^{-1}$  и  $11\,900\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, для срезов  $bc$  и  $ab$  имеется максимум поглощения в области  $20\,800\text{ см}^{-1}$ .

Исходя из примесного состава фторфлогопита и вида спектров, можно было предположить, что поглощение в области  $5000\text{—}25\,000\text{ см}^{-1}$  обусловлено ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Удовлетворительно объяснить полученные спектры можно, если исходить из предположения, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  во фторфлогопите замещают не только ионы  $\text{Mg}^{2+}$  в октаэдрических позициях, но и ионы  $\text{K}^+$  в межслоевом промежутке и что псевдосимметрия окружения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в К-ой позиции —  $C_3$  (истинная симметрия —  $C_2$ ), тогда как локальная симметрия окружения ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , изоморфно заместивших  $\text{Mg}^{2+}$ , соответствует истинной —  $C_s$ .

Основным состоянием свободных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  является  $^5D$ . В октаэдрическом поле оно расщепляется на основное состоя-

\* Срез  $bc$  — без учета отклонения оси  $C$  от  $[001]$ .

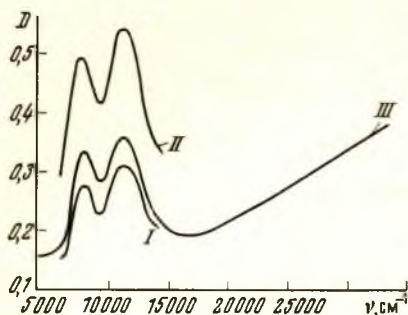


Рис. 72. Спектр поглощения фторфлогопита для среза  $ac$  в поляризованном (кривые I и II) и неполяризованном (кривая III) свете

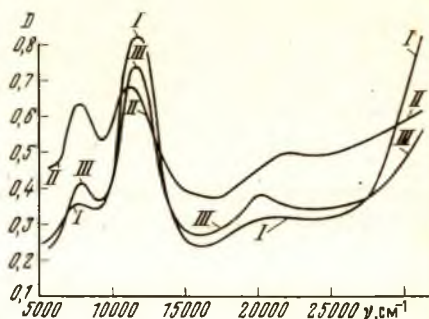


Рис. 73. Спектр поглощения фторфлогопита для среза  $bc$  в поляризованном (кривые I и II) и неполяризованном (кривая III) свете

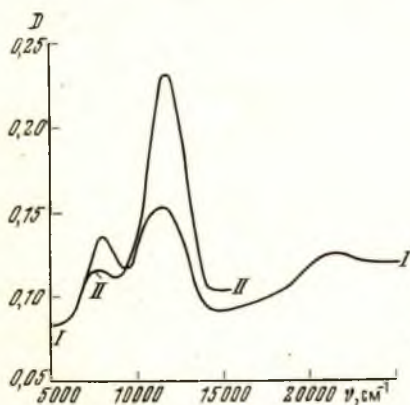


Рис. 74. Спектр поглощения фторфлогопита для среза  $ab$  в поляризованном (кривые I и II) свете

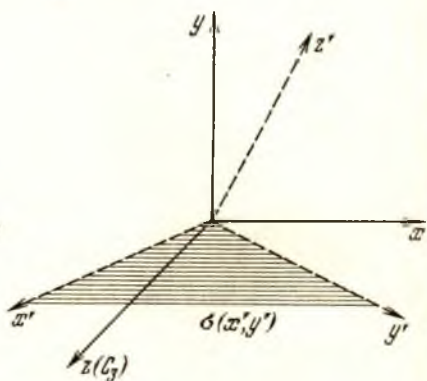
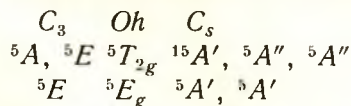


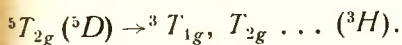
Рис. 75. Относительное расположение координатных осей для комплексов с симметрией  $C_3$  и  $C_s$  и кристаллографических элементов (ось  $z$  имеет направление, близкое к оси  $b$  кристалла, а плоскость  $(x, y)$  лежит в плоскости, близкой к срезу  $ac$ )

ние  ${}^5T_{2g}$  и возбужденное  ${}^5E_g$ . Дальнейшее понижение симметрии ведет к расщеплению уровней по схеме:



Если оси координатной системы комплекса с симметрией  $C_3$  обозначить  $x, y, z$ , а для комплекса  $C_s$  —  $x', y', z'$ , то переход  ${}^5A \rightarrow {}^5E(C_3)$  поляризован (разрешен) по  $x, y$ , а переход  ${}^5A'' \rightarrow {}^5A'(C_s)$  — по  $z'$ .

Полученные спектры поглощения фторфлогопита можно сопоставить со схемами электронных переходов для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в двух позициях следующим образом: полоса  $11\,900\text{ см}^{-1}$  соответствует переходу  ${}^5A \rightarrow {}^5E$  с поляризацией  $x, y$  для ионов в комплексе с симметрией  $C_3$ , полосы  $11\,000\text{ см}^{-1}$  и  $7800\text{ см}^{-1}$  — двум переходам  ${}^5A'' \rightarrow {}^5A'$  с поляризацией по  $z'$  для ионов в комплексе с симметрией  $C_s$ . Поглощение в области  $20\,800\text{ см}^{-1}$  относится предположительно к переходам



О таком отнесении полос свидетельствует следующее. Поляризацию спектров поглощения (см. рис. 72—74) можно объяснить при расположении координатных и кристаллографических осей, представленных на рис. 75. Согласно предлагаемой интерпретации спектров фторфлогопита, ось симметрии  $C_3$ , совпадающая с осью  $z$ , параллельна плоскости симметрии  $\sigma (x', y')$ , что подтверждается особенностями расположения шести ближайших ионов кислорода вокруг иона  $K^+$ .

### Исследование некоторых соединений, перспективных для ювелирной промышленности

В настоящее время ювелирная промышленность испытывает нехватку в синтетических драгоценных камнях. Монокристаллы иттриево-алюминиевого граната и фианита, выращиваемые на многих предприятиях, не могут полностью удовлетворить возрастающую потребность. В связи с этим в лабораториях ВНИИСИМС ведутся работы по исследованию различных соединений, которые могут представлять интерес для ювелиров.

Молибдаты церия, празеодима и неодима обладают многими достоинствами ювелирных камней: у них большая твердость, высокий коэффициент светопреломления (выше 2,00), цвет соответственно красный, травянисто-зеленый и фиолетовый [29]. Температура плавления соединений  $1000\text{—}1200^\circ\text{C}$  [76]. Исходными веществами для выращивания молибдатов редкоземельных элементов расплавленными методами служат соответствующие окислы. Исследовалась термоустойчивость окислов празеодима и молибдена, температура образования и термическая стойкость молибдата празеодима.

Известны два окисла празеодима — зеленовато-желтый  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и коричнево-черный  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Последний производят в промышленных масштабах. Ф. Коттон и Дж. Уилкинсон [75] считают, что формулу коричневого окисла следует записывать в виде  $\text{Pr}_{32}\text{O}_{58}$  или  $\text{Pr}_{32}\text{O}_{59}$ . Оба вида являются производными от идеальной фазы  $\text{Pr}_{35}\text{O}_{64}$  с дефицитом по кислороду. Окисел при нагревании восстанавливается по схеме



При этом потеря веса составляет 3,13 %. Трехвалентный окисел весьма гигроскопичен и на воздухе легко переходит в сложный гидрокарбонат.

Дериватографические исследования окиси празеодима показали, что она содержит воду в трех разных формах. Обезвоживание происходит при температурах 100—200, 300—400 и 450—600°C (рис. 76, а). Потеря веса при этом составляет соответственно 0,53—0,57; 4,45—4,48; 1,30—1,40 %. В табл. 10 приведен расчет молекулярного состава исходного соединения.

Первые 2,5 молекулы воды химически не связаны, поэтому они удаляются при температурах 100—200°C. Дальнейшее обезвоживание сопровождается рядом эндотермических эффектов различной интенсивности (см. рис. 76, а). По аналогии с другими редкоземельными элементами можно предположить, что вода входит в следующие соединения празеодима:  $\text{PrOОН}$ ;  $\text{Pr}(\text{ОН})_3$ ;  $\text{Pr}_2(\text{СО}_3)_3 \cdot n\text{Н}_2\text{О}$ . При температуре около 700°C разлагается карбонат празеодима (потери веса 0,55 %). Общая потеря веса составляет 7% ( $\pm 0,03\%$ ). Прокаленный продукт по цвету не отличается от исходной пробы.

На термограмме трехокси молибдена отмечен глубокий эндотермический эффект при температуре 795°C (рис. 76, б), соответствующий плавлению соединения. Потеря веса к моменту плавления составляет 0,30—0,32 %. Цвет кристаллов  $\text{MoO}_3$  при нагревании изменяется от белого до желтого.

Для исследования взаимодействия между окислами празеодима и молибдена их смесь нагревали в печи дериватографа до температуры 1070°C и охлаждали до 600°C. При этом ожидалось прохождение реакции по схеме



Нагревание сопровождается следующими эффектами (рис. 77, а): экзотермическим при 500—520°C и тремя эндотермическими при температурах 795 (плавление трехокси молибдена), 970—990 и 1030—1040°C.

После эндотермической реакции цвет пробы изменяется от коричневого до светло-зеленого. Потеря веса при нагревании до 700°C достигает 10% от содержания в шихте  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . По-видимому, при 500—520°C протекает твердофазовое взаимодействие только что образовавшейся тонкодисперсной и поэтому химически активной полуторной окиси празеодима с  $\text{MoO}_3$ . Реакция образования молибдата празеодима идет не до конца, о чем свидетельствует плавление непрореагировавшей  $\text{MoO}_3$  (сравните рис. 76, б и 77, а). Уменьшение скорости нагрева с 10 до 2 град/мин сопровождается увеличением пика (рис. 77, б). При этом пик расщепляется, что свидетельствует о последовательности прохождения двух процессов: сначала разложение высшего окисла празеодима по реакции (II. 35), а затем образование молибдата. Соответственно, глубина пика эндотерми-

Рис. 76. Кривые нагревания исходных окислов:

*a* — дериватогрaмма окиси празеодима  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; *б* — термограмма трехокси молибдена  $\text{MoO}_3$

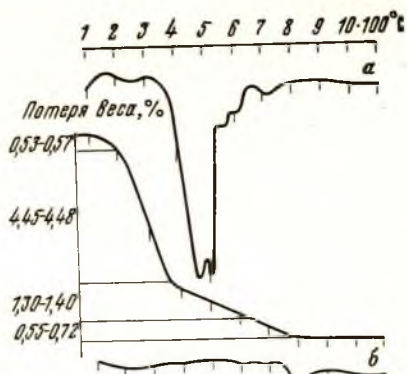
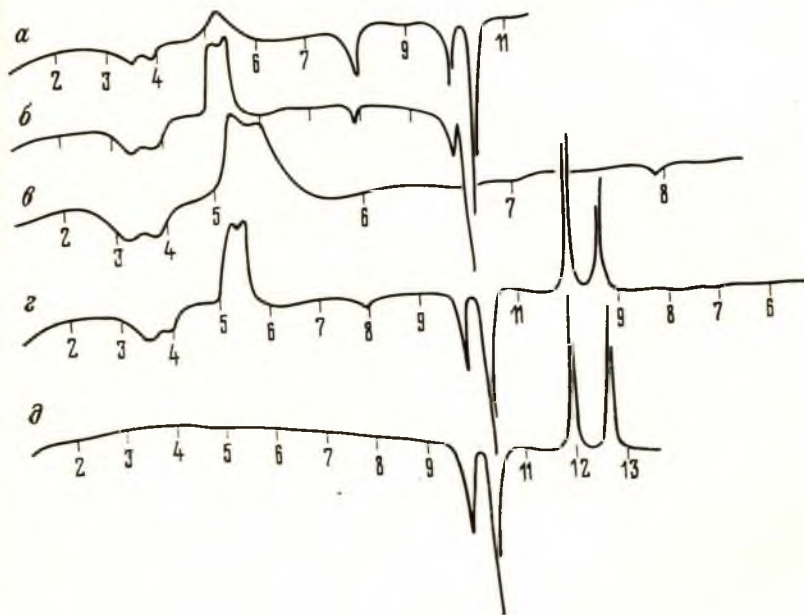


Рис. 77. Термограммы смеси  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{MoO}_3$  при различных скоростях нагрева и охлаждения:

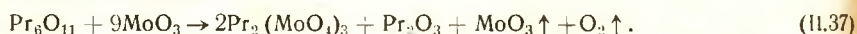
*a* — 10 град/мин; *б* — 2 град/мин; *в* — двухчасовая выдержка при 550–600°C; *г* — 2 град/мин; *д* — повторное термографирование застывшего расплава



ческого эффекта плавления  $\text{MoO}_3$  уменьшается. Дальнейшее замедление нагрева и даже двухчасовая выдержка при 550–600°C не приводят к вовлечению в реакцию всей окиси молибдена (рис. 77, *в*). По-видимому, в образовании молибдата празеодима участвует не более двух третей трехокси молибдена, что отвечает содержанию химически активной окиси пра-

Оксиды $A_mO_n$	Молекулярный вес $[A_mO_n]$	%	$M = \frac{\%}{[A_mO_n]}$	Количество молекул
$Pt_6O_{11}$ (200 °C)	1444,16	93,00	0,0644	5
$H_2O$ (200 °C)	18	0,57	0,0317	2,5
$H_2O$ (400 °C)	18	4,48	0,2489	20
$H_2O$ (600 °C)	18	1,40	0,0778	6
$CO_2$ (700 °C)	44	0,55	0,0125	1

зеодима, восстановленной из  $PtO_2$  по реакции (II. 35) Непрореагировавшая  $MoO_3$  после плавления начинает интенсивно испаряться (упругость ее паров при температуре 1000°C составляет 2, 67 кПа, что приводит к нарушению стехиометрии шихты. Таким образом, реакция (II. 36) до конца не идет, а останавливается на этапе:



Температура эффектов 970—990 и 1030—1040°C соответствует плавлению эвтектики  $Pt_2O_3 + Pt_2(MoO_4)_3$  и молибдата празеодима. На кривой охлаждения отмечены эффекты кристаллизации  $Pt_2(MoO_4)_3$  и эвтектики (рис. 77, з). Повторное термографирование застывшего расплава никаких новых эффектов не выявило (рис. 77, д).

Дериватографические исследования показали, что образование молибдата празеодима происходит при температуре 500—520°C по механизму твердофазной реакции. Однако в реакцию вступает лишь свежобразованная  $Pt_2O_3$ . К моменту плавления (около 1000°C) смесь состоит из молибдата празеодима и непрореагировавшей  $Pt_2O_3$ . Соответствующее ей количество  $MoO_3$  после плавления при 795°C нацело сублимирует. При охлаждении расплава последовательно кристаллизуются молибдат празеодима и его эвтектика с  $Pt_2O_3$ . В связи с вышеизложенным, синтез монокристаллов  $Pt_2(MoO_4)_3$  следует вести в закрытом контейнере, так как только в этом случае будет проходить реакция (II. 36).

Нами были также проведены дериватографические исследования изумруда  $Be_3(Al, Cr)_2(Si_6O_{18})$ .

Термограмма изумруда имеет сложный характер (рис 78, а, б). До 600°C вес теряется медленно, почти по прямой, потеря составляет 0,34%. При температуре 600—1200°C потеря веса достигает 2,13%. Интенсивному газовыделению соответствует эндотермический эффект с максимумом при 820—830°C. При этой температуре разлагается карбонат кальция, который в виде примеси присутствует в природном изумруде. Дальнейшее

повышение температуры до  $1500^{\circ}\text{C}$  потерь веса не вызывает. На термограмме прослеживается эндотермический эффект с двумя максимумами при  $1300$  и  $1360^{\circ}\text{C}$  и растянутый эндотермический эффект при температуре  $1420^{\circ}\text{C}$ . По-видимому, при  $1300^{\circ}\text{C}$  соединение разлагается, при  $1360^{\circ}\text{C}$  плавится один из продуктов разложения, а при  $1420^{\circ}\text{C}$  достигается температура ликвидуса. Все это соответствует типичной картине инконгруэнтного плавления.

В связи с тем, что изумруд плавится инконгруэнтно, синтез его возможен лишь при температуре ниже  $1300^{\circ}\text{C}$ . Это условие удовлетворяют гидротермальный способ и способ кристаллизации из растворов в расплаве.

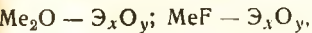


Рис. 78. Дериватограмма изумруда:

*a* — кривая нагревания, *b* — кривая потери веса

### Кристаллизация циркона из фторидных расплавов

При отсутствии затравок (природных цирконов ювелирного качества) наиболее перспективной является методика кристаллизации из раствора в расплаве, обеспечивающая при спонтанном зарождении получение ограненных чистых монокристаллов. В качестве возможных растворителей и кристаллизационных сред для синтеза циркона нами были исследованы двойные системы типа



где Me — щелочной металл; Э — комплексообразующий элемент (V, Mo, W).

Критерием выбора растворителя служили требования, сформулированные в работе Д. Елвелла и Г. Дж. Шила [190]. В качестве шихты циркона использовалась смесь окислов кремния и циркония в стехиометрическом соотношении. Растворимость циркона в выбранных растворителях исследовалась методом пробных затравок.

Экспериментально установлено, что фторидные расплавы по сравнению с окисными обладают большей (в 3—5 раз) способностью растворять циркон (рис. 79). Это объясняется комплексообразованием циркония с фтором в высокотемпературных растворах [39]. Для выращивания кристаллов важно сочетание таких качеств фторсодержащих расплавов, как малая вязкость [69] и заметное изменение растворимости с температурой ( $\sim 4\%$  на  $100^{\circ}\text{C}$ ). К достоинствам фторидных растворителей относится также легкая разделка слитка с кристаллами водой

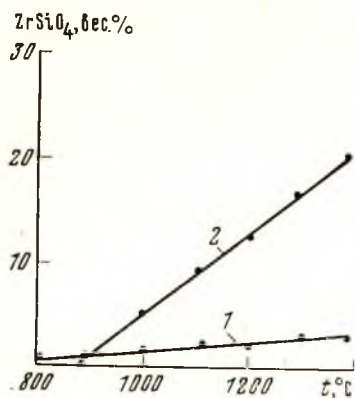


Рис. 79. Температурная зависимость растворимости циркона в расплавах:  
1 —  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ; 2 —  $1,5 \text{ LiF}-1,0 \text{ MoO}_3$

Рис. 80. Кристаллы циркона спонтанного зарождения.

Ув. 4



вследствие хорошей растворимости галоидов щелочей. Выдержка и снижение температуры в опытах проводились автоматически с точностью  $\pm 0,5$  град/ч. Температура контролировалась платинородий-платиновой термопарой.

Многочисленные кристаллы зарождались и росли на стенках и дне платинового тигля. Цирконы бесцветны, прозрачны, ограничены гранями призмы  $\{100\}$  и пирамиды  $\{101\}$  (рис. 80), имеют твердость 7,5 (по Моосу) и оптические показатели:  $n_0 \approx 1,930$ ;  $n \approx 1,970$ . Наиболее крупные кристаллы первой генерации (5—7 мм) более дефектны, чем цирконы позднего зарождения.

