

МАТЕРИАЛЫ
ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ

РОСТ
И СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
С И Б И Р С К О Е О Т Д Е Л Е Н И Е

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
пм 60-летия СОЮЗА ССР
ВЫПУСК 708

МАТЕРИАЛЫ
ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ



НОВОСИБИРСК
«Н А У К А»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1988

РОСТ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР *Н. В. Соболев*



НОВОСИБИРСК
«Н А У К А»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ.
1988

УДК 548.549

Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1988. — 189 с.

ISBN 5—02—028773—3.

В сборнике представлены результаты оригинальных исследований сотрудников ИГиГ СО АН СССР, направленные на создание научной основы для синтеза практически важных минералов и выращивания кристаллов. Кристаллы выращены методами Чохральского, Бриджмена — Стокбаргера, гидротермальным и газотранспортным. Изучение фазовых равновесий, модельные эксперименты, термодинамические расчеты в сочетании с экспериментальными исследованиями по выращиванию кристаллов позволили определить условия образования кристаллов конкретных минералов. Приводятся результаты изучения макро- и микроморфологии, различных физических свойств, реальной структуры кристаллов.

Сборник предназначен для специалистов в области выращивания, исследования кристаллов, а также геохимиков и минералогов.

Рецензенты

доктор геолого-минералогических наук *Д. В. Калинин*
кандидат геолого-минералогических наук *Ю. М. Румянцев*

Утверждено к печати Институтом геологии
и геофизики им. 60-летия Союза ССР СО АН СССР

М $\frac{1904020000-749}{042(02)-88}$ 172—88—I

© Издательство «Наука», 1988

ISBN 5—02—028773—3

А. Г. Кирдяшкин

ТЕПЛОВЫЕ ГРАВИТАЦИОННЫЕ ТЕЧЕНИЯ В ГОРИЗОНТАЛЬНОМ СЛОЕ В УСЛОВИЯХ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ, ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ БОКОВОМ ПОДВОДЕ ТЕПЛА И ОХЛАЖДЕНИИ СВЕРХУ

ВВЕДЕНИЕ

Рост кристаллов из расплавов, раствор-расплавов и растворов происходит в условиях неоднородного поля концентрации и неизотермичности. В результате этих неоднородностей в жидкости возникают концентрационные и тепловые гравитационные течения, которые при определенных условиях могут терять устойчивость и при этом возникают нестационарные неизотермические течения. Управление процессом роста кристалла значительно осложняется из-за тепловых гравитационных, концентрационных, а при свободных поверхностях жидкости и термокапиллярных течений. Для управления процессом кристаллизации важно знать не только средние характеристики температурного поля, но и их локальные значения и изменение их во времени, что является современной задачей механики жидкости и газа, теплофизики.

Подвод тепла к объемам жидкости, из которой выращивается кристалл, часто осуществляется через боковую стенку с отводом его через верхнюю поверхность и другой торец, как это имеет место в методах горизонтальной направленной кристаллизации, в методе Чохральского и раствор-расплавном методе. В этом случае при боковом подводе тепла и охлаждении сверху может возникнуть горизонтальное течение, направленное у верхней ограничивающей поверхности от горячего торца, осложненное продольным валиковым течением из-за неустойчивой стратификации.

В данной работе исследуются тепловые гравитационные течения, возникающие в горизонтальном слое жидкости при подводе тепла на одном из торцов слоя и охлаждении сверху; нижняя поверхность теплоизолированная.

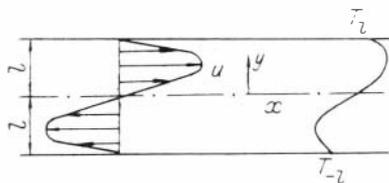
В плоском канале, нагреваемом снизу и охлаждаемом сверху, в условиях вынужденного установившегося течения возникают конвективные продольные валики при числах $Ra_{кр} = 1708$; $Ra_{кр}$ не зависит от скорости вынужденного течения и при отсутствии его $Ra_{кр} = 1708$ [Mori, Uchida, 1966]. В этой же работе методом конечных амплитуд и экспериментально также показано, что интенсивность теплообмена между горизонтальными ограничивающими поверхностями не зависит от скорости вынужденного течения, здесь действует тот же закон теплообмена, что и в горизонтальном слое, подогреваемом снизу, при отсутствии вынужденного течения.

Теоретически задача о термогравитационной и термокапиллярной конвекции в горизонтальном бесконечном слое жидкости под действием постоянного градиента температуры исследовалась в работе [Бирих,

1966]: при отсутствии перепада температуры между горизонтальными поверхностями получены решения о распределении температуры и скорости по толщине слоя и найдены условия теплообмена на горизонтальных поверхностях, при которых существует постоянный градиент температуры по толщине и длине слоя. Вблизи горизонтальных поверхностей теплообмена имеются области неустойчивой стратификации. Исследования устойчивости этого течения представлены в работе [Гершуни и др., 1974]. В статьях [Кирдяшкин и др., 1983; Кирдяшкин, 1985; Kir'dyashkin, 1984] даны результаты численного и лабораторного экспериментов, теоретические исследования и обзор литературы по тепловым гравитационным и термокапиллярным течениям в горизонтальном слое при боковом подводе тепла и теплоизолированными ограничивающими поверхностями. В работах [Барков, 1974; Ноготов, Синицин, 1976] представлены исследования периодических тепловых гравитационных течений, создаваемых модуляцией температуры боковой стенки, в условиях докритических и за- критических значений числа Рэлея в горизонтальном слое.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ГРАВИТАЦИОННЫХ ТЕЧЕНИЙ

Проанализируем гидродинамику и теплообмен в горизонтальном слое жидкости под действием горизонтального градиента температуры в условиях тепловой гравитационной конвекции при $x_0/2l \gg 1$, где x_0 — длина плоского слоя. Начало координат — в центре слоя, координаты ограничивающих горизонтальных границ $y = \pm 1$ (рис. 1).