Затравливание фторидного расплава, насыщенного цирконом при  $1250^\circ\text{C}$ , осуществлялось двумя способами. В первом случае кристаллы-затравки опускались на дно тигля и по мере охлаждения росли совместно с кристаллами спонтанного зарождения. Во втором способе кристаллы на платиновой проволочке опу-

скали в расплав на разную глубину. В качестве затравок использовались кристаллы без видимых включений с удлинением  $\sim 1:3$ . Подготовка расплава и режим кристаллизации проводились так же, как при спонтанной кристаллизации.

В случае затравок, опущенных на дно, получают дефектные сростки кристаллов, характерной чертой которых является многоглавый рост, часто встречающийся у природного циркона [19]. Затравки на проволочках разрастаются, сохраняя первоначальное ограничение. Плохая зарастаемость платиновой проволоочки приводит к образованию «тали» в месте крепления затравки. Размер выращенных на затравку ( $2 \times 2 \times 5$  мм) цирконов —  $4 \times 5 \times 11$  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 устранить это явление.

### Электронно-микроскопическое исследование синтетического муллита

Муллит представляет собой редко встречающийся в природных условиях алюмосиликат переменного состава. Известны две модификации муллита ( $3:2$  и  $2:1$ ), образующие непрерывный ряд твердых растворов. Согласно имеющимся по структуре муллита данным [74], цепочки  $[\text{AlO}_6]$  расположены параллельно оси  $C$  и соединены друг с другом цепочками тетраэдров  $[\text{AlO}_4]$  и  $[\text{SiO}_4]$ . Рядом авторов муллит рассматривается как неупорядоченная фаза, промежуточная между силлиманитом и андалузитом. В отличие от силлиманита, элементарная ячейка муллита не содержит целого числа атомов кислорода, при этом вакансии распределены статистически.

Муллит изучается давно, опубликовано много работ по его синтезу, рентгеноструктурным и электронно-микроскопическим исследованиям, описаны физико-химические свойства этого материала [48]. Однако до сих пор муллит является объектом кристаллохимических дискуссий.

Во ВНИИСИМСе разрабатываются физико-химические основы синтеза муллита. В результате взаимодействия безводной кремнекислоты, фтористого алюминия и окиси алюминия кристаллизуется минерал, который, по данным химического и рентгеновского анализов, является модификацией  $3:2$ .

При электронно-микроскопическом исследовании применяли метод реплик в сочетании с микродифракцией и дифракционным контрастом. Изготовление препаратов сопряжено с рядом трудностей, обусловленных характером изучаемого объекта. В связи с этим были выполнены некоторые методические разработки,



Рис. 81. Синтетический муллит. Платиноугольная реплика, на врезке головки кристалла с плоскостью пинакоида (001)



Рис. 82. Выходы слоев роста на плоскости грани (110) синтетического муллита

позволившие получать высокоразрешающие платиноугольные реплики с суспензией и отдельные микрокристаллы и производить необходимое утонение последних. Препараты просматривали в электронном микроскопе JEM-6A в диапазоне увеличений 2000 ~ 30 000 раз.

Синтетический муллит обычно наблюдали в форме кристаллов столбчатого и игольчатого облика, вытянутых вдоль [001]. Из анализа реплик и картин микродифракции следует, что габитус кристаллов характеризуется гранями (110), (010), (100) (рис. 81).

Зона плоскостей, ось которой совпадает с направлением удлинения, состоит из хорошо развитых граней, принадлежащих ромбической призме с символами (110) с квадратным поперечным сечением. Отмечены грани первого и второго пинакоидов, притупляющие грани призмы. Головка кристалла характеризуется плоскостью третьего пинакоида, как показано на врезке микрофотографии (см. рис. 81). Полученные результаты согла-

суются с кристаллографическими исследованиями искусственного муллита [45].

На поверхности граней (110) имеются ступени высотой около 100 Å, которые, по-видимому, образуются выходами слоев роста, параллельных плоскостям типа (100), на наблюдаемую поверхность (рис. 82). Слои роста на поверхности граней наблюдаются в том случае, если диаметр этих кристаллов более 10 мкм. Тонкие кристаллы имеют гладкую поверхность. Следовательно, первоначально кристаллы растут в длину, что обусловлено присутствием необходимого минимума винтовых дислокаций. Дальнейшее увеличение диаметра монокристалла происходит в результате слоистого роста.

Большое внимание уделялось изучению конечных граней углообразных кристаллов. В процессе роста грани призмы и пинакоида постепенно, без резкого перехода, приобретают наклон 58—60° к оси кристалла, и кристалл заостряется в виде пирамиды. В большинстве шаровых сферолитов микрокристаллы имеют вид остро заточенного карандаша. На концах микрокристаллов веерообразных сферолитов отмечается площадка, перпендикулярная к оси удлинения. Индексами указанной грани, по-видимому, будут (001). На этой площадке часто находится полусферическая частица, напоминающая каплю расплавленного вещества. Наличие шарика на вершине и заостренная форма характерны для игольчатых кристаллов, выросших по механизму «пар — жидкость — твердое тело» [87].

Наибольшее влияние на габитус кристаллов оказывает температура синтеза. При прочих равных условиях тонкие прозрачные для электронного пучка волокна синтетического муллита получают только при низких температурах. С увеличением температуры толщина кристаллов возрастает, а степень волокнистости уменьшается. Анализ точечных электронограмм муллита показал, что они соответствуют в большинстве случаев плоскостям (110)\*, (010)\* обратной решетки и, следовательно, отвечают плоскостям кристаллической решетки с теми же индексами (для ромбической сингонии индексы соответствующих плоскостей прямой и обратной решетки имеют с точностью до постоянного множителя одинаковые значения). Расчет точечных электронограмм для значений параметров:  $a=7,54$  Å и  $c=2,982$  Å характерны для муллита. Дифракционные картины муллита содержат запрещенные рефлексы. На рис. 83 представлено сечение (*h0l*) обратной решетки муллита. Для этого сечения характерны четкие отражения *ool*, 200, 400 и т. д. Кроме того, наблюдаются запрещенные диффузные рефлексы. Они делят пополам расстояние  $C^*$  и на три части отрезок  $2a^*$ . Подобные точечные электронограммы синтетического муллита были получены В. Гузе, Х. Шальфельдом и др. [199]. Авторы объясняют присутствие запрещенных рефлексов наличием в структуре доменов с определенным распределением вакансий.



Рис. 83. Площадка с капелькой на конце волокна синтетического муллита — платиноугольная реплика



Рис. 84. Точечная электронограмма волокна муллита сечения (*h0l*)

Подобные домены диаметром 10—30 Å наблюдались японским ученым Н. Накаямой и некоторыми другими на высокоразрешающем электронном микроскопе [216]. На точечных электронограммах, отображающих сечения (110) обратной решетки муллита, запрещенные рефлексы расположены в центре прямоугольника, образованного рефлексами *ool* и *hko* (рис. 84). Решающее влияние на конфигурацию и степень их проявления имеет температура синтеза [184]. Электронно-микроскопическое исследование показывает, что независимо от физико-химических условий синтеза иглы муллита являются монокристаллами с осью роста *C*. Их габитус определяется в основном плоскостями {100}, {100}, {010}. С условиями синтеза связаны типы агрегатов, дефекты и другие особенности кристаллов. Большая часть иголок содержит дефекты, параллельные оси удлинения. Расшифровка эффектов тонкой структуры электронограмм, а также формы искажений изгибных контуров экстинкции позволяет выявить субструктуру доменов. Наибольшее количество монокристаллов с совершенной объемной и поверхностной структурой выявлено в тонковолокнистом продукте синтеза.

### Синтез и исследование тонковолокнистого лешательерита

Известно несколько способов выращивания лешательерита (нитевидных кристаллов двуокиси кремния, кварцевого волокна) из газовой фазы. Кварцевое волокно получено [202] продувкой сухого азота над пластиной кварца, нагретой до 1425°C, за счет растекловывания поверхностного слоя. В работе В. Халлера [200] нитевидные кристаллы выращены из смеси газов  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

и  $N_2$  на поверхности платиновой пластины при температуре  $1100^\circ C$ . При дальнейшем повышении температуры рост волокон прекращался, и они покрывались тонкодисперсным налетом  $SiO_2$ . П. С. Мамыкин, П. В. Гельд, Н. Н. Бубнов [89] вырастили волокна кремнезема при отжиге технического карборунда и огнеупорной глины в соотношении 3:1 при  $1500^\circ C$ . По их мнению, массоперенос двуокиси кремния и рост волокон связан со следующими реакциями:



Имеются также сведения о росте кварцевого волокна при обжиге динасового кирпича [66] и при нагреве некоторых оксидов в водороде [206].

Нитевидный лешательерит получен нами методом газотранспортных реакций. Под микроскопом волокнистая фаза представляет собой длинные образования круглого сечения толщиной до 10 мкм. Изредка встречаются нити с меньшим диаметром (до 1 мкм). Фаза полностью изотропна, коэффициент светопреломления 1,458, что соответствует кварцевому стеклу или лешательериту [29].

Кроме лешательерита, в небольшом количестве (около 3 %) обнаружены длинные иглы толщиной до 30 мкм с яркими пестрыми цветами интерференции. Погасание прямое, коэффициент светопреломления выше, чем 1,800, что позволяет определить эту фазу как трехокись молибдена  $MoO_3$ .

Химический анализ волокнистого агрегата приведен в табл. 11. Он согласуется с данными кристаллооптических исследований. Рентгенографические исследования показали, что волокнистая фаза рентгеноаморфна. Однако имеется некоторое упорядочение, аналогичное таковому в  $\alpha$ -кристобалите (табл. 12).

На дериватограммах волокнистой фазы, нагретой до  $1500^\circ C$ , обнаружен только один эндотермический эффект при температуре  $800^\circ C$ , который соответствует плавлению трехокиси молибдена. При нагревании до  $900^\circ C$  лешательерит не изменяется. На рентгенограмме (см. табл. 12) линия 4,03 становится интен-

ТАБЛИЦА 11  
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЛОКНИСТОГО АГРЕГАТА

Компонент	%	Компонент	%	Компонент	%	Компонент	%
$SiO_2$	92,90	MgO	0,57	F	1,50	CaO	0,19
$MoO_3$	4,70	П.п.п.	0,30	$Li_2O$	1,10	$Fe_2O_3$	0,02

ТАБЛИЦА 12

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ  
ЛЕШАТЕЛЬБЕРИТА, ПРОКАЛЕННЫХ ПРОБ  $\alpha$ -КРИСТОБАЛИТА И  $\alpha$ -КВАРЦА

Лешательерит		90°		1000°		1100°	
$I/I_0$	$d/n, \text{Å}$	$I/I_0$	$d/n, \text{Å}$	$I/I_0$	$d/n, \text{Å}$	$I/I_0$	$d/n, \text{Å}$
1	2	3	4	5	5	7	8
—	—	—	—	50	4,28	—	—
100	4,03	100	4,03	100	4,03	100	4,03
—	—	10	3,35	70	3,32	15	3,32
—	—	—	—	10	3,13	7	3,13
—	—	—	—	7	2,97	—	—
—	—	5	2,84	10	2,84	5	2,84
6	2,48	7	2,48	30	2,48	30	2,47
—	—	—	—	10	2,27	—	—
—	—	—	—	10	2,11	2	2,10
—	—	3	2,02	—	—	2	2,02
—	—	—	—	4	1,970	—	—
—	—	4	1,922	5	1,923	5	1,932
—	—	3	1,867	5	1,867	5	1,867
—	—	—	—	4	1,684	2	1,685
—	—	—	—	7	1,610	5	1,605
—	—	—	—	8	1,536	2	1,532

Продолжение табл. 12

Лешательерит		1500°		$\alpha$ -кристобалит		$\alpha$ -кварц	
$I/I_0$	$d/n, \text{Å}$	$I/I_0$	$d/n, \text{Å}$	$I/I_0$	$d/n, \text{Å}$	$I/I_0$	$d/n, \text{Å}$
1	2	9	10	11	12	13	14
—	—	—	—	—	—	35	4,26
100	4,03	100	4,03	100	4,05	—	—
—	—	—	—	—	—	100	3,343
—	—	35	3,13	11	3,135	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	40	2,84	13	2,841	—	—
6	2,48	60	2,47	20	2,465	12	2,458
—	—	5	2,35	—	—	12	2,282
—	—	15	2,11	5	2,118	9	2,128
—	—	12	2,01	3	2,019	—	—
—	—	—	—	—	—	6	1,980
—	—	20	1,922	5	1,929	—	—
—	—	20	1,863	7	1,870	—	—
—	—	10	1,688	3	1,690	—	—
—	—	17	1,603	5	1,612	—	—
—	—	10	1,526	3	1,533	—	—



Рис. 85. Электронная микрофотография волокнистого агрегата лешательерита.

Ув. 4000

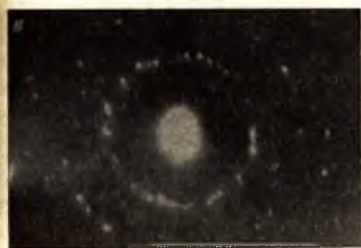


Рис. 86. Электронные микрофотографии нитей лешательерита, прокаленных при:

*a* — 1000° С, *б* — 1500° С. Ув. 30 000; *в* — дифракционные кольца  $\alpha$ -кристобалита

сивнее. Кроме того, появляются отражения, принадлежащие  $\alpha$ -кристобалиту и  $\alpha$ -кварцу. С повышением температуры до 1000—1500°С пики, относящиеся к  $\alpha$ -кварцу, сначала увеличиваются, а потом исчезают. Интенсивность же отражений  $\alpha$ -кристобалита постоянно возрастает.

Под микроскопом в нитях лешательерита, нагретых до 1000—1500°С, наблюдаются округлые зерна-вкрапленники диаметром до 2 мкм, расположенные строго по оси нити на расстоянии 6 мкм друг от друга. Коэффициент светопреломления их выше, чем у лешательерита, двупреломление очень низкое (около 0,003). Судя по данным рентгенофазового анализа, зерна-вкрапленники представляют собой  $\alpha$ -кристобалит.

Исходный и прокаленный образцы лешательерита были просмотрены под электронным микроскопом. На рис. 85 представлена микрофотография свежеполученного волокнистого

агрегата. Отчетливо видно, что поверхность нитей совершенно ровная. Иногда в поле зрения видны зародыши нитей, которые, по-видимому, являются капельками стекла, образовавшимися из газовой фазы. Если под электронный пучок попадают иглы триоксида молибдена, то они быстро плавятся и возгоняются. Дифракционных колец от нитей лешательерита получить не удалось, что свидетельствует об их аморфности.

Поверхность нитей волокнистой фазы, нагретой до  $1000^{\circ}\text{C}$  становится неровной, пилообразной (рис. 86, а). Это еще более усугубляется при температуре  $1500^{\circ}\text{C}$  (рис. 86, б). По данным микродифракционных исследований прокаленных образцов определено, что кольца на точечных электронограммах (рис. 86, в) соответствуют следующим межплоскостным расстояниям: 4,04; 2,46; 2,09; 1,204 Å. Весь набор дифракционных колец принадлежит  $\alpha$ -кристобалиту.

Таким образом, нити лешательерита сохраняют свои свойства до температуры  $1000^{\circ}\text{C}$ . При дальнейшем повышении температуры стекло раскристаллизовывается с образованием  $\alpha$ -кристобалита, что согласуется с литературными данными [18].

### **Аппаратура для выращивания монокристаллов вольфрамата магния из раствора в расплаве**

Монокристаллы вольфрамата магния являются одним из перспективных материалов для квантовых парамагнитных усилителей (КПУ) [168]. Вольфрамат магния является инконгруэнтно плавящимся соединением, поэтому для получения его кристаллов не нашли применения методы кристаллизации из чистых расплавов. Известно также [51], что экспериментальные исследования по выращиванию монокристаллов вольфрамата в гидротермальных условиях не привели к получению кристаллов технических размеров. Поэтому наиболее приемлемым методом получения монокристаллов  $\text{MgWO}_4$  является раствор-расплавный метод.

К началу наших исследований имелись публикации о выращивании кристаллов  $\text{MgWO}_4$  из раствора в расплаве [255, 64]. Авторы этих работ получали кристаллы небольших размеров (4—5 мм) методом охлаждения раствор-расплава при спонтанном зародышеобразовании. Анализ результатов этих исследований позволил выбрать в качестве растворителей для выращивания кристаллов  $\text{MgWO}_4$  расплавы вольфрамовых щелочных металлов, которые конгруэнтно растворяют вольфрамат магния, обладают малой вязкостью и летучестью. Из всех известных способов кристаллизации из растворов нами был выбран метод температурного перепада. Для этого метода характерно минимальное изменение условий роста во время всего цикла выращивания, что способствует получению крупных и совершенных кристаллов.

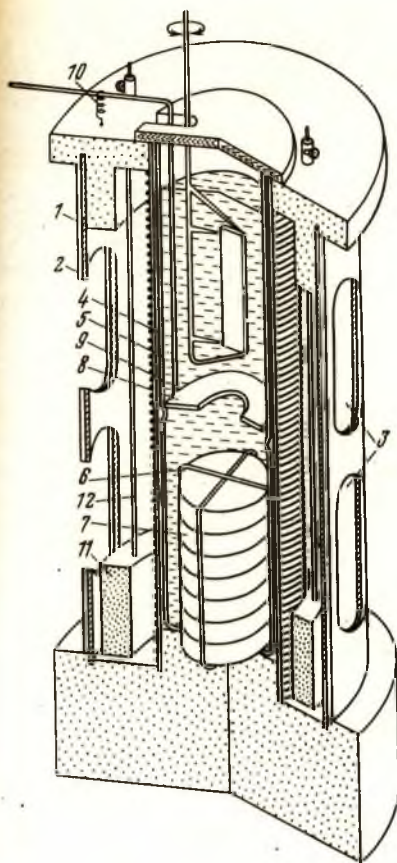


Рис. 87. Кристаллизационная установка:

1 — труба из жаропрочной стали; 2 — асбестовый картон; 3 — смотровые окна; 4 — труба из кварцевого стекла; 5 — стакан-кристаллизатор; 6 — оправа для шихты; 7 — шихта; 8 — диафрагма; 9 — держатель диафрагмы; 10 — пружина; 11 — передвижное теплоизоляционное кольцо; 12 — стальной стержень

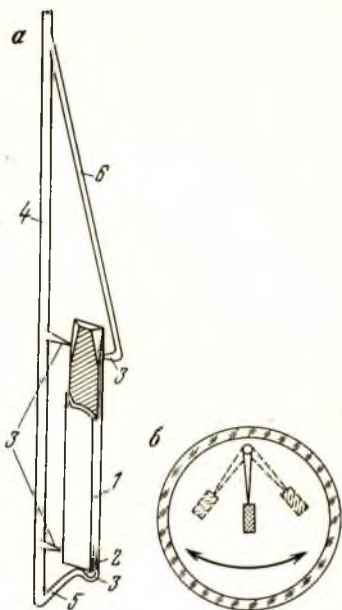


Рис. 88. Кристаллодержатель для выращивания кристаллов в динамическом режиме.

а — схема крепления затравки: 1 — затравка, 2 — канавка, 3 — конические штыри, 4 — стержень кристаллодержателя, 5 — нижний кронштейн, 6 — верхний кронштейн; б — схема движения затравки в кристаллизаторе

Экспериментальным путем было установлено, что при использовании в качестве растворителей расплавов вольфраматов щелочных металлов при температурах до  $750^{\circ}\text{C}$  можно проводить выращивание в сосудах из кварцевого стекла.

Схематический чертеж разработанной нами кристаллизационной установки изображен на рис. 87. Стакан-кристаллизатор из кварцевого стекла 5 вставляется в кварцевую трубу 4, на которую намотаны два (верхний и нижний) нихромовых нагревателя. Оба нагревателя в середине имеют общий вывод. Для уменьшения тепловых потерь установка снабжена кожухом, представляющим собой трубу 1 из жаропрочной стали

толщиной 0,8—1 мм, обернутую асбестовым картоном 2. Наблюдение за растущим кристаллом производится через окна 3, в которые вставлены пластины из стекла «пирекс». Расположение окон позволяет просматривать кристаллизатор на просвет в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Оптимальный градиент температуры в зоне растворения, обеспечивающий растворение шихты по всему объему камеры растворения, подбирается практически с помощью теплоизоляционного кольца 11, изготовленного из легковесного кирпича. С помощью стержней 12 кольцо 11 передвигается по высоте, увеличивая или уменьшая зону перегрева. Перегрев верхней части расплава в камере роста осуществляется за счет теплоизоляционного кольца, изготовленного также из легковесного кирпича. К диафрагме 8 из кварцевого стекла приваривается тонкий (1,5—2 мм) стеклянный кварцевый стержень 9, изогнутый Г-образно. С помощью этого стержня и пружины 10 диафрагма прижимается к кольцевому выступу стакана-кристаллизатора. Шихта  $MgWO_4$  в виде брикетов, приготовленных спеканием эквимолярной смеси  $MgO$  и  $WO_3$  в специальной оправе из кварцевого стекла, помещается на дно кристаллизатора.

Получение крупных и совершенных кристаллов из раствора в расплаве возможно только в динамических условиях, создаваемых, как правило, движением затравки. При неподвижной затравке происходит скелетное нарастание и захват маточного раствора. Все известные способы движения затравки не обеспечивают в наших условиях однородный рост.

Для выращивания кристаллов  $MgWO_4$  разработан новый способ движения затравки, при котором кристалл, находящийся в центре кристаллизатора, совершает вращательные колебания вокруг вертикальной оси, проходящей вблизи стенки сосуда (рис. 88, б). Амплитуда вращения составляет 70—80°C, частота 100—120 колебаний в минуту. Оптимальные параметры движения подобраны опытным путем. При увеличении периода колебаний в растущем кристалле появляются включения растворителя. При большей частоте колебания довольно часто происходит обламывание стеклянных кварцевых усиков, закрепляющих затравку, и кристалл срывается с кристаллодержателя.

Необходимость движения кристалла во время роста требует создания специального кристаллоносца для его надежного закрепления в вертикальном положении. Конструкция кристаллоносца должна удовлетворять ряду требований. Крепление затравки должно быть жестким, исключаяющим при движении ее перемещение относительно кристаллоносца, причем это условие должно выполняться и при растворении затравки в начале цикла. Необходимо также учитывать увеличение размеров затравки из-за термического расширения при ее нагреве от комнатной температуры до температуры раствора в кристаллизаторе.

С учетом этих требований была разработана конструкция стеклянного кварцевого кристаллоносца, устройство которого видно на рис. 88, а. На концах затравки 1 со стороны граней (100) запиливаются четыре канавки, в которые входят острые конические штыри 3, приваренные к стержню 4. Внизу затравка опирается на кронштейн 5. Верхний кронштейн 6 является пружинящим и при монтаже затравки с некоторым усилием прижимает ее к штырю 3. Этим достигается жесткое закрепление затравки, даже если она частично растворяется при вводе установки в режим. В то же время не создается препятствия для удлинения затравки при ее нагреве.

По разработанному способу в кристаллизаторах с объемом раствора 800 мл получены кристаллы  $MgWO_4$  размером  $10 \times 12 \times 120$  мм (по осям *axbxc*), из которых вырезаются однородные блоки размером  $10 \times 4 \times 120$  мм. Высокая степень однородности и отсутствие механических напряжений в кристаллах  $MgWO_4$ , выращенных из раствора в расплаве методом температурного перепада, позволяют изготавливать из них пластины размером  $4 \times 0,5 \times 115$  мм с высокой степенью плоскопараллельности, которые выдерживают как механические нагрузки, так и резкий перепад температуры от комнатной до температуры жидкого гелия. Монокристалльные пластины вольфрамата магния использованы в качестве пассивного элемента в КПУ бегущей волны вместо лейкосапфира, что позволило значительно (в 3—4 раза) повысить эффективность работы лазера.

### Установка для измерения модуля упругости слоистых материалов в диапазоне температур до $1000^\circ C$

В основу установки (рис. 89) положен метод упругой деформации образца, помещенного на двух опорах [146]. Установка собрана на базе аналитических весов АДВ-200 I, где на одном плече коромысла на тонкой нихромовой нити подвешена обойма 2 с шарнирно закрепленной призмой 3. Вес обоймы с призмой должен быть не менее максимальной нагрузки, прикладываемой к образцу 4. Центр тяжести обоймы с призмой находится ниже ребра призмы. На другом плече коромысла помещен уравнивающий балластный груз 5. Образец устанавливается на основание с опорами 6, находящееся в разъемной электрической печи сопротивления 7 на стойке из теплоизоляционного материала 8, связанной с винтом вертикального перемещения 9. Два штифта призмы и откидные направляющие пазы 10 основания обеспечивают центровку призмы. Нагрузку на образец задают уменьшением балластного груза.

Измерение угла изгиба образца производится по шкале 11 оптической системы, состоящей из осветителя 12 со штрихом,

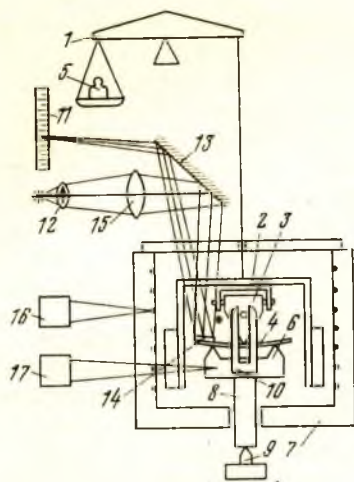


Рис. 89. Установка для измерения модуля упругости.

1 — весы АДВ-200; 2 — обойма; 3 — призма; 4 — образец; 5 — груз; 6 — основание с опорами; 7 — электрическая печь; 8 — стойка; 9 — винт перемещения; 10 — откидной паз; 11 — шкала; 12 — осветитель; 13 — зеркало; 14 — платиновое зеркальце; 15 — объектив; 16 — потенциометр ПСР-1; 17 — потенциометр ПП-63

отклоняющегося зеркала 13, платинового зеркальца 14, помещенного на выступающий за опору конец образца, и длиннофокусного объектива 15.

Температуру в печи регулируют электронным потенциометром ПСР-1 16 и замеряют с помощью хромель-алюмелевой термопары потенциометром ПП-63 17. Точность измерения на установке составляет  $\pm 5\%$  при чувствительности  $\pm 1\%$ . Вычисление модуля упругости производят по формуле

$$E = 1,5 \frac{l^2 S}{bh^3} \frac{\Delta P}{\Delta m},$$

где  $l$  — расстояние между опорами ( $3 \cdot 10^{-2}$  м)\*;  $S$  — расстояние от образца до шкалы (2 м);  $b$  — ширина образца ( $10^{-2}$  м);  $h$  — толщина образца ( $10^{-4}$  м);  $\Delta P$  — изменение нагрузки (0,5 Н);  $\Delta m$  — изменение отсчета по шкале (0,2 м).

В табл. 13 приведены результаты измерения модуля упругости искусственной слюды СИ-1 (фторфлогопит) по сравнению с природной слюдой.

ТАБЛИЦА 13  
МОДУЛЬ УПРУГОСТИ СЛЮД ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Слюда	Значения модуля $E$ , ТПа			
	20—100 °С	300—400 °С	500—600 °С	900—1000 °С
Искусственная слюда (фторфлогопит)	0,170	0,189	0,190	0,179
Природная слюда (мусковит)	0,150	0,150	0,148	—

\* Здесь и далее в скобках даны ориентировочные значения величин установки.

## Глава III СИНТЕЗ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

---

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТВЕРДОФАЗНОЙ КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Во ВНИИСИМС разработана и успешно применяется методика измерения температуры с помощью термопар в аппарате «наковальня с лункой» с объемом рабочего пространства 2,5—85,0 см<sup>3</sup> в интервале до 1600° С и давления до 5,0 ГПа. Камера этого типа характеризуется значительными деформациями материала контейнера при сжатии и близким к единице соотношением его высоты и диаметра в нагруженном состоянии. При деформации контейнера вместе с течением его материала в термоэлектродах возникают высокие механические напряжения. Геометрия камеры и способы нагрева рабочего пространства определяют значительную неравномерность поля температур в нем и, как следствие, интенсивные тепловые потоки по электропроводам датчиков. Эти факторы, а также наличие высокого давления и возрастание химической активности при высоких  $P$ ,  $T$ -параметрах материалов, используемых для изготовления нагревателя и защиты термопар, обуславливают особенности методики и влияют на точность измерений температуры в камере.

В указанном интервале температур применялись хромель-алюмелевая (ХА) для измерений в диапазоне до 1300° С и платина-платинородиевая (ПП-I) для температур до 1600° С термопары с диаметром электродов не более 0,5 мм. Измерительная цепь содержала переключатели для коммутации термопар и регистрирующих приборов (ПП-63, ПДС-021, ЭПП-09) индуктивно-емкостные симметричные фильтры для устранения наводок от цепи нагрева. Термопары имели общий спай, термостатированный при 0° С.

Согласно данным А. Н. Гордова и др. [152], допускаемая погрешность градуировки ( $\sigma_r$ ) термопары ХА в интервале 300—1300° С составляла  $\pm(4-9)^\circ\text{C}$ , а термопары ПП-I в интервале 300—1600° С  $\pm(1-3,5)^\circ\text{C}$ . Максимальная инструментальная погрешность ( $\sigma_u$ ), вносимая при измерении термо-э. д. с. прибором ПП-63, не превышала для термопары ХА  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , для ПП-I  $\pm 2^\circ\text{C}$ ; при автоматической регистрации составляла соответственно  $\pm 1$  и  $\pm 4^\circ\text{C}$ .

Одной из основных задач при измерении температуры в камере «наковальня с лункой» является обеспечение целостности электропроводов термопар. В связи с этим изучалось распре-

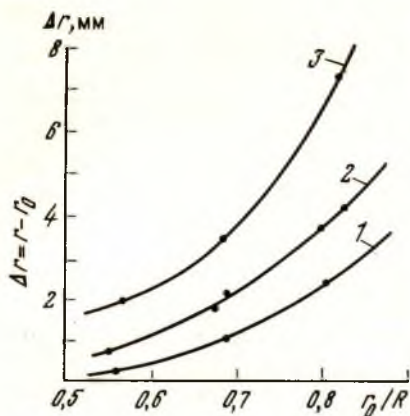


Рис. 90. Зависимость смещения материала контейнера по длине электроввода в камере с рабочим объемом: 1—2,5 см<sup>3</sup>; 2—11,5 см<sup>3</sup>; 3—85,0 см<sup>3</sup>

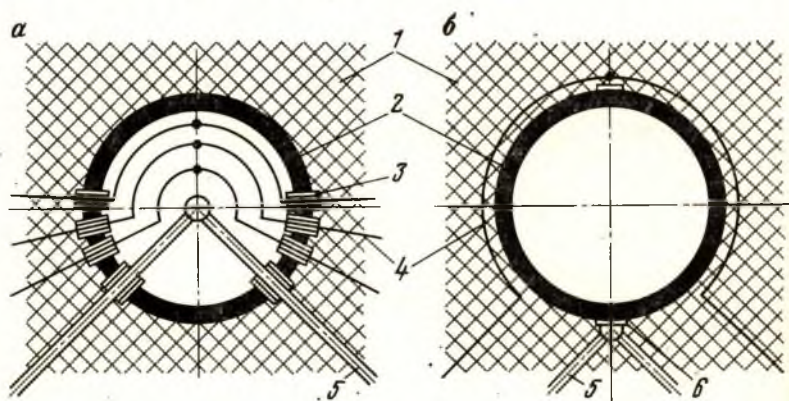


Рис. 91. Монтаж термопар в камере высокого давления для оценки ошибки при измерении температуры:

*a* — в реакционном пространстве; *b* — на нагревателе: 1—контейнер (литографский камень); 2—нагреватель (графит АРВ); 3—изоляция вводов термопар (керамика  $Al_2O_3$ ); 4—контрольные термопары; 5—исследуемая термопара; 6—дополнительный контакт

деление при сжатии течения материала контейнера по длине термоэлектродов. На рис. 90 представлена зависимость смещения сжимаемого материала  $\Delta r = r - r_0$  от относительного радиуса  $r_0/R$ , где  $r_0$  и  $r$  — расстояние выделенного слоя от оси камеры до и после сжатия,  $R$  — радиус лунки в наковальне. На электровводы воздействуют как сдвиговые деформации, так и растяжения, причем последние растут с увеличением рабочего объема камеры и особенно велики в периферийной зоне и зоне уплотняющего заусенца. В этих областях механические напряжения в термоэлектродов максимальны, что часто приводит к их разрушению. Полученные результаты позволили с целью обеспечения целостности термопар оптимизировать с учетом объема камеры, диаметра электровводов и пластичности сжимаемого

материала геометрию контейнера, конфигурацию и размеры каналов для ввода датчиков, что значительно снизило число их обрывов и обеспечило возможность использовать электроды меньшего диаметра.

Значительная неравномерность теплового поля в камере «наковальня с лункой», оцененная В. П. Бутузовым, Б. И. Заднепровским и В. А. Лаптевым [24], обуславливает интенсивные тепловые потоки по электродам введенной термопары, искажающие поле в области измерения.

Оценка ошибок, связанных с тепловыми потоками по электродам, проводилась при давлении 3,7—4,0 ГПа для ХА и ПП-1 термопар, расположенных в реакционном пространстве и на нагревателе камеры с рабочим объемом 11,5 см<sup>3</sup>. Кроме исследуемых термодатчиков в камере монтировались контрольные термопары ХА-0,2, малая теплопроводность которых и ввод по ходу изотермы обеспечивали незначительное искажение ими теплового поля. Погрешность оценивалась как

$$\Delta T = T_0 - T_{\text{изм}},$$

где  $T_{\text{изм}}$  — измеренная температура;  $T_0$  — неискаженная температура, определяемая в первом случае (рис. 91, а) по радиальному распределению температуры, экстраполируемому по отсчетам контрольных датчиков в точку расположения спая термопары 5, во втором (рис. 91, б) — непосредственно по сигналу контрольного датчика.

На рис. 92, а, б представлены поправки  $\Delta T$  в функции  $T_{\text{изм}}$  при измерении температуры в центре реакционного пространства диаметром 10 и 15 мм. Так как тепловые потоки по электродам направлены к спая датчика, то поправки к  $T_{\text{изм}}$  отрицательны. По абсолютной величине значения  $\Delta T$  возрастают с увеличением диаметра электродов, их удельной теплопроводности и уменьшением диаметра реакционного объема.

Зависимость  $\Delta T$  от  $T_{\text{изм}}$  при измерении температуры нагревателя приведена на рис 93. В этом случае поправки положительны, что обусловлено направлением тепловых потоков по электродам от спая датчика. Зависимости поправок от  $T_{\text{изм}}$  линейны, их значения составляют от 20 (для термопары ХА-0,2) до 50%  $T_{\text{изм}}$  (для ПП-1). При скручивании электродов в спираль для увеличения их стойкости [102] ошибка измерений существенно возрастает, для датчика ХА-0,2 это увеличение составило 70%. Относительная погрешность определения поправок ( $\sigma_m/\Delta T \cdot 100\%$ ) в интервале температур до 1200°C не превышала 5% для первого и 2% для второго варианта ввода термопар ( $\sigma_m$  — абсолютная ошибка оценки поправки).

При экспериментах в камере рабочим объемом 2,5 см<sup>3</sup> поправки на теплоотвод определялись согласно данным А. П. Ряпосова и др. [121]. В камере объемом 85,0 см<sup>3</sup> размеры реакционного пространства позволяют располагать достаточно

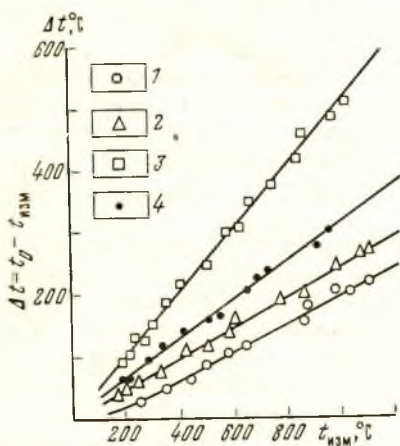
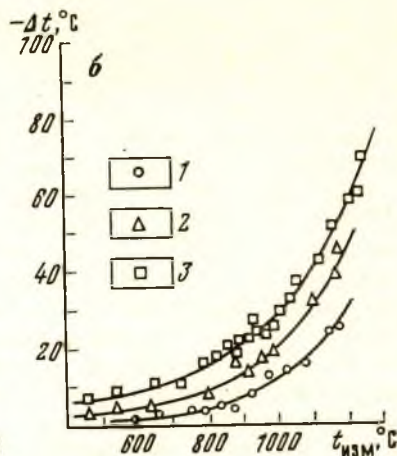
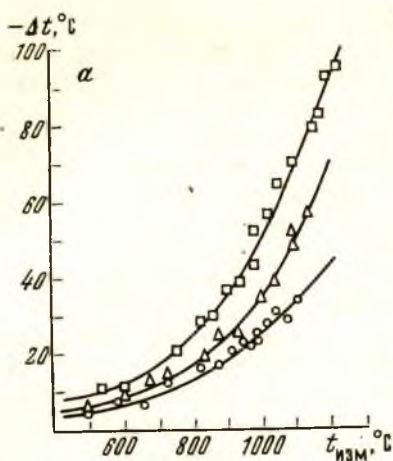


Рис. 92. Поправки к отсчетам термопар при изменении температуры в реакционном пространстве:

*a* — диаметром 10 мм, *b* — 15 мм: 1 — для 3 — ПП-1 0,5 мм; 4 — для датчика ХА 0,2 с электродами, скрученными в спираль

Рис. 93. Поправки к отсчетам термопар при измерении температуры нагревателя:

1 — для датчика ХА 0,2 мм; 2 — ХА 0,5 мм; 3 — для датчика ХА 0,2 с электродами, скрученными в спираль; 4 — ПП-1 0,5 мм

протяженный участок электродов термопары (порядка 50 диаметров электрода) по ходу изотерм теплового поля, поэтому оценки поправок не требуются.

Влияние давления на термо-э.д.с. термопар в интервале до 5,0 ГПа учитывалось согласно данным Дж. Геттинга и Г. Кеннеди [198]. Стабильность работы термопар в камере высокого давления во времени является одним из важнейших условий их применения. Исследованиями в аппаратуре «цилиндр — поршень» показано [210], что основной причиной нестабильности градуировки термопар является их загрязнение примесями, диффундирующими в зоне градиента температуры из окружающей среды и защитных оболочек. В камере «наковальня с лункой» изучение воздействия на термо-э.д.с. датчиков графита, битума, слюды (фторфлогопит) и материала  $Al_2O_3+$

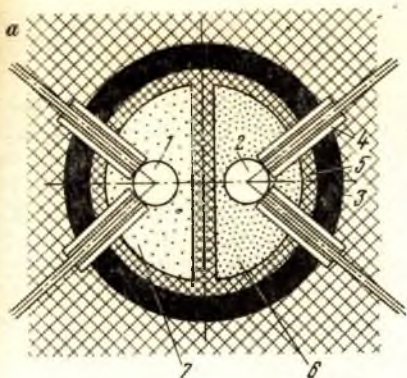
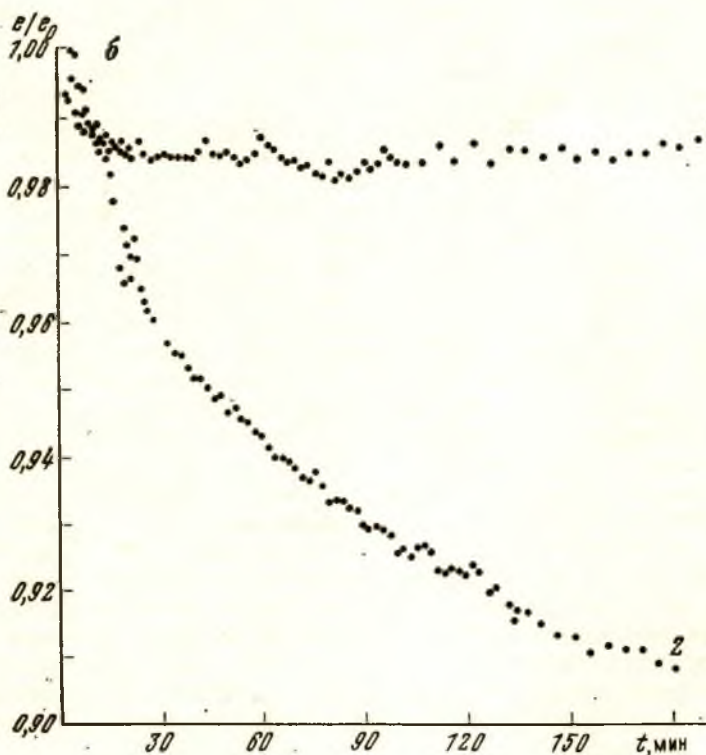


Рис. 94. Монтаж термопар в камере высокого давления и изучение их дрейфа.

*a* — монтаж термопар: 1 — эталонный датчик, 2 — исследуемая термопара, 3 — нагреватель, 4 — изоляция вводов термопар, 5 — защита реакционного объема, 6 — среда, влияние которой изучалось, 7 — инертная среда; *б* — дрейф термопар ХА (2) и ПП-1 (1) в контакте с графитом ( $t=1000^{\circ}\text{C}$ ,  $P=37\text{ МПа}$ )



+ жидкое стекло проводилось нами при давлении 3,7—4,0 ГПа и температуре 1000—1200°C в зоне термоградиентов порядка 35 град/мм.

В реакционном объеме в идентичном положении монтировались две однотипные термопары (рис. 94, *a*). Спай эталонного

датчика помещался в инертной среде (порошок  $Al_2O_3$  марки ХЧ), вторая термопара располагалась в материале, влияние которого изучалось.

Максимальный дрейф был отмечен для термопары ХА на контакте с графитом, термо-э. д. с. которой ( $e$ ) по отношению к отсчетам эталонного датчика ( $e_0$ ) изменялась за 180 мин на 9%, для ПП-1 нестабильность не превысила 1,5% (рис. 94, б). В среде битума при температуре  $1200^\circ C$  дрейф термопары ХА в течение первых 30 мин составил 3,5%, затем сигнал датчика стабилизировался, дрейф ПП-1 был менее 1,2% в течение 180 мин. Нестабильность термопары ХА в углеродсодержащей среде объясняется интенсивным науглероживанием, которому она подвержена. Для ПП-1 науглероживания меньше и значительно меньше обусловленный им дрейф [131].

В контакте с фторфлогопитом и материалом  $Al_2O_3$  плюс жидкое стекло датчика ХА, в пределах ошибки измерений, при  $1000^\circ C$  стабилен в течение не менее 360 мин. Для термопары ПП-1 при тех же условиях отмечался постоянный дрейф с интенсивностью в среднем 0,4 град/мин, что, по-видимому, связано в первом случае с загрязнением датчика некоторыми примесями (особенно железа), присутствующими в слюде, во втором — с образованием силицида платины [131].

Оценка дрейфа термодатчиков показала, что стабильность термопары ХА достаточно эффективно обеспечивается с помощью покрытия составом  $Al_2O_3$  + жидкое стекло или, при температуре не более  $1000^\circ C$ , экранированием пластинками фторфлогопита. В контакте с графитовым нагревателем небольшой дрейф датчиков ПП-1 может быть оценен и введен как поправка. При длительных экспериментах и температурах выше  $1200^\circ C$  наилучшие результаты давала защита термопар с помощью стандартных керамических чехлов и экранов на основе окислов  $BeO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ .

В целом результаты оценки степени воздействия основных факторов на датчики ХА и ПП-1 позволили разработать методы ввода термопар и способы защиты датчиков от воздействия химически активных материалов. При этом определены методические погрешности измерения, связанные с теплопроводностью термоэлектродов, и оценен дрейф датчиков. Количественно оцененные систематические составляющие погрешностей вводились как поправки к отсчетам датчиков. Случайная составляющая определялась как сумма отдельных погрешностей

$$\sigma = \sigma_r + \sigma_u + \sigma_m + \sigma_0,$$

где  $\sigma_d$  — погрешность оценки вклада давления [198].

Таким образом, разработанная и опробованная методика измерения температуры и оценки погрешности ее измерения в камере ВД типа «наковальня с лункой» с объемом от 2,5 до 85,0 см<sup>3</sup> обеспечивает возможность контроля теплового режи-

ма в течение времени не менее 6 ч с максимальной абсолютной ошибкой  $\pm (9 \div 30)^\circ\text{C}$  в интервале температур  $300 \div 1600^\circ\text{C}$ .

### К механизму образования алмаза в системе металл — углерод

Наиболее важные практические результаты при кристаллизации алмаза достигнуты в системе металл — графит, но тем не менее механизм образования и роста алмаза в этих условиях еще далеко не ясен. В процессе работы были обобщены ранее полученные экспериментальные результаты [15] и на их основе проводятся расчеты с целью получения дополнительных данных о роли металла в процессе синтеза.

Термодинамический расчет работы образования зародыша алмазной фазы и энергии активации процесса его образования разработан Р. Г. Архиповым, Т. Д. Варфоломеевой и С. В. Поповой:

$$\Delta E \simeq \Delta\mu_{\rho}A^3 + \sigma_{\text{та}}A^2;$$

$$U \simeq \sigma_{\text{та}}/(\rho \Delta\mu)^2, \quad (\text{III.1})$$

где  $A$  — характерный размер кристалла;  $\Delta\mu$  — термодинамический потенциал;  $\rho$  — плотность алмаза;  $\delta_{\text{та}}$  — средняя поверхностная энергия границы раздела алмаз — жидкий металл. Расчеты показали, что в случае гомогенного зарождения и при превышении давления ( $\Delta p$ ) относительно равновесного около 0,1 ГПа значение  $U$  имеет величину порядка  $10^{-8}$  эрг. Из этих данных следует ничтожно малая вероятность флуктуативного зарождения алмаза, что противоречит экспериментальным результатам. Указанное противоречие можно устранить, используя данные, приведенные в работе Р. Г. Архипова, Т. Д. Варфоломеевой и С. В. Поповой [8], о том, что эффективная поверхностная энергия на границе алмаз — металл должна иметь значение, по крайней мере, на порядок меньше, чем на границе алмаз — вакуум (в расчетах использовалась величина  $10^3$  эрг/см<sup>2</sup>).

В связи с этим была поставлена задача по расчету работы образования зародыша на основании ранее полученных экспериментальных данных для системы Ni — Mn — графит и последующей оценке величины поверхностной энергии на границе алмаз — металл. Исходными данными были зависимости числа центров кристаллизации (рис. 95) от температуры при различных пересыщениях. Используем уравнение Аррениуса

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где  $n$  — число центров кристаллизации;  $\Delta E$  — работа образования критического зародыша;  $n_0$  — коэффициент, слабо зависящий от  $\Delta E$ ;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура.

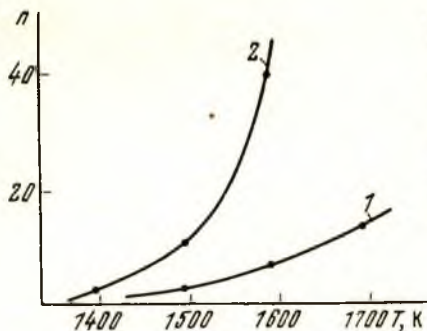


Рис. 95. Зависимость числа центров кристаллизации ( $n$ ) от температуры при различных  $\Delta p = p - p_E$ , где  $p_E$  — давление, отвечающее линии равновесия графит—алмаз:  $\Delta p = 2$  МПа (1);  $\Delta p = 5$  МПа (2)

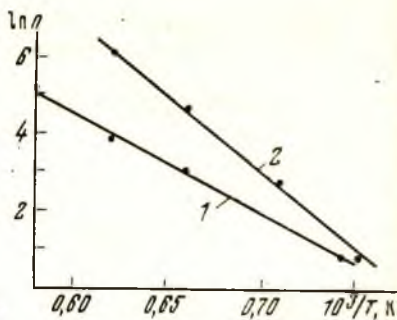


Рис. 96. Зависимость логарифма числа центров кристаллизации от обратной температуры: для  $\Delta p = 2$  МПа (1);  $\Delta p = 5$  МПа (2)

Таким образом, получаем зависимости логарифма числа центров кристаллизации от обратной температуры (рис. 96); по углу наклона этой кривой оценивается энергия активации, величина которой в нашем случае составляла порядка  $10^{-12}$  эрг. Из уравнения (III.1) можно определить, что полученному результату отвечает значение поверхностной энергии около  $10^2$  эрг/см<sup>2</sup>, т. е. на порядок меньше, чем на границе алмаз-вакуум.

Однако следует иметь в виду, что данные расчета справедливы лишь для однокомпонентной системы [65], поскольку при оценке пересыщения использовалась линия равновесия графит-алмаз. Присутствие металла, растворяющего углерод, позволяет учесть разность химических потенциалов углерода в растворе, насыщенном по отношению к алмазу и графиту, и соотношения их растворимости. Очевидно, абсолютные значения этих величин, а значит, и характеристики процесса синтеза будут существенно зависеть от природы используемого металла. Таким образом, свойства металла, определяя величину поверхностной энергии границы алмаз-металл, влияют на значение работы образования критического зародыша (энергию активации), чем и осуществляется воздействие на процесс синтеза, называемое в литературе каталитическим и заключающееся, например, в изменении пороговых значений  $P$ ,  $T$  параметров спонтанной кристаллизации в присутствии различных металлов. В то же время кинетика образования и роста алмаза в системе металл — графит удовлетворительно описывается с позиции теории растворов. В частности, зависимость числа центров кристаллизации носит экспоненциальный характер [15], а перенос углерода

и в целом кинетика роста кристаллов лимитируется [25] диффузионными процессами.

В работе Л. Е. Штеренберга [65] приводится также аналитическая зависимость порогового давления при спонтанной кристаллизации от отношения растворимости графита и алмаза

$$P_{\text{пор}} = - \left[ \Delta\mu^0_{a-\text{гр}} + RT \ln \frac{N_a}{N_{\text{гр}}} \right] / \Delta V_{a-\text{гр}};$$

учитывая, что

$$P_{\text{равн}} = \Delta\mu^0_{a-\text{гр}} / \Delta V_{a-\text{гр}},$$

можно получить

$$N_{\text{гр}} = N_a / \exp \left[ \frac{(P_{\text{пор}} - P_{\text{равн}}) \Delta V}{RT} \right], \quad (\text{III.2})$$

где  $N_{\text{гр}}$  — растворимость графита;  $N_a$  — растворимость алмаза;  $\Delta V$  — разность молярных объемов алмаза и графита;  $\Delta\mu^0$  — разность химических потенциалов углерода в алмазе и графите в стандартном состоянии (в твердых фазах однокомпонентной системы);  $P_{\text{равн}}$  — давление, отвечающее линии равновесия графит-алмаз.

Зависимость (III.2) можно использовать для иллюстрации влияния состава системы металл — углерод на процесс кристаллизации алмаза.

Полученные нами экспериментальные данные по влиянию добавок Sb к основной металлической системе Ni—Mn на величину порогового давления (рис. 98) и растворимость алмаза (рис. 97) позволяют, используя соотношение (III.2), оценить как изменение абсолютного пересыщения  $\Delta N = N_{\text{гр}} - N_a$ , так и степень вклада поверхностной энергии в работу образования критического зародыша и энергию активации. На рис. 99 показано изменение  $\Delta N$  и  $\Delta\mu = RT \ln N_{\text{гр}} / N_a$  от концентрации сурьмы. Характер кривой 1 рис. 99 указывает на то, что в системе, содержащей до 30% Sb, спонтанное алмазообразование обеспечивается при пересыщениях, близких к пересыщению для чистой системы Ni—Mn, т. е. влияние Sb незначительно. Этот эффект можно объяснить асимметричными отклонениями от законов совершенных растворов рассматриваемой системы. При увеличении содержания Sb пересыщение, необходимое для алмазообразования, значительно возрастает. Допуская, что этот рост происходит линейно, можно оценить необходимое для спонтанной кристаллизации алмаза пересыщение в чистой Sb, которое составляет около 2%. Увеличение необходимого пересыщения, очевидно, связано с возрастанием поверхностной энергии границы алмаз — металл (рис. 100), которая вычислялась по уравнению (III.1) с учетом кривой 2 (см. рис. 99) и при условии постоянства энергии активации процесса.

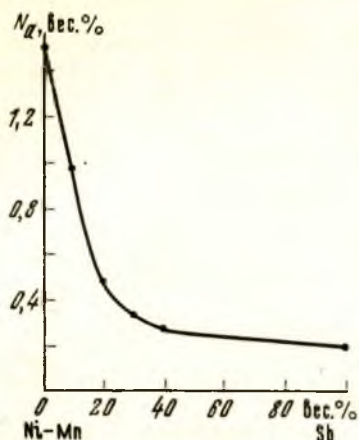


Рис. 97. Зависимость растворимости алмаза в системе Ni—Mn—Sb от содержания в ней Sb

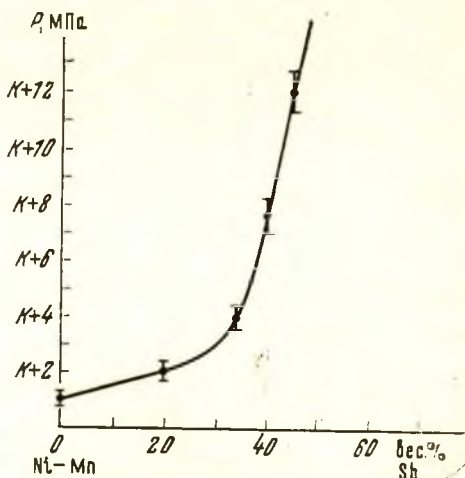


Рис. 98. Зависимость порогового давления от содержания Sb при  $t=1100^\circ\text{C}$  в процессе образования спонтанных кристаллов алмаза из графита в системе Ni—Mn—Sb

Полученные результаты, а также известные данные по растворимости графита в чистой Sb в интервале температуры от плавления до кипения [164] показывают, что получить необходимое для образования алмаза пересыщение в чистой Sb мето-

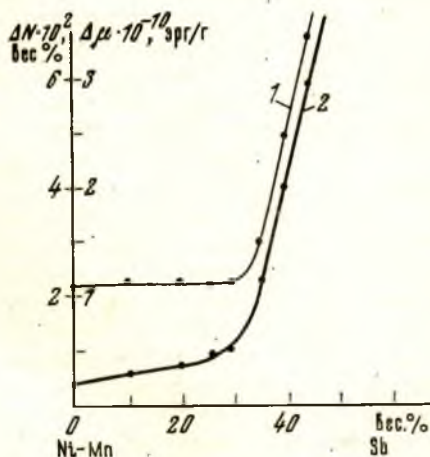


Рис. 99. Зависимость абсолютного пересыщения в системе Ni—Mn—Sb от содержания Sb:

$$\text{в } \Delta N = N_{\text{гп}} - N_a \quad (1) \text{ и в } \Delta \mu = RT \ln \frac{N_{\text{гп}}}{N_a} \quad (2)$$

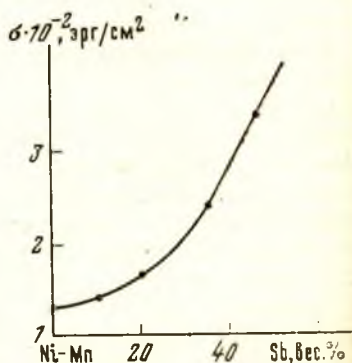


Рис. 100. Зависимость поверхностной энергии алмаз—расплав, насыщенный углеродом, от содержания Sb в системе Ni—Mn—Sb

дом температурного перепада принципиально невозможно. Это подтверждено прямыми экспериментами с системой Sb — графит при  $P$ ,  $T$ , отвечающих области устойчивости алмаза и перепада температуры около  $400^\circ$ , в которых образование алмаза не наблюдалось, а алмазные затравки слабо растворялись.

Важно отметить, что поведение легирующих алмаз примесей, например N, В и т. д., в среде кристаллизации и углерода подчиняется общим закономерностям [31], в том числе и описанным выше с учетом взаимного влияния всех компонентов на их растворимость в расплаве металла.

### **Некоторые закономерности кристаллизации алмаза при использовании различных графитов**

При изучении синтеза алмаза основное внимание на всех этапах уделяется роли металла катализатора-растворителя, присутствие которого приводит к изменению термодинамических и кинетических условий процесса кристаллизации. Вместе с тем, изучение разнообразных видов углерода с различной способностью графитироваться показало, что синтез алмаза в условиях каталитического преобразования системы существенно зависит от природы исходного углеродистого вещества, состояния химических связей и химического сродства [56, 169]. Однако до настоящего времени, несмотря на многолетний опыт по синтезу кристаллов алмаза, нет четких рекомендаций относительно использования углеродистых материалов применительно к конкретным технологическим процессам.

Данный раздел посвящен определению некоторых характерных черт кристаллизации синтетических алмазов на основе графитов с широким диапазоном физико-химических свойств.

Для синтеза алмаза в режимах длительностью 1,5—3,0 мин применялись графиты с начальной плотностью от 1,4 до 2,2 г/см<sup>3</sup>, разной степенью совершенства структуры, электрофизических и механических свойств. Компоненты шихты смешивались в соотношении 30% графита и 70% металла (Ni : Mn = 1 : 1) и загружались в реакционный объем.

Неидентичность свойств графитовых материалов проявляется, прежде всего, при изучении кинетики процесса превращения графита в алмаз. В частности, при сравнении кривых зависимости электрического сопротивления реакционного объема от длительности процесса синтеза (рис. 101) видно, что графиты с повышенной плотностью имеют меньший индукционный период, чем менее плотные, несовершенные по своей структуре.

Причину наблюдаемых различий в скорости превращения следует искать в особенностях состава и структуры изученных образцов. В качестве кристаллохимического критерия, оценивающего способность графита превращаться в алмаз, может

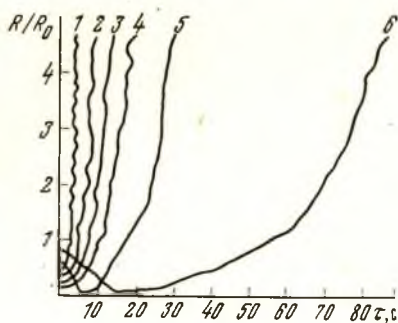


Рис. 101. Зависимость изменения относительного электросопротивления реакционного объема ( $R/R_0$ ) от длительности процесса синтеза ( $\tau$ , с) из графиков с начальной плотностью (в  $\text{г/см}^3$ ):

1—2,18; 2—2,05; 3—1,90; 4—1,72; 5—1,56; 6—1,44

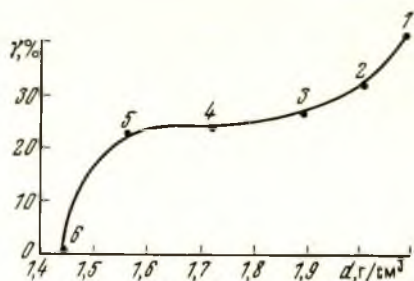


Рис. 102. Зависимость степени превращения графитов в алмаз ( $\gamma$ , %) от плотности графитов (в  $\text{г/см}^3$ ):

1—2,18; 2—2,05; 3—1,90; 4—1,72; 5—1,56; 6—1,44

служить плотность углеродистых материалов, которая характеризует совокупность их физико-химических свойств.

При использовании для синтеза графитов с различной начальной плотностью была выявлена зависимость степени превращения их в алмаз от плотности (рис. 102). Характер зависимости — нелинейный, что отражает сложность происходящих при синтезе алмаза превращений.

Значительное снижение степени превращения в алмаз при использовании в качестве источника углерода графитов с плотностью менее  $1,6 \text{ г/см}^3$  связано, по-видимому, с их качественной структурой, что приводит к существенному увеличению индукционного периода (см. рис. 101) и времени эффективного зарождения кристаллов. Наибольшая степень превращения в алмаз имеет место при использовании графитов с плотностью более  $2,18 \text{ г/см}^3$ . Подобные углеродные материалы получают принципиально иным методом по сравнению с классическим способом графитирования, что, в свою очередь, придает этим графитам свойства квазимонокристаллов. Высокая степень совершенства структуры, анизотропия свойств, упругость, чистота и др. — все эти качества обуславливают наибольшую степень превращения подобных графитов в алмаз.

Полученные данные (см. рис. 102) показывают, что начальную плотность графитовых материалов можно использовать как аддитивную характеристику для априорной оценки кинетических показателей процесса синтеза алмазов и его конечных результатов в различных технологических условиях.

В ходе экспериментального изучения поведения графитов различных марок (и свойств) при синтезе алмазов были наме-

чены пути интенсификации этого процесса. Известно, что механическое диспергирование графитов влияет на многие их свойства, и в частности, чем больше степень дисперсности, тем углеродная система более неравновесна. Эффект диспергирования проявляется при испытании высокоплотных графитов с повышенным совершенством структуры, таких, как пирографит, В-1, В-2 и др.

Синтез алмаза из диспергированных до определенного размера частиц графитов показал (рис. 103), что интенсивность процесса спонтанной кристаллизации максимальна при использовании высокоплотных графитов. Отмечается также сужение диапазона фракций образующихся кристаллов и сдвиг фракций с наибольшим выходом в сторону более крупных алмазов при увеличении плотности исходного графита при прочих равных условиях.

Выявленные закономерности дают возможность научно обосновать выбор углеродистого материала для синтеза, имеют важное прикладное значение и реализованы в опытно-промышленных условиях.

### Особенности внутренней морфологии синтетических алмазов

При исследовании монокристаллов алмаза, синтез которых был осуществлен при использовании графитов с малой начальной плотностью, были выявлены типоморфные особенности, проявившиеся в некоторых физико-морфологических чертах [125].

В настоящей работе показаны особенности внутренней морфологии алмазов, полученных из графитовых материалов, отличающихся от плотных графитов элементарным составом, совершенством структуры, плотностью, пористостью и др. (табл. 14).

Все экспериментальные работы проводились по единой методике при неизменном составе металлов-катализаторов,

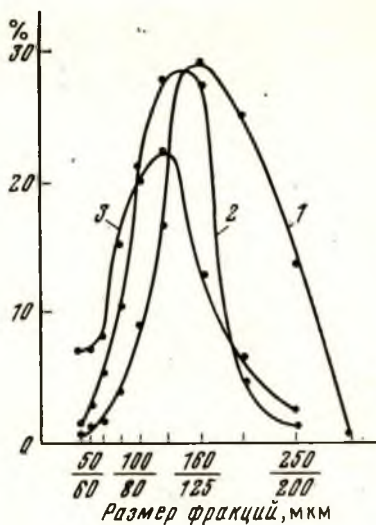


Рис. 103. Распределение выхода кристаллов алмаза (в %) по фракциям для графитов с различной плотностью (в г/см<sup>3</sup>) и одинаковой степенью диспергирования: 1—1.18; 2—1.90; 3—1.72

ТАБЛИЦА 14

## ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ГРАФИТОВ

Материал	Элементарный состав материала, %					Плотность $d_{\text{ист}}'$ г/см <sup>3</sup>
	C	H	S	O+N	A <sub>золин</sub>	
Пористый графит (пор. 29,5 %)	99,08	0,036	0,082	0,384	0,31	2,05
Плотный графит (пор. 12 %)	99,75	0,018	0,025	0,19	0,008	2,20

постоянном давлении и температуре. При этих условиях роль исходной углеродной среды выявлялась наиболее отчетливо.

Изучение внутреннего строения кристаллов алмаза, полученных при использовании в качестве источника углерода пористого графита, выявило ряд морфологических особенностей, не характерных для алмазов, синтезированных в присутствии плотного графита.

В частности, установлено распространение вершинных, реберных и гранных форм роста, которые проявляются в образованиях «каркасов», «фантомов» октаэдрических и кубооктаэдрических очертаний (рис. 104, а, б, в). Темные, диффузные зональные полосы, соединяясь друг с другом, создают контуры своеобразного «каркаса» (см. рис. 104, а) в форме октаэдра, а также единичные «фантомы» (см. рис. 104, б, в), которые отчетливо видны на фоне прозрачных кристаллов. В ряде случаев наблюдается динамика формы от кубооктаэдра к октаэдру в виде тонких эпитаксиальных слоев нарастания интерметаллической фазы Ni:Mn с параметрами ячейки  $a_0 = 3,65 \text{ \AA}$ , которая когерентно сочетается с основной структурой алмаза (табл. 15).

Концентрация примеси параллельно граням и ребрам октаэдра свидетельствует о весьма высокой активности грани октаэдра (кубооктаэдра) в один из этапов формирования кристаллов.

Активное развитие пространственных вершинных, замкнутых реберных форм роста и их комбинации являются следствием нарушения механизма слоевого роста и объясняются эффектом аднемеации [82] на фоне повышенной интегральной скорости роста кристалла.

Аналогичные узоры единичных «фантомов» выявлены и для природных кристаллов [27, 116], зональное строение которых проявляется преимущественно в плоскости пирамиды нарастания (111) и в меньшей мере в плоскостях (110) и (100). В этой связи обнаружение «октаэдрического» типа зональности в полученных кристаллах позволяет несколько расширить представле-



Рис. 104. Реберные и гранные формы роста: *а* — «каркасы»; *б* — «фантомы» октаэдрических очертаний; *в* — «фантомы» кубооктаэдрических очертаний

ние об особенностях строения синтетических алмазов, формирующихся, в частности, при вариации углеродных сред.

Приведенные выше особенности внутреннего строения кристаллов позволяют сделать следующие выводы:

1. Условия роста алмазов не стабильны, что проявляется в строении отдельных частей кристаллов.

2. Изучение кристаллов на различных этапах их формирования дает возможность установить характер изменений, которые происходят при нормальном росте кристаллов. Эти изменения могут быть связаны как с дрейфом параметров кристаллизации, так и с локальными изменениями физико-химической обстановки, обусловленной спецификой углеродной структуры пористого графита в условиях синтеза.

ТАБЛИЦА 15

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФАЗ В СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

I	d, Å	Идентификация фаз					
		Алмаз*			ГЦК-структура		
		d, Å	T	hkl	d, Å	hkl	a, Å
О.О.СЛ.	2,2						
О.С.	2,06	2,060	100	111	2,11	111	3,65
О.О.СЛ.	1,82				1,825	200	3,65
О.С.	1,29				1,291	220	3,65
С.	1,26	1,261	27	200			
О.О.СЛ.	1,10				1,100	311	3,65
С.	1,07	1,0754	16	311			
СР.	0,890	0,8916	7	400			

\* Определитель AS · TM, 1962 (Index to the x-ray Powder, data file), карт. № 6—0675.

### Экспериментальные сведения о кристаллизации алмаза в силикатно-карбонатной системе

Наиболее вероятно, что образование и рост алмаза осуществлялись из флюидной фазы, так как кимберлитовая магма, помимо магнезиальных силикатов, содержала карбонатную и флюидную составляющие [104]. В связи с этим следовало выяснить условия разложения карбонатов с выделением углерода при высоких  $P$  и  $T$ .

О получении алмаза в результате восстановления  $\text{CaCO}_3$  закисным железом оливина сообщалось в [123], но параметры синтеза не указывались. Однако в этой же системе до давления 5,0 ГПа и 2000°C образование алмаза не наблюдалось [28]. Отрицательные результаты получены также в процессе изучения растворимости графита в различных минералах [227] и химической кристаллизации углерода [92]. Считается [183], что достоверных сведений о получении алмаза в системе, близкой по своему составу к природной, не имеется. В связи с этим нами изучалась возможность кристаллизации алмаза в силикатно-карбонатной системе.

В начале изучалась возможность разложения  $\text{CaCO}_3$  с выделением углерода под влиянием следующих соединений:  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ . Опыты проводились в интервале 900—1500°C и 3,0—4,5 ГПа и в течение 40 мин (время синтеза) по известной методике.

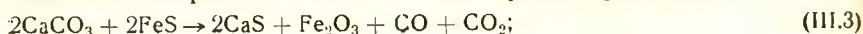
В пределах указанных  $P$ ,  $T$  и заметного разложения  $\text{CaCO}_3$  под влиянием трех первых соединений с образованием графита или алмаза не обнаружено, что находится в согласии с резуль-

татами, полученными в работе Л. Ф. Верещагина, Я. А. Калашникова и Н. В. Никольской [28]. Следующие за  $\text{SiO}_2$  компоненты реагировали с  $\text{CaCO}_3$ , вызывая выделение углерода. Зерна карбоната кальция (КК) и частицы контактирующих с ним веществ вначале несколько укрупнились. Исходный кальцит во всех случаях переходил в арагонит. Пробки из литографского камня в различной степени графитизировались. Наиболее интенсивным с частыми взрывами было разложение КК под влиянием  $\text{KHF}_2$ . Спек представлял собой мелкозернистый материал черного цвета от обилия тонкозернистых частиц графита, со сферическими пустотами, обусловленными наличием флюидной фазы. Однако после окислительного растворения графита алмазы обнаружены не были. Естественно было предположить, что если разложение КК с образованием алмаза и возможно, то под влиянием каких-то катализаторов. Одним из них мог послужить хромсодержащий пироп. Вначале смесь пиропового состава приготавливалась без хрома. К ней добавлялись  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{KCl}$ , общее содержание которых не превышало 3%. В другую смесь на основе КК добавлялись  $\text{FeS}$ ,  $\text{NiCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , около 10%  $\text{AlF}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$  и для предотвращения взрывов 5—10% порошка графита. Контейнер снаряжался послойно.

После опыта силикатные слои представляли собой темно-серую кристаллическую массу, цвет которой был обусловлен агрегатами тонкокристаллического графита, образующегося за счет разложения КК и карбоната никеля (КН). Нередко графит выделялся также в виде сферических частиц размером до 0,2 мм. Количество газовых пустоток и графита шаровидной формы с повышением температуры ( $1100^\circ\text{C}$ ) резко возрастало. Основная масса перекристаллизованного силикатного материала при температурах выше  $1100^\circ\text{C}$  состояла из гранатов, с четко выраженными ромбододекаэдрическими гранями, размером 0,2—0,4 мм. Цвет кристаллов определялся соотношением в шихте КК: силикат (СТ). Если оно равнялось единице или бралось больше, то гранаты окрашивались в розовый или красный цвет, обусловленный примесью  $\text{Fe}^{3+}$ . Наблюдения над розовыми гранатами (вследствие окисления железа) были описаны в работе М. С. Медведевой и С. В. Поповой [92]. Когда соотношение КК:СТ колебалось около 0,5, то большая часть кристаллов становилась светло-зеленой, очевидно, из-за примеси  $\text{Fe}^{2+}$ . Интересно отметить, что это наблюдалось только в том случае, если в исходной шихте  $\text{Na}_2\text{O}$  преобладал над хлоридом или фторидом калия. Таким образом, величина окислительного потенциала зависела не только от концентрации (активности) кислорода, но и от хлоридных или фторидных ионов, которые являются более энергичными окислителями. Часть гранатовых зерен, а также затравочные синтетические алмазы, помещенные в силикатный слой, были покрыты тонкими слоями графита. На алмазных затравках наблюдались следы растворения, осо-

бенно на кубических гранях, но следов нарастания обнаружить не удалось. Многие кристаллики гранатов содержали включения графита. Помимо гранатов, значительно реже встречаются шпинели, еще реже пироксены и октаэдры фиолетового флюорита. Спонтанные алмазы также не обнаружены.

Во второй и третьей серии опытов в силикатную и карбонатную смеси добавлялись по 5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и по 10%  $\text{V}_2\text{O}_5$  соответственно. Во второй серии опытов наблюдалась аналогичная зависимость цвета граната от соотношения КК : СТ. При сравнительно высоком окислительном потенциале кристаллизовались малиновые, реже фиолетовые или бесцветные гранаты с четко выраженными ромбододекаэдрическими гранями. Но если преобладала силикатная часть, то, наряду с малиновыми, появлялись кристаллы зеленого цвета, обусловленного присутствием  $\text{Cr}^{3+}$ . Образование в одном спекле гранатов различной окраски, по-видимому, связано с различной степенью окисления хрома ( $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ). Известно, что оранжевые и красные тона различных химических соединений ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  и др.) обусловлены наличием шестивалентного хрома, а зеленые и фиолетовые — трехвалентного. Окраска пиропа, полученного в интервале давлений 3,1—6,3 ГПа, при введении в шихту  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  изменялась от фиолетовой в зоне максимальной температуры до бесцветной, характерной для минимальной температуры [92]. Различные степени окисления железа и хрома прежде всего связаны с изменением концентрации (активности) кислорода, образующегося при разложении карбонатов. Схема разложения может быть представлена в виде следующей реакции:



При температуре выше  $1000^\circ\text{C}$   $\text{CO}_2$  разлагается с выделением кислорода (III.4), а  $\text{CO}$  — с образованием углерода (III.5). Образующаяся флюидная фаза, помимо  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}$ , содержит небольшие количества воды и фторидов, поскольку они имеются в системе. В дальнейшем перенос и перекристаллизация материала, вероятно, происходили в виде неустойчивых комплексных соединений силикатов с различными компонентами флюидов (преимущественно с  $\text{CO}_2$ ). В случае образования зеленых гранатов можно предположить, что кристаллизация осуществлялась в восстановительных условиях, однако алмазы обнаружить не удалось. В связи с этим в систему вводились более энергичные, чем  $\text{FeS}$ , восстановители — металлические  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$  в виде ленты, защищающей нагреватель от шихты. Добавлялись также порошки этих металлов.

Во всех опытах при температурах  $>1100^\circ\text{C}$  наблюдалось окисление металлов. На никеле оно проявлялось в замещении

металла зелеными тонкозернистыми кристалликами, которые при температуре выше  $1300^{\circ}\text{C}$  переходят в желтые. По характеру их растворения в слабой  $\text{HCl}$  (выделение пузырьков  $\text{CO}_2$ ) кристаллы следует отнести к карбонатам. Очевидно, имела место реакция  $\text{Ni} + \text{O} \rightarrow \text{NiO}$ ;  $\text{NiO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NiCO}_3$ . Продукты окисления  $\text{Ti}$  и  $\text{Ta}$  диагностировать не удалось, так как снятые дебаеграммы не совпадали со стандартами. После растворения карбонатов и графита обнаружены алмазы размером  $0,05\text{--}0,1$  мм. Кристаллы светло-желтого цвета преимущественно кубооктаэдрической формы без видимых включений. Иногда наблюдаются нитевидные включения. Воспроизводимость результатов низкая — около  $20\%$ . Интересно отметить, что почти весь графит, добавляемый в шихту в присутствии  $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , не растворяется в окислителях и становится хрупким. Определить принадлежность такого графита к какой-либо полиморфной модификации углерода не удалось, так как полученные дебаеграммы не совпадают со стандартными. Если в карбонатный слой вводилось  $2\text{--}3$  вес. %  $\text{KHF}$ , то алмазов также обнаружить не удавалось. Характер окисления металлов изменялся. Никелевая лента покрывалась черными непрозрачными магнитными октаэдрическими кристалликами ( $\sim 0,1$  мм) с сильным металлическим блеском; лента титана — слабопросвечивающими черными кубиками, танталовая лента — желтыми прозрачными октаэдрами. Указанные кристаллики наблюдались не только на ленте, но и в средней части спека. Рентгенограммы кристаллов показали, что первые ближе всего отвечают шпинели ( $\text{Ni}_3\text{O}_4$ ), вторые — перовскиту ( $\text{CaTiO}_3$ ), а у желтых октаэдров определялась только твердость, которая оказалась около 5 по шкале Мооса. В этих условиях на затравочном алмазе (титановая лента) получен черный выросший слой толщиной до  $0,3$  мм с сильным блеском. При надавливании выросший слой отделялся от затравки и был определен как перовскит.

Гораздо лучшая воспроизводимость ( $\sim 50\%$ ) спонтанной кристаллизации наблюдалась при введении в шихту соединений азота типа нитридов, а также  $\text{NiO}$  и  $\text{FeO}$ . Выход алмазов увеличился до  $5\text{--}7$  кристалликов за опыт, размеры — до  $0,2$  мм. Соединения азота вводились с целью создания восстановительной среды. Вероятно, при этом могли образовываться промежуточные соединения, способствующие кристаллизации алмаза. Количество гранатов в таких условиях резко уменьшается.

В результате проведенных опытов установлена кристаллизация алмаза в силикатно-карбонатной системе из флюидной фазы при определенных окислительно-восстановительных условиях. Подтверждается возможность образования алмаза в метастабильной области. Введение в шихту соединений азота делает систему менее чувствительной к окислительно-восстановительным реакциям алмазообразования. Нарастить алмазный слой на затравках не удалось.

## Электронно-микроскопическое изучение реальной структуры алмазов различного генезиса

В последние годы в результате исследования алмазов различными физическими методами получен интересный материал о его реальной структуре [59, 68, 88, 115, 119, 120, 145, 149]. Было проведено электронно-микроскопическое изучение на просвет как природных алмазов различных разновидностей (классификация Ю. Л. Орлова [115]) и разных месторождений Советского Союза, так и синтезированных в различных условиях.

Исследование проводилось на электронном микроскопе IEM-6A, при ускоряющем напряжении 80—100 кВ. Использовался метод суспензии, т. е. образец предварительно размельчался механическим путем до порошка, затем полученный порошок наносился на специальную сеточку с угольной подложкой, избыток удалялся встряхиванием. В результате такого препарирования на подложке оказывалось достаточно много осколочков (толщиной 300—500 Å) алмаза, прозрачных для электронного луча.

Первенство в электронно-микроскопическом исследовании алмазов на просвет принадлежит Т. Эвансу и К. Фаалу [191, 193]. В ряде их работ описаны различные (наблюдаемые при электронно-микроскопическом изучении) дефекты в алмазах, а именно: дислокации, дефекты упаковки, вакансионные петли и, наконец, плейлиты (пластинчатые сегрегации азота). В этих работах использовалась физическая классификация природных алмазов, т. е. разделение алмазов на два типа в соответствии с наличием или отсутствием примеси азота — типы I и II.

Однако многообразие условий роста алмазов в природе таково, что по морфолого-генетическим признакам Ю. Л. Орловым [115] среди азотсодержащих кристаллов было выделено пять различных монокристалльных разновидностей. В своих исследованиях мы основывались на этой классификации алмазов.

Алмазы первой разновидности относятся к наиболее часто встречаемым кристаллам (составляют 60—90% общего числа в зависимости от месторождения). Согласно описанию Ю. Л. Орлова, это прозрачные бесцветные или с золотисто-желтым оттенком кристаллы различного габитуса. Исходный габитус — октаэдрический, а кривогранность форм обусловлена растворением кристаллов. В подавляющем большинстве кристаллы первой разновидности представлены алмазами типа Ia, т. е. обогащенные примесью азота. По данным нейтронно-активационного анализа, в алмазах первой разновидности содержится 0,3—0,4% примеси азота. Причем азот в этих кристаллах входит в структуру алмаза, главным образом, в виде ассоциированных атомов, не оказывающих влияния на парамагнитные свойства.

Исходя из этого, было сделано предположение, что специфические включения, обнаруженные в алмазах первой разновидности, есть не что иное, как пластинчатые сегрегации атомов азота (плейтелитс). Эта гипотеза была впервые обоснована указанными работами Эванса и Фаала. На рис. 105 приведен пример плейтелитс, размеры которых составляют 200—500 Å. Хотя происхождение дефектов типа плейтелитс окончательно не установлено, по-видимому, они образуются при понижении температуры кристаллов, содержащих большие концентрации примеси азота, образующей пересыщенный твердый раствор. Такого рода образования, известные в литературе как зоны Гинье—Престона, достаточно подробно изучены и описаны для различного рода сплавов с гранцентрированными кубическими решетками [47]. Менее вероятно, хотя такое предположение и не следует полностью отбрасывать, что они образуются непосредственно в процессе роста, а также и то, что они представляют собой скопления междуузельных атомов углерода [192].



Рис. 105. Пластинчатые сегрегации примеси азота в алмазе



Рис. 106. Дислокационные петли в алмазе

При изучении скопления вакансий и дефектов внедрения в решетке алмаза большой интерес представляют дислокационные линии в форме петель. Петли, полученные вследствие конденсации вакансий, возможно, были образованы в результате восходящей диффузии вакансий в процессе охлаждения. Следовательно, можно предположить, что алмазы росли в условиях высоких температур и давления, а затем, после некоторого периода в процессе роста, магма поднималась и температура падала. Такое уменьшение температуры приводило к пересыщению вакансий, и они конденсировались в диски (рис. 106). В гранцентрированных кубических кристаллах образование дислокационных петель происходит обычно на плоскостях

(111). Когда диски захлопываются, получаются кольцевые дефекты, контраст на которых зависит от направления и величины вектора Бюргерса. Можно отметить, что в природных алмазах присутствуют петли двух типов: мелкие круглые (до 3000 Å) и крупные длинные (до 10 000 Å). Концентрация и тип петель, вероятно, связаны с промежутком времени, в течение которого происходило уменьшение температуры в послеростовой период, или, другими словами, со скоростью закалки. Поскольку в алмазах первой разновидности присутствуют петли с довольно большой ( $1 \times 10^{15}$  пет/см<sup>-3</sup>) плотностью (эквивалентная плотность вакансий  $4 \times 10^{19}$  вак/см<sup>-3</sup>), то для них свойственны малые скорости закалки. Что касается других структурных дефектов, то в алмазах, как и в любых других реальных кристаллах, могут быть различные виды несовершенств — дислокации, дефекты упаковки, включения. Наиболее наглядно дефект упаковки можно представить, когда две части одного и того же кристалла смещены относительно друг друга на величину, меньшую параметра решетки алмаза, в этом месте возникает дефект упаковки. На электронно-микроскопических снимках дефекты упаковки проявляются в виде ряда параллельных линий.

Для исследованных алмазов, как правило, характерна высокая степень неоднородности в распределении дислокаций. На снимках дислокации могут проявляться либо в виде сплошных линий (дислокации расположены параллельно плоскости наблюдения), либо в виде пунктирных в случае наклонного расположения дислокаций к наблюдаемой поверхности. Дислокации и дефекты упаковки имеют место практически во всех исследованных образцах алмаза.

К алмазам второй разновидности относятся прозрачные, окрашенные в яркий оранжево желтый или оранжевый цвет кристаллы различного габитуса. Исходный габитус — кубический, а кривогранность форм является результатом последующего растворения. Особенностью кристаллов второй разновидности является небольшое содержание азота (0,005%) в форме отдельных атомов, являющихся парамагнитными центрами, и в виде таких же атомов с вакансией углерода в координационной сфере, следующей за ближайшей. Среди алмазов различных месторождений кристаллы второй разновидности составляют небольшую часть от их общего числа, и, как правило, они редки. Нами исследовались образцы алмазов второй разновидности, в основном Урала и Якутии. Ни одного из основных для первой разновидности дефектов (диски, плейтелитсы) в алмазах второй разновидности обнаружено не было. Их отсутствие связано как с малой концентрацией азота, так и, по-видимому, со сравнительно невысокими температурами роста. Количество дислокаций в алмазах второй разновидности невелико (исключение составляют кристаллы, не являющиеся «чистой» второй разновидностью), дефекты упаковки также

отсутствуют. Для алмазов этой разновидности характерно наличие крупных включений размером до 4000 Å.

Алмазы третьей разновидности — это полупрозрачные (бесцветные, серые, темно-серые) или совершенно непрозрачные (в связи с большим количеством пылевидных включений и особенно во внешней зоне) кристаллы. Судя по внутренней зоне, которая, как правило, бесцветна или с темным оттенком, начальные формы кристаллов имели кубический габитус. Все кристаллы третьей разновидности обогащены примесью азота (до 0,1 %). В результате исследований оказалось, что алмазы некоторых районов Советского Союза по набору дефектов (дислокации, единичные петли, дефекты упаковки), наблюдаемых в электронном микроскопе, близки к алмазам третьей разновидности. Несмотря на большое содержание азота, плейтелиты в алмазах третьей разновидности обнаружены не были. Встречаются единичные петли. Присутствие в алмазах третьей разновидности небольшого числа дисков (несмотря на примесь азота с концентрациями до 0,1 %), очевидно, связано с большой скоростью закалки этих кристаллов, хотя концентрация азота и достаточно велика. Все это, очевидно, связано с тем, что данная генерация относится к более поздней (по сравнению с основной массой алмазов первой разновидности). По данным автордиографии и нейтронноактивационного анализа, эти кристаллы содержат в составе включений алюминий, фосфор и медь. Поэтому можно полагать, что эта генерация приурочена уже к моменту подъема магмы. О пониженных температурах роста свидетельствует и кубический габитус этих кристаллов.

Кристаллы четвертой разновидности представляют собой так называемые «алмазы в оболочке», так как внешняя зона кристаллов обычно мутная, молочно-белая, сероватая или в различной степени окрашенная в желтый или зеленый цвет; она сильно отличается от внутреннего ядра, как правило, представленного прозрачным кристаллом. Центральная часть алмазов по набору дефектов, наблюдаемых в электронном микроскопе, близка к первой разновидности. Содержание азота в центральной части 0,2—0,3 %, т. е. столько же, сколько в алмазах первой разновидности, тогда как во внешних зонах концентрация доходит до 0,5—0,6 %.

Для имеющихся у нас нескольких алмазов четвертой разновидности характерно присутствие в центральных частях плейтелит и дисков (в основном мелких), а также дислокаций. Внешние зоны алмазов четвертой разновидности существенно отличаются от центральных областей обилием включений, ориентированных закономерным образом. Таким образом, по видимому, образование алмазов четвертой разновидности происходило в специфичных условиях и в несколько стадий. Сначала образовывались кристаллы типа первой разновидности, после-

дующее же изменение физико-химической обстановки среды приводило к нарастанию на них оболочки, содержащей в качестве характерной примеси парамагнитный азот (до 0,5—0,6 %). Появление оболочки относится к очень поздней стадии кристаллизации алмаза, о чем свидетельствует присутствие ее на поликристаллических агрегатах восьмой и девятой его разновидностей [44]. Так же, как и алмазы третьей разновидности, внешние зоны кристаллов четвертой разновидности обогащены алюминием, медью и фосфором. Можно считать, что хотя концентрация азота и велика, большие скорости закалки привели к отсутствию дефектов типа дисков и плейтелитс. Проведенное сравнительное изучение этих кристаллов и синтетических алмазов позволило выявить некоторые общие типы дефектов — парамагнитный азот, ориентированные микровключения, дислокации. Следовательно, в физико-химических условиях роста синтетических алмазов и в условиях кристаллизации внешних зон природных алмазов четвертой разновидности имеются некоторые общие черты. В первую очередь это, по-видимому, близость температур образования, а также относительных скоростей роста.

Кристаллы пятой разновидности представляют собой темные или совершенно черные алмазы, окраска которых обусловлена большим количеством сингенетических включений графита, находящихся во внешней зоне кристалла. Прозрачная центральная зона переходит в следующую зону, которая сильно обогащена графитом, в виде мелких хлопьев и очень мелких точечных включений. В алмазах пятой разновидности обнаруживаются плейтелитсы, но концентрация их значительно меньше, чем для большинства алмазов первой разновидности. Характерным для этих алмазов является также наличие дефектов упаковки. Дiskoобразные дефекты, представляющие собой скопления вакансий углерода, наблюдались лишь в отдельных участках кристаллов. Размеры петель колеблются от 500 до 2000 Å. Содержание азота в центральной части составляет 0,1—0,2 %. Внешние зоны тоже содержат повышенные концентрации фосфора, меди и алюминия, при этом концентрация азота также повышена, хотя большая его часть, по-видимому, содержится в составе неструктурных примесей. Вероятно, центральные зоны алмазов пятой разновидности имеют пониженную концентрацию плейтелитс и дисков из-за сравнительно невысокой концентрации азота и повышенной скорости закалки.

Были исследованы импактные алмазы, а также алмазы из песчаных отложений метеоритного происхождения. Алмазы из импактитов представляют собой мелкие (до 1—2 мм) неправильной формы мутноватые зерна в форме обломков. В этих зернах устанавливается (по данным микродифракции) также присутствие гексагональных модификаций углерода — лонсдейлита. Вероятно, такие алмазы образовались одновре-

менно с импактитами под воздействием высоких температур и давлений, возникающих в углеродосодержащих породах в результате удара метеорита о земную поверхность.

Методами дифракционной электронной микроскопии и микродифракции исследовались зерна импактных алмазов, отличающиеся друг от друга, главным образом, цветом (белые, серые, желтые, черные). На рис. 107 представлен снимок подобных образцов, из которых видно, что независимо от цвета все исследованные алмазы имеют одинаковый вид. Образцы сильно насыщены включениями неопределенной формы и состава, которые заполняют до 40—50 % объема кристалла. Размеры этих включений составляют 200—2000 Å. Величина монокристалльных зерен алмаза составляет в среднем  $\sim 10\,000$  Å (до 30 000 Å), а размер областей, содержащих лонсдейлитовую фазу, в среднем 300—500 Å (до 2000 Å).

Проведенные электронно-микроскопические исследования показывают, что все изученные алмазы можно (по их реальной структуре) разбить на четыре группы.

*I группа.* К ней относятся алмазы первой разновидности. Центральные зоны алмазов четвертой разновидности и, частично, пятой разновидности. Они характеризуются малыми скоростями роста при высоких температурах и давлениях с последующей закалкой с небольшой скоростью. Послеростовая история таких глубинных кристаллов может различаться в двух направлениях. Либо имело место нарастание внешних зон при существенно других физико-химических условиях, либо скорость закалики могла изменяться от месторождения к месторождению (уральские алмазы).

*II группа.* Алмазы третьей разновидности. Они характеризуются меньшими температурами роста (по сравнению с I группой), большими скоростями роста и закалики. По-видимому, процесс кристаллообразования в этом случае шел на меньшей глубине, чем в случае алмазов первой разновидности. Имеется, вероятно, большее разнообразие периодов, к которым эти генерации приурочены.

*III группа.* К ней относятся алмазы, по-видимому, взрывного типа — импактные, для которых характерно наличие большого числа включений и малый размер монокрис-



Рис. 107. Включения в зернах импактных алмазов.

тальной области, а также повышенная концентрация лонсдей-литовой фазы. Эти кристаллы, по-видимому, образовывались на очень небольших глубинах.

*IV группа.* Образцы этой группы следует рассматривать отдельно; они возникли в условиях, близких к спонтанной кристаллизации синтетических алмазов. Сюда относятся внешние зоны алмазов четвертой разновидности, алмазы второй разновидности и алмазы из рыхлых отложений. Генезисы этих алмазов характеризуются большими скоростями роста в условиях значительных и кратковременных пересыщений (но не взрывного типа). Кристаллы этой группы имеют высокие концентрации дислокаций и ориентированные включения.

Соответственно можно различать и типы генезиса алмазов. Основная часть достаточно крупных и качественных кристаллов росла в условиях высоких температур (свыше 1600—1800° С) и глубин (давлений), причем подъем магмы приводил к изменению физико-химических условий роста, а следовательно, и к появлению других типов кристаллов. Определенная часть кристаллов образовалась в условиях сравнительно небольших глубин и температур, больших скоростей роста и приурочена к метаморфизованным породам определенного типа [44]. Кроме того, имеются алмазы несомненно взрывного (метеоритного) типа, обладающие совершенно другой (по сравнению с первыми двумя группами) реальной структурой.

1. *Августиник А. И.* К вопросу образования кристаллической фазы из силикатного расплава. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1960, с. 115—119.
2. *Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д.* Растворение твердых вещества. М., Химия, 1977.
3. *Андрусенко Н. И.* Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. М., Недра, 1971.
4. *Аникин И. Н.* О включениях в искусственных кристаллах слюды, полученных из расплава и в газовой фазе. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. М., 1968, с. 109—117.
5. *Аникин И. Н.* Основные особенности кристаллизации слюды (флогопит  $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_3$ ) из расплава. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 12. Ереван, 1977, с. 152—162.
6. *Аникин И. Н., Матвеев С. И.* О кристаллизации слюд типа фторфлогопита из расплава и о вязкости расплава. — В кн.: Экспериментальное исследование минералообразования в сухих окисных и силикатных системах. М., 1972, с. 248—255.
7. *Аппен А. А., Висоцкис К. К., Негода Л. Г.* Применение электронного зонда для исследования взаимодействия железа с силикатными расплавами. — В кн.: Стеклозмель и эмалирование металлов. Вып. 1. Новочеркасск, 1974, с. 3—8.
8. *Архипов Р. Г., Варфоломеева Т. Д., Попова С. В.* К вопросу о возникновении зародышей и механизме действия металлических катализаторов в процессе синтеза искусственного алмаза. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 1, с. 55—57.
9. А. с. № 531540 (СССР). Устройство для создания высокого давления и температуры/Ю. С. Масленко, И. С. Белоусов. Заявл. 13.02.75, № 2104675/27, опубл. 15.10.76. Бюллет. «Откр. изобр. пром. образц. товарн. зн.», 1976, № 38.
10. *Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.* Термодинамика силикатов. М., Госстройиздат, 1962.
11. *Багдасаров Х. С., Карпов И. И., Гречушников Б. Н.* Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевого граната. М., ЦНИИ Электроника, 1976. Сер. 10. («Квантовая электроника», Вып. 1).
12. *Балакирев В. Г., Хаджи В. Е.* О природе центров светорассеяния в отожженном синтетическом кварце. — Кристаллография, 1976, т. 21, № 3, с. 614—619.
13. *Балицкий В. С., Махина И. Б., Цинобер Л. И.* О вхождении фтора в кристаллы синтетического кварца. — Геохимия, 1974, № 3, с. 487—492.
14. *Барбошкин А. Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М., Наука, 1976.
15. *Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Лаптев В. А.* Кинетика роста искусственных кристаллов алмаза различных габитусных типов. — Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 5, с. 1088—1091.
16. *Белов Н. В.* Гранная морфология кристаллов в свете их тонкой структуры. — Кристаллография, 1958, т. 3, № 2, с. 225—227.
17. *Беляев Л. М., Чернов А. А.* Выращивание кристаллов и исследование кинетики их образования. — Кристаллография, 1962, т. 7, № 5, с. 659—663.
18. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов. Киев, Наукова думка, 1970.
19. *Берзина А. П., Сотников В. И.* О наростах на кристаллах циркона. — Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 4, с. 885—887.

20. Бондаренко М. Г., Фотченков А. А., Хаджи В. Е. Влияние условий роста на механические потери в кварце. — В кн.: Физические исследования кварца. М., Недра, 1975, с. 42—47.
21. Бондарь И. А., Торопов Н. А. Фазовые равновесия в системе окись иттербия—глинозем и сравнение их с равновесиями в других системах. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, № 2, с. 212.
22. Брегг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., Мир, 1967.
23. Бреховских С. М. Радиационные эффекты, их связь с матрицей и дефектами структуры стекла. — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, № 6, с. 484—489.
24. Бутузов В. П., Заднепровский Б. И., Лаптев В. А. Поле температур камеры высокого давления для синтеза сверхтвердых материалов. — Алмазы и сверхтвердые материалы. М., 1976, вып. 6, с. 19—22.
25. Бутузов В. П., Санжарлинский Н. Г., Лаптев В. А. Кинетические особенности процесса переноса при кристаллизации алмаза в системе углерод—металл. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 2, с. 341—343.
26. Валентные переходы примесного титана во фторфлогопите по данным ЭПР и оптического поглощения/И. Н. Аникин, А. И. Новожилов, М. И. Самойлович, С. И. Матвеев. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975, т. 11, № 4, с. 671—673.
27. Варшавский А. В. Аномальное двулучепреломление и внутренняя морфология алмаза. М., Наука, 1968.
28. Вережагин Я. Ф., Калашников Я. А., Никольская И. В. Образование углерода в системе  $\text{CaCO}_3\text{—SiO}_2$ . — Геохимия, 1967, № 10, с. 1019—1022.
29. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М., Мир, 1967.
30. Влияние примеси лития на механические свойства кварца/С. В. Кузьмина, А. А. Фотченков, М. Г. Бондаренко, М. В. Лелекова. — Электронная техника. Сер. IX. Радиокомпоненты, 1971, вып. 6, с. 127—130.
31. Влияние среды кристаллизации на содержание парамагнитного азота в синтетических алмазах/В. А. Лаптев, А. И. Новожилов, М. И. Самойлович и др. — В кн.: Научн.-техн. реф. сб., вып. 9. М., 1972, с. 1—2.
32. Влияние температуры на поведение ионов хрома при синтезе пиропа/Н. Г. Дымина, М. А. Гневушев, В. А. Губанов и др. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 4, с. 472—475.
33. Выращивание кристаллов канкринита и исследование его пирозлектрических свойств/Ф. А. Белименко, И. Б. Кобыков, В. Е. Хаджи, В. К. Новик. — В кн.: V Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Тезисы совещ. Т. 2. Тбилиси, 1977, с. 82—84.
34. Галицкий В. И., Гречушников Б. Н., Соколов Ю. А. О форме нахождения воды в канкрините. — Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, вып. 11, с. 3152—3154.
35. Ганеев И. Г. О механизме растворения и формах миграции кремнезема в щелочных гидротермальных растворах. — Геохимия, 1968, № 6, с. 727—729.
36. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. М., Металлургия, 1974.
37. Гельперин Н. И., Носов Г. А. Основы техники кристаллизации расплавов. М., Химия, 1975.
38. Генделев С. Ш., Титова А. Г. Особенности роста кристаллов иттриевого алюмограната. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 6. М., 1965, с. 98—104.
39. Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия фтористых соединений Zr и Hf. Л., Наука, 1971.
40. Голенко В. П., Матвеев С. И., Смирнова С. А. Исследование расщепления в больших объемах фторфлогопитового расплава. — IV Семинар по геохимии магмат. пород. Тез. докл. М., 1978, с. 8—9.
41. Голенко В. П., Матвеев С. И., Смирнова С. А. Экспериментальное изучение силикатообразования при участии летучих компонентов расплава. — V Симпозиум по геохимии магмат. пород. Тез. докл. М., 1979, с. 116—117.

42. Гольшев В. Д. Установка для измерения коэффициента поглощения расплавов при высокой температуре. — Семинар. Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений камнесамоцветного сырья. Тез. докл., М.—Иркутск, 1978, с. 35—37.
43. Гольшев В. Д., Гоник М. А. Измерение теплопроводности расплава фторфлогопита при высоких температурах. — Семинар. Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений камнесамоцветного сырья. Тез. докл. М.—Иркутск, 1978, с. 30—33.
44. Горохов С. С. К вопросу о коренных источниках мелких алмазов терригенных отложений. — Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 4, с. 1145—1148.
45. Григорьев Д. П., Шафрановский И. И. Кристаллографическое исследование искусственного муллита. — Докл. АН СССР, 1939, т. 23, № 9, с. 52—57.
46. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., Химия, 1966.
47. Гринчук П. П., Кирсанов В. В. Динамическое разрушение зон Гинье—Престона в процессе облучения. — Физика металлов и металловедение, 1974, т. 38, № 4, с. 756—765.
48. Грошева В. М., Карпинос Д. М., Панасевич В. М. Синтетический муллит и материалы на его основе. Киев, 1971.
49. Гурылев В. П., Мокиевский В. А. Образование двойников цинкита с симметрией  $6/m\bar{3}m$  и влияние двойниковых границ на скорость роста граней. — Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1977, т. 74, вып. 2, 117—119.
50. Гугоров В. Г. Аварии и повреждения котельных агрегатов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1962.
51. Демьянец Л. Н. Кристаллизация молибдатов и вольфраматов двухвалентных металлов. — В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., Наука, 1968, с. 93—114.
52. Дена Дж., Дена Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Минералы кремнезема. Т. 3. М., Мир, 1966.
53. Доладугина В. С. Приборы и методы исследования однородности кварца. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 3. М., 1961, с. 481—493.
54. Дьяченко О. Р., Хаджи В. Е., Гурылев В. П. Исследование коррозионной стойкости стали 1Х18Н9Т в гидротермальных растворах КОН в присутствии окиси цинка и фосфат-иона. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, ч. 106, № 3, с. 378.
55. Егоров Б. Н., Кондратенко В. М., Аникин И. Н. Исследование коэффициента теплопроводности природной и искусственной слюды. — В кн.: Теплофизические свойства твердых веществ. М., Наука, 1973, с. 101—105.
56. Зависимость синтеза алмаза от природы исходного углерода/В. И. Касаточкин, Л. Е. Штеренберг, В. Н. Слесарев, Ю. Н. Недошивин. — Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 4, с. 801—804.
57. Звягин Б. Б., Миценко К. С. Данные электронографии о структуре флогопита—биотита. — Кристаллография, 1962, т. 7, № 4, с. 623—627.
58. Изучение растворимости, кинетики роста и физических свойств кристаллов окиси цинка/А. Н. Лобачев, И. П. Кузьмина, О. А. Лазаревская и др. — В кн.: V Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Т. 2. Тезисы совещ. Тбилиси, 1977, с. 93.
59. Изучение топографии распределения примесей и нейтронно-наведенной окраски в природных алмазах/Э. Нуруллаев, Ш. А. Вахидов, Э. Ш. Гасанов и др. — Кристаллография, 1976, т. 21, № 5, с. 1058—1060.
60. Икорникова Н. Ю., Бутузов В. П. О гидротермальном синтезе кальцита. — Докл. АН СССР, 1956, т. 3, № 1, с. 105—106.
61. Искусственный кварц—материал для радиоэлектроники/А. А. Шапошников, В. Е. Хаджи, О. М. Орлов, Л. А. Гордиенко. — Электронная техника. Сер. IX. Радиокомпоненты, 1970, вып. 5, с. 77—86.
62. Исследование некоторых редкоземельно-алюминиевых гранатов/С. Ф. Ахметов, Г. Л. Ахметова, В. С. Коваленко, Т. Ф. Миренкова. — Журн. неорг. химии, 1977, 22, № 11, с. 2966—2969.

63. *Исследование* протонсодержащих группировок в канкрините методом ПМР/Ю. А. Соколов, В. И. Галицкий, В. В. Илюхин и др. — Кристаллография, 1977, т. 22, вып. 1, с. 101—105.
64. *Исследование* спектра ЭПР парамагнитных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах вольфрамата магния/В. А. Адаркин, Э. А. Герасимова, И. Г. Матвеева, А. В. Францесон. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1962, т. 43, с. 1272—1275.
65. *К вопросу* о граничных условиях синтеза алмаза в системе металл—углерод/Л. Е. Штеренберг, В. Н. Слесарев, Л. Ф. Верещагин, А. А. Жуков. — Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 6, с. 1302—1304.
66. *Карякин Л. И., Кайнарский И. С.* Кристаллизация кремнезема из газовой фазы. — Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 3, с. 617.
67. *Килерман С. А.* Введение в кинетику гетерогеннокаталитических реакций. М., Наука, 1964.
68. *Клюев Ю. А., Непша В. И., Безруков Г. Н.* Инфракрасные спектры синтетических алмазов. — Физика твердого тела, 1974, т. 8, № 8, с. 1619—1622.
69. *Когарко Л. Н., Кривман Л. Д.* Фтор в силикатных расплавах и природных магматических системах. — В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов, М., Наука, 1975, с. 48—68.
70. *Колодиева С. В., Балицкий В. С., Махина И. Б.* Электрические свойства кристаллов кварца, выращенных во фторидных средах. — Электронная техника. Сер. VI. Материалы, 1974, вып. 9, с. 71—75.
71. *Копцик В. А., Кобяков И. Б.* Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства кристаллов канкринита. — Кристаллография, 1959, т. 4, № 2, с. 223—225.
72. *Корреляция* некоторых оптических и кристаллохимических свойств твердых растворов/В. М. Таланов, Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень, В. М. Левченко. — Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1975, т. 22, № 1, с. 216.
73. *Косова Т. Б., Демьянец Л. Н.* Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Синтез и устойчивость гидроканкринита в растворах  $\text{NaOH}$  при температурах 200—400°С. — В кн.: Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М., 1977, с. 19—42.
74. *Костов И.* Минералогия. М., 1971.
75. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. Ч. 3. М., Мир, 1969.
76. *Краткая* химическая энциклопедия. Т. 3. М., Советская энциклопедия, 1963.
77. *Кузнецов В. А.* Кинетика кристаллизации корунда, кварца и цинкита. — В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., Наука, 1969, с. 77—89.
78. *Кузьмина И. П., Антонова В. Ф.* Кристаллизация цинкита в гидротермальных условиях. — В кн.: Рост кристаллов. Т. IV. М., 1964, с. 151—156.
79. *Кеди У.* Пьезоэлектричество и его практические применения. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
80. *Лейзерзон М. С.* Синтетическая слюда. М.-Л., Госэнергоиздат, 1962.
81. *Лелекова М. В.* К вопросу о механизме влияния лития на качество искусственного кварца. — Тр. Всесоюз. научн. исслед. ин-та синтеза минеральн. сырья, 1970, т. 12, с. 136—138.
82. *Леммлейн Г. Г.* Секториальное строение кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1948.
83. *Липсон Г., Стипл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., Мир, 1972.
84. *Литвин Б. Н., Демьянец Л. Н.* Синтез монокристаллов канкринита. — Кристаллография, 1961, т. 6, № 5, с. 799, 800.
85. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов. М., Мир, 1974.
86. *Лукина М. М., Хаджи В. Е.* Кинетика кристаллизации цинкита в гидротермальных условиях. Т. IX. — В кн.: Рост кристаллов. М., Наука, 1972, с. 48—51.
87. *Малеев М. Н.* Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М., Наука, 1971.

88. Малов Ю. В. Микроструктура искусственных поликристаллических алмазов. — Кристаллография, 1970, т. 15, № 6, с. 1194—1195.

89. Мамыкин П. С., Гельд П. В., Буйнов Н. Н. Возгоны при нагревании силикатов в восстановительной среде. — Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 5, с. 801.

90. Марфуин А. С. Введение в физику минералов. М., Недра, 1974.

91. Матвеев С. И., Аникин И. Н., Сергеев-Бобр А. А. Кристаллизация фторфлогопита в условиях, близких к изотермическим. — Тр. Всесоюз. науч. исслед. по синтезу минеральных сырья, 1970, т. 12, с. 139—141.

92. Медведева М. С., Попова С. В. Синтез пироба при давлениях до 120 кбар. — Геохимия, 1969, № 11, с. 1408—1420.

93. Минералы. Справочник. Т. 2, вып. 2. М., Наука, 1965.

94. Миусков В. Ф. Исследование внутренней морфологии кристаллов и минералов рентгенографическим методом. — В кн.: Проблемы кристаллологии. М., Изд-во МГУ, 1971, с. 196—285.

95. Мицюк Б. М. Влияние давления на кинетику фазовых превращений кремнезема в гидротермальных условиях. — В кн.: X Всесоюз. совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии. Киев, 1978, с. 83.

96. Мицюк Б. М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев, Наукова думка, 1974.

97. Мозебах Р. Гидротермальная растворимость кварца с точки зрения гетерогенного газового равновесия. — В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., Изд-во иностр. лит., 1960, с. 51.

98. Мокиевский В. А. Группа симметрии двойников. — В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л., Наука, 1967, с. 112—120.

99. Мокиевский В. А. Классификация двойников. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, ч. 97, вып. 5, с. 556—564.

100. Мокиевский В. А., Махмуд Алия А. Формы двойников с входящими углами. — Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1977, т. 74, вып. 2, с. 3—19.

101. Мори Г. У., Хессельгессер Д. М. Система  $H_2O-Na_2O-SiO_2$  при температуре  $400^\circ C$ . — В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М., Изд-во иностр. лит., 1954, с. 7—34.

102. Мундус-Табакеев А. Ф. Способ выведения проводов через уплотнения камеры высокого давления. — Приборы и техника эксперимента, 1970, № 4, с. 219—220.

103. Некоторые свойства синтетической слюды при высоких температурах/Н. С. Драник, Г. А. Капустина, А. А. Сергеев-Бобр, И. В. Тимохина. — Технология добычи и переработки руд, 1965, вып. 12, с. 403—411.

104. Некрасов И. Я., Горбачев Н. С. О возможном механизме образования кимберлитов. — Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 181—184.

105. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1965.

106. Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961.

107. Новожилов А. И. Исследование структурных примесей и радиационных центров в некоторых кристаллах методом ЭПР. — Автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук. М., ИК АН СССР, 1974.

108. О выращивании крупных бездислокационных кристаллов кварца гидротермальным методом/Л. А. Гордиенко, В. Ф. Миусков, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер. — Кристаллография, 1969, т. 14, № 3, с. 539—542.

109. О морфологии и механизме роста сферокристаллов/Ю. С. Ахматов, Ю. Н. Таран, А. Г. Лисняк, Н. Я. Заспенко. — Кристаллография, 1977, т. 22, № 2, с. 369—374.

110. О морфологии природного и синтетического кальцита/В. В. Дронов, В. Л. Бородин, В. И. Лютин, В. Е. Хаджи. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. (Тез. докл. на II совещ. по проблеме типоморфизма минералов). М., 1977, с. 103—104.

111. *О поведении окислов железа при взаимодействии железа с эмалевым расплавом*/В. И. Овчинникова, И. С. Смирнов, Ю. П. Никитин, С. Л. Фишман. — Тр. Уральск. политехн. ин-та, 1963, вып. 126, с. 59—67.
112. *О природе синей окраски минералов группы канкринита*/А. И. Новожилов, М. И. Самойлович, Е. К. Миккульская, Л. И. Парусникова. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, ч. 95, вып. 6, с. 736—738.
113. *Овсиенко Д. Е., Костюченко В. П.* Влияние окислов на зарождение центров кристаллизации в переохлажденном расплаве железа и некоторых его сплавах. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 3. М., Наука, 1961, с. 104—112.
114. *Окись цинка. Выращивание и некоторые физические свойства*/А. Н. Лобачев, И. П. Кузьмина, Ю. В. Шалдин и др. — В кн.: Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М., Наука, 1977, с. 158—177.
115. *Орлов Ю. Л.* Минералогия алмаза. М., Наука, 1973.
116. *Орлов Ю. Л., Татыгина Н. А.* Узоры двупреломления и их происхождение в кристаллах алмаза. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М., Наука, 1973, вып. 22, с. 108—118.
117. *Особенности механизма роста кристаллов синтетического кварца*/Л. И. Цинобер, В. Е. Хаджи, Л. А. Гордиенко, Л. Т. Литвин. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 12. М., 1977, с. 75—86.
118. *Особенности роста и кристаллографических свойств кварца, выращиваемого во фторидных средах*/А. Н. Чувывров, В. С. Балицкий, А. Ф. Кузнецов и др. — Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 4, с. 921—923.
119. *Особенности строения природных алмазов V разновидности*/Ю. П. Солодова, Л. Д. Подольских, Л. Т. Литвин и др. — Кристаллография, 1975, т. 20, № 1, с. 90—96.
120. *Особенности ЭПР и ИК-спектров алмазов, легированных изотопом N<sup>15</sup>*/М. И. Самойлович, Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, Л. Д. Подольских. — Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 3, с. 577—579.
121. *Оценка погрешностей измерения температуры в камере высокого давления*/А. П. Ряпосов, В. А. Соломыкин, Ю. М. Ротнер, В. С. Мазуренко. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975, с. 178—181.
122. *Очистка газов и сточных вод при производстве фосфорсодержащих удобрений*. — Тр. Науч.-исслед. ин-та по удобр. и инсектофунгицидам, 1976, вып. 228, с. 134.
123. *Петров В. С.* О природном генезисе алмаза. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 7. М., 1967, с. 124—132.
124. *Петров Т. Г., Трейвус Е. Б., Касаткин А. П.* Выращивание кристаллов из растворов. Л., Недра, 1967.
125. *Петрова Н. И., Безруков Г. Н.* Некоторые особенности термолуминесцентного свечения синтетических алмазов, полученных в различных углеродных средах. — Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 2, 333—335.
126. *Пиментел Д., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М., Мир, 1964.
127. *Пирозлектрические свойства кристаллов турмалина и канкринита в широком интервале температур*/С. Н. Дрождин, В. К. Новик, В. А. Копчик, И. Б. Кобяков. — Физ. твердого тела, 1974, т. 16, вып. 11, с. 3266—3269.
128. *Погодин Ю. В., Литвин Л. Т., Дронов В. В.* Ростовые дислокации в искусственном оптическом кальците. — В кн.: Выращивание кристаллов и их структура. Ч. II. Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1972, с. 226—229.
129. *Погодин Ю. В., Сергеев В. М.* Некоторые вопросы морфологии и оптические свойства монокристаллов искусственного кальцита. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 7. М., 1967, с. 190—196.
130. *Порошков А. П.* Морфология фторфлогопита из газовой фазы и срастание его с кристаллами железа. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, ч. 95, вып. 3, с. 348—352.
131. *Приборы и методы физического металловедения*/Под ред. Ф. Вейнберга. М., Мир, 1973.
132. *Природа дефектов в синтетическом  $\alpha$ -кварце*/Л. И. Цинобер, В. Е. Хаджи, Л. А. Гордиенко, М. И. Самойлович. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 6. М., 1965, с. 22—36.

160. Хаджи В. Е. Исследование закономерностей распределения неструктурной примеси в искусственном кварце. — Тр. ВНИИ пьезоопт. минерал. сырья, 1962, т. VI, с. 31—46.
161. Хаджи В. Е. Образование дислокаций в процессе роста кристаллов кварца. — Минерал. сб. Львовск. гос. ун-та, 1966, № 20, вып. 4, с. 418.
162. Хаджи И. П., Хаджи В. Е. Электронно-микроскопическое исследование синтетического кварца с неструктурной примесью. — Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 6, с. 1321—1322.
163. Хаин И. И. Теория и практика фосфатирования металлов. Л., Металлургиздат, 1973.
164. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 2. М., Металлургиздат, 1962.
165. Хетчиков Л. Н., Смирнова С. А., Аникин И. Н. Изменения карбонатных пород под влиянием паров фторсиликатного расплава. — В кн.: Экспериментальное исследование минералообразования. М., Недра, 1974, с. 47—52.
166. Хетчиков Л. Н., Шугурова Н. А. Исследование состава газов в искусственных минералах. — Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 1, с. 211—213.
167. Чирвинский П. Н. Искусственное получение минералов в XIX столетии. Унив. изв. Т. III. Киев, 1903—1906, с. 638.
168. Штейншлейгер В. Б., Мисежников Г. С., Лифанов П. С. Квантовые усилители СВЧ. (Мазеры). М., Изд-во «Сов. радио», 1971.
169. Штернберг А. А. О процессах кристаллизации в автоклавах. — В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., Наука, 1968, с. 46—57.
170. Шулепов С. В. Физика углеродистых материалов. М., Металлургия, 1972.
171. Щербань И. П. К вопросу о некоторых возможных формах переноса кремния в водных растворах и об условиях образования кремнезема. — Докл. АН СССР, 1967, т. 177, № 5, с. 1200—1203.
172. Электронно-микроскопическое исследование кристобалит-тридимитовых опалов/В. Г. Балакирев, Л. И. Цинобер, В. С. Коваленко и др. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4, с. 672—674.
173. Электронный парамагнитный резонанс и спектры оптического поглощения во фторфлогопите с примесью титана и ванадия/А. И. Новожилов, М. И. Самойлович, И. Н. Аникин, С. И. Матвеев. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1972, т. 8, № 8, с. 1465—1469.
174. A. o s. N 158061 (CSSR). Způsob pěstování monokrystalů s granátovou strukturou tažením z vlastního taveniny/Kvapil Josef, Kvapil Jiří. Perner V.
175. Ballman A. A., Laudise R. A., Rudd D. W. Synthetic quartz with a mechanical Q equivalent to natural quartz. — J. Appl. Phys. Letters, 1966, v. 8, № 2, p. 157—158.
176. Barrer R. H., Cole J. F., Viliger H. Factors governing the growth of crystalline silicates. — J. Chem. Soc., Sec. A., 1970, N 9, p. 1523—1533.
177. Barrer R. H., White E. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates. — J. Chem. Soc., 1952, N 5, p. 1561—1571.
178. Betterman P., Liebau F. The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions. — Contribs Mineral. and Petrol., 1975, v. 53, N 1, p. 25—36.
179. Bishop D. H., Kandic M., Morton J. R. Electronic structure of sulfate, thiosulfate and related ions. — J. Chem. Phys., 1966, v. 45, N 6, p. 1880—1885.
180. Bloss F. D., Gibbs G. V., Cummings D. Polymorphism and twinning in synthetic fluorophlogopite. — J. Geol., 1963, v. 71, N 5, p. 537—547.
181. Brady E. L. Chemical nature of silica carried by steam. — J. Phys. Chem., 1953, v. 57, N 7, p. 706.
182. Brice J. C., Whiffin P. A. C. Changes in fluid flow during Czochralski growth. — J. Cryst. Growth, 1977, v. 38, N 2, p. 245—248.
183. Bundy F. P., Strong H. M., Wentorf R. H. Methods and mechanisms of synthetic diamond growth. — Chem. and Phys. of Carbon, 1973, v. 10, p. 213—263.

184. *Cameron W. E.* Mullite: a substituted alumina. — *Amer. Miner.*, 1977, v. 62, N 7—8, p. 747—755.
185. *Carruthers J. R.* Flow transitions and interface shapes in the Czochralski growth of oxide crystals. — *J. Cryst. Growth*, 1976, v. 36, № 2, p. 212—214.
186. *Davidson A. T., Yoffe A. D.* Hopping electrical conduction and thermal breakdown in natural and synthetic mica. — *Phys. status solidi*, 1968, v. 30, N 2, p. 741—754.
187. *Dislocation—free* and low-dislocation quartz prepared by hydrothermal crystallization/R. L. Barns, P. E. Freeland, E. D. Kolb e. a. — *J. Cryst. Growth*, 1978, v. 43, N 5, p. 676—686.
188. *Dodd D. U., Fraser D. B.* The 3000—3900  $\text{cm}^{-1}$  absorption bands and anelasticity in crystalline  $\alpha$ -quartz. — *J. Phys. and Chem. Solids*, 1965, v. 26, N 4, p. 673—686.
189. *Ekström T., Tilley R. J. D.* The formation of cristobalite in evacuated ampoules and the transformation of cristobalite to amorphous silica. — *J. Cryst. Growth*, 1977, v. 38, N 2, p. 197—205.
190. *Elwell D., Scheel H. J.* Crystal growth from high temperature solutions. L.—N.-Y., Academic Press, 1975.
191. *Evans T.* Physical properties of diamond. — Clarendon press, Oxford, 1965.
192. *Evans T., Phaal C.* Dislocation loops in diamond. — *Phil. Mag.*, 1962, v. 7, N 77, p. 843—846.
193. *Evans T., Phaal C.* Imperfection in type 1 and 2 diamonds. — *Proc. Roy. Soc.*, 1962, v. A270, N 1343, p. 538—552.
194. *Flörke O. W.* Strukturanomalien bei Tridymit und Cristobalit. — *Ber. Dtsch. keram. Ges.*, 1955, B. 32, S. 369—381.
195. *Friedman J.* Immiscibility in the system  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  at 400° and 450° C. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, v. 72, N 14, p. 4570—4574.
196. *Genzel L.* Messung der Ultrarotabsorption von Glas zwischen 20 und 1300° C. — *Glastechn. Berichte*, 1951, N 3, S. 55—63.
197. *Genzel L., Neuroth N.* Eine Wechsellichtmethode zur Messung der Ultrarotabsorption bei hohen Temperaturen. — *Z. Physik*, 1953, B. 134, N 2, S. 127—135.
198. *Getting J. C., Kennedy G. C.* Effect of pressure on the emf of chromel—alumel and platinum 10% rhodium thermocouples. — *J., Appl. Phys.*, 1970, v. 41, N 11, p. 4552—4562.
199. *Guse W., Saalfeld H.* Das diffuse Beugungsbild von Mullit.  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . — *Z. Kristallogr.*, 1976, B. 143, S. 177—187.
200. *Haller W.* Fibrous silica. — *Nature*, 1961, v. 191, № 4789, p. 662.
201. *Jander G., Heukeshoven W.* Über amphotere Oxyhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. — *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1931, B. 201, N 3—4, S. 361—362.
202. *Jaccodine R. J., Kline R. K.* Whisker growth from quartz. — *Nature*, 1961, v. 189, N 4761, p. 298.
203. *Jaeger J. R.* Microwave acoustic amplification in copper doped ZnO. — IEE Ultrasonics simposium. New York, City, 1968, paper N 2.
204. *Jarchov O.* Atomanordnung und Strukturverfeinerung von Cancrinite. — *Z. Kristallogr.*, 1965, B. 122, N 5/6, S. 407—422.
205. *Kats A.* Hydrogen in  $\alpha$ -quartz. — *Philips Res. Repts*, 1962, v. 17, N 1—2, pp. 133—195, 201—279.
206. *Knippenberg W. F.* Growth phenomena in silicon carbide. — *Philips Res. Repts*, 1963, v. 18, № 3, p. 161.
207. *Laudise R. A.* Impurity content of synthetic quartz and its effect upon mechanical Q equivalent to natural quartz. — *Appl. Phys. Letters*, 1966, v. 8, № 2, p. 753—754.
208. *Laudise R. A.* Kinetics of hydrothermal quartz crystallisation. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, N 3, p. 562—566.
209. *Laudise R. A., Ballman A. A.* The solubility of quartz under hydrothermal conditions. — *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, N 8, p. 1369—1400.

210. *Mao H. K., Bell P. M., England J. L.* Tensional errors and drift of thermocouple electromotive force in the single-stage, piston-cylinder apparatus. — *Carnegie Inst. Annu. Rept. Dir. Geophys. Lab.*, 1970—1971, Washington, 1971, p. 281—287.

211. *McCauley J. W., Newham R. E., Gibbs G. V.* Crystal structure analysis of synthetic fluorophlogopite. — *Amer. Miner.*, 1973, v. 58, N 3—4, p. 249—254.

212. *McLaren A. C., Ocborne C. F., Saunders L. A.* X-ray topographic study of dislocations in synthetic quartz. — *Phys. status solidi (a)*, 1971, v. 4, № 1, p. 235—247.

213. *McLaren A. C., Phakey P. P.* Electron microscope study of Brazil twin boundaries in amethyst quartz. — *Phys. status solidi*, 1966, v. 13, N 2, p. 413—422.

214. *Merren W. J. R.* The use of electronic devices in the glass industry. — *J. Soc. Glass. Technol.*, 1951, v. 35, p. 230—240.

215. *Mizutani S.* Transformation of silica under hydrothermal conditions. — *J. Earth Sci. (Nagoya Univ.)*, 1966, v. 14, N 1, p. 56—88.

216. *Nakaijima Y., Morimoto N., Watanabe E.* Direct observation of oxygen vacancy in mullite,  $1,86\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  by high resolution electron microscopy. — *Proc. Japan. Acad.*, 1975, v. 51, N 3, p. 173—178.

217. *Nassau K., Prescott B. E.* A reinterpretation of smoky quartz. — *Phys. status solidi (a)*, 1975, v. 29, N 2, p. 659—663.

218. *Pat. N 3063886 (USA).* Boron oxide—lead oxide etchant and etching process/J. P. Remeika.

219. *Pat. N 3615264 (USA).* Hydrothermal method of growing zinc oxide crystals/J. W. Berry.

220. *Pat. N 3546036 (USA).* Process for etch—polishing sapphire and other oxides/H. M. Manasevit.

221. *Pat. N 3755023 (USA).* Technique for etch polishing single rare earth crystal synthetic garnet/D. Ch. Miller.

222. *Pat. N 1443835 (Great Brit.).* Method of producing synthetic single crystals/V. P. Butuzov, L. A. Gordienko, L. I. Tsinober, V. E. Khadzi.

223. *Spenser W. J., Haruta K.* Defects in synthetic quartz. — *J. Appl. Phys.*, 1966, v. 37, № 2, p. 549—553.

224. *Takagi K., Fukazawa F., Ichii M.* Inversion of the direction of the solid-liquid interface of the Czochralski growth of GGG crystals. — *J. Cryst. Growth*, 1976, v. 32, N 1, p. 89—94.

225. *Van Uitert L. G., Rubin J. J., Bonner W. A.* Preparation of single crystals of tungstates and molybdates. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1963, v. 43, p. 512—513.

226. *Walker A. C.* Hydrothermal growth of quartz crystals as related to phase considerations. — *Ind. Chem.*, 1954, v. 46, N 8, p. 1670—1676.

227. *Wentorf R. H.* Solution of carbon at high pressure. — *Berichte Bunsengesells. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, N 9—10, p. 975—982.

228. *Wood J. A.* The solubility of quartz in water at high temperatures and pressures. — *Amer. J. Sci.*, 1958, v. 256, N 1, p. 40—47.

229. *Wyart J., Sabatier G.* Nouvelles mesures de la solubilité du quartz de la tridymite et de la cristobalite dans leau sous pression au-dessus de la température critique. — *Acad. Sci., Compt. rend.*, 1955, v. 240, № 21, p. 1905—1907.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Глава I. Гидротермальный синтез</b> . . . . .	3
Математическая модель процесса растворения кварца в щелочных растворах. Ю. М. Путилин, Б. И. Песин, Г. В. Куриленко, О. В. Репича	3
Перекристаллизация аморфного кремнезема в кристобалит в гидротермальных условиях. В. Г. Балакирев, О. П. Комаров, В. С. Коваленко, А. А. Шапошников, Е. В. Дик	8
Выращивание монокристаллов канкринита. Ф. А. Белименко, В. Е. Хаджи	16
Влияние условий выращивания на совершенство кристаллов кальцита. В. Л. Бородин, В. В. Дронов, Г. П. Капранова, В. И. Лютин, В. Е. Хаджи	20
Области технического применения и гидротермальное выращивание кристаллов цинкита. В. П. Гурылев, О. Р. Дьяченко, В. В. Стефко	21
Об источниках ростовых дислокаций в кварце. В. Е. Хаджи, Л. А. Гордиенко, Г. П. Капранова	28
Исследование центров окраски природных и синтетических канкринитов методами ЭПР и оптической спектроскопии. А. И. Новожилов, Ф. А. Белименко, В. Е. Хаджи, И. Б. Кобяков, М. И. Самойлович	37
Нетривиальный пьезоэлектрический эффект в кристаллах канкринита. С. В. Колодцева, А. П. Андреев, Ф. А. Белименко, В. Е. Хаджи, М. И. Самойлович	41
Двойники синтетических кристаллов цинкита с симметрией $6/m\bar{3}m$ . В. П. Гурылев, О. Р. Дьяченко, <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">В. А. Мокиевский</span>	43
Влияние внешних воздействий на оптически активные центры кристаллов кварца. К. П. Семенов, А. А. Фотченков	46
Изучение кристаллов кварца, полученного во фторидных растворах, методами диэлектрической и оптической спектроскопии. С. В. Колодцева, Е. Н. Шурыгин, Л. М. Комарова, В. П. Орлова, В. С. Балицкий, Б. А. Дороговин, М. И. Самойлович	52
Внутреннее трение кристаллов кварца, выращенных из фторидного раствора. А. Ф. Вязанкин, А. А. Фотченков, В. С. Балицкий	58
Влияние условий роста на добротность и спектры внутреннего трения кристаллов искусственного кварца. М. Г. Бондаренко, А. Ф. Вязанкин, А. А. Фотченков, В. Е. Хаджи, Ж. В. Новожилова, А. А. Шапошников	60
Уровень фона на температурной зависимости внутреннего трения в кварце. М. Г. Бондаренко	64
Пьезоэлектрические модули кристаллов искусственного пьезокварца с примесями. А. П. Андреев, С. В. Колодцева, В. Е. Хаджи, Ж. В. Новожилова, В. С. Балицкий, И. Б. Махина, М. И. Самойлович	66
Коррозийная стойкость стали 1X18H9T в щелочных гидротермальных растворах в присутствии окиси цинка и фосфат-иона. О. Р. Дьяченко, В. П. Гурылев	68
<b>Глава II. Синтез расплавленными методами</b> . . . . .	72
Выращивание и исследование монокристаллов иттриево-алюминиевых гранатов с различными добавками. С. Ф. Ахметов, А. Г. Давыдченко, А. И. Поздняков, Е. В. Полянский, Ю. М. Путилин, Л. Н. Романов, А. А. Шапошников	72
Форма поверхности фронта кристаллизации и реальная структура кристаллов ИАГ, выращенных методом Чохральского. А. Г. Давыдченко, В. А. Нефедов, Е. В. Полянский, М. И. Тимошечкин, А. А. Шабалтай	75

	Травление кристаллов иттрий-алюминиевого граната расплавами смеси окислов иттрия и алюминия. С. Ф. Ахметов, А. Г. Давыдченко, В. А. Нефедов, Е. В. Полянский, А. А. Шабалтай	83
V +	Оптические свойства и теплоперенос в расплаве. В. Д. Гольшев, М. А. Гоник, Ю. М. Путилин	88
V +	Измерение теплопроводности расплавов диэлектриков при высоких температурах. В. Д. Гольшев, М. А. Гоник, Ю. М. Путилин	91
V +	Измерение спектрального коэффициента поглощения расплавов при высокой температуре. В. Д. Гольшев, В. А. Петров, Ю. М. Путилин	94
V +	Причины дефектного кристаллообразования фторфлогопита. В. П. Голенко, С. И. Матвеев, Ю. М. Путилин	99
V +	Механизм образования и формы включений металлического железа во фторфлогопите. В. П. Голенко, С. И. Матвеев, С. А. Смирнова	103
V +	Разложении фторфлогопита при высоких температурах. В. А. Ладыгин, М. М. Ладыгина, Ю. М. Путилин, В. М. Радянский, В. Г. Яроцкий	107
V +	Исследование влияния характера температурного поля на качество кристаллов фторфлогопита. В. А. Ладыгин, М. М. Ладыгина, Ю. М. Путилин, В. Г. Яроцкий	110
	Синтез и некоторые физические свойства фторфлогопита с примесью титана. С. И. Матвеев, А. И. Новожилов, Г. А. Капустина, М. И. Самойлович	111
	Оптическое поглощение $Fe^{2+}$ в монокристаллах синтетического фторфлогопита. В. М. Терехова, Б. Н. Колодиев, М. И. Самойлович	115
	Исследование некоторых соединений, перспективных для ювелирной промышленности. С. Ф. Ахметов, Г. Л. Ахметова, А. Г. Давыдченко, В. А. Нефедов, Е. В. Полянский	117
	Кристаллизация циркона из фторидных расплавов. В. П. Голенко, В. Ф. Иванов, С. И. Матвеев	121
V -	Электронно-микроскопическое исследование синтетического муллита. И. П. Хаджи, В. Г. Яроцкий, Э. А. Кишко, Ю. М. Путилин	123
	Синтез и исследование тонковолокнистого лешательрита. С. Ф. Ахметов, Г. Л. Ахметова, А. Г. Давыдченко, В. А. Нефедов, Е. В. Полянский, И. П. Хаджи	126
	Аппаратура для выращивания монокристаллов вольфрамата магния из раствора в расплаве. Л. И. Поткин	130
	Установка для измерения модуля упругости слонстых материалов в диапазоне температур до $1000^{\circ}C$ . В. А. Кишко	133
	<b>Глава III. Синтез при сверхвысоких давлениях</b>	135
	Методика измерения температуры в твердофазной камере высокого давления. Б. И. Заднепровский, В. А. Лаптев	135
	К механизму образования алмаза в системе металл — углерод. Н. Г. Санжарлинский, Г. Б. Бокий, В. А. Лаптев	141
	Некоторые закономерности кристаллизации алмаза при использовании различных графитов. Н. И. Петрова	145
	Особенности внутренней морфологии синтетических алмазов. Н. И. Петрова, Г. Н. Безруков	147
	Экспериментальные сведения о кристаллизации алмаза в силикатно-карбонатной системе. Д. Ф. Королев, Т. А. Узварик, Г. П. Клиентова, Ф. В. Баженова	150
	Электронно-микроскопическое изучение реальной структуры алмазов различного генезиса. Л. Д. Белименко, М. И. Самойлович	154
	Список литературы	161

1 р. 70 к.

НЕДРА