Р и с. 1. Схема течения.

Рассмотрим течение вида $u = u_0(x)u(y)$. Из уравнения неразрывности $\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x} = 0$ следует: $v = - \int_0^y \frac{\partial u_0(x)}{\partial x} u(y) dy$,

где u, v — соответственно составляющие скорости вдоль осей x и y . При $\frac{\partial u_0(x)}{\partial x} = 0$: $v = 0$; $u(y)$; $T = A(x) + \theta(y)$ [Бирих, 1966]. Возможность экспериментального осуществления плоскопараллельного течения при $\frac{\partial T}{\partial x} = \text{const}$, $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{\pm 1} = 0$ для случая термогравитационной и термокапиллярной конвекции показана в работах [Кирдяшкин, 1985; Kir'dyashkin, 1984]. В плоском слое $\frac{x_0}{2l} \gg 1$, $\frac{v}{u} \ll 1$ и в уравнениях тепловой гравитационной конвекции пренебрегаем членами, содержащими v :

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} = \beta g T, \quad (1)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right), \quad (2)$$

$$u \frac{\partial T}{\partial x} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right). \quad (3)$$

Уравнение замкнутости потока имеет вид

$$\int_{-l}^{+l} u dy = 0, \quad (4)$$

где ρ — плотность, β — температурный коэффициент объемного расширения, g — ускорение силы тяжести, ν — коэффициент кинематической вязкости, a — коэффициент температуропроводности, T — температура, P — давление.

В уравнениях (2), (3) опускаем вторые производные по x из-за их малости относительно вторых производных по y , как это обычно принимается в уравнениях пограничного слоя [Шлихтинг, 1969].

Исключим давление из (2) и (3) и представим (2)—(4) в безразмерном виде:

$$\frac{\partial^3 u}{\partial y^3} = \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u^2}{\partial x} \right) \frac{\Delta T \beta g l^3}{2\nu^2}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \text{Ra} \cdot u \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (6)$$

$$\int_{-1}^{+1} u dy = 0, \quad (7)$$

где масштабы длины l , скорости — $\text{Ra} \frac{a}{l}$; масштаб температуры ΔT будем принимать в зависимости от конкретных граничных условий: число Рэлея $\text{Ra} = \frac{\Delta T \beta g l^3}{a\nu}$. Инерционным членом $u \frac{\partial u}{\partial x}$ в (5) пренебрегаем, так как он мал относительно двух других, особенно при больших значениях числа Прандтля $\text{Pr} = \nu/a$. Ниже будет сделана оценка величины этого члена относительно двух других. Для решения вида $u = u_0(x) \cdot u(y)$ из уравнения (5) следует, что решение для температуры можно представить в виде произведения функций $A(x)$ и $\theta(y)$:

$$T(x; y) = A(x) \cdot \theta(y). \quad (8)$$

Найдем закон изменения $A(x)$, при котором решение (8) удовлетворяет системе уравнений (5)—(7). Подставим решение (8) в уравнение (5):

$$\frac{\partial^3 u}{\partial y^3} = A'(x) \theta(y). \quad (9)$$

Из (9) следует, что

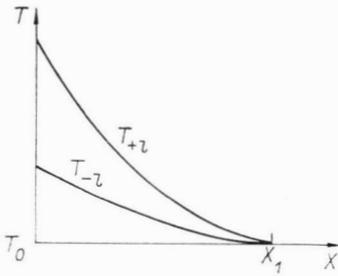
$$u = A'(x) \cdot u(y); \quad u_0(x) = A'(x). \quad (10)$$

Подставим значения скорости (10) и температуры (8) в (6): $A(x) \frac{\partial^2 \theta(y)}{\partial y^2} = \text{Ra} \cdot u(y) \cdot \theta(y) [A'(x)]^2$. Из этого уравнения следует, что решение вида (8) справедливо при

$$[A'(x)]^2 / A(x) = b = \text{const}. \quad (11)$$

Из (11) определим закон изменения $A(x)$:

$$A(x) = \left(\frac{b^{1/2} x + c}{2} \right)^2, \quad (12)$$



Р и с. 2. Характер изменения температуры па стенках в соответствии с (13).

т. е. решение (8) справедливо при параболическом законе изменения температуры вдоль слоя. Зависимость (12) можно, например, представить в виде

$$A(x) = \left(1 - \frac{x}{x_1}\right)^2, \quad (13)$$

где x_1 — расстояние, на котором температура в слое становится равной T_0 (рис. 2). В этом случае $b^{1/2} = -\frac{2}{x_1}$; $c = 2$. В качестве масштаба температуры можно принять $(T_{l,x=0} - T_0)$ или $(T_m - T_0)$, где $T_{l,x=0}$ — температура на верхней стенке при $x = 0$ и T_m максимальная температура в сечении $x = 0$.

Из (10) и (13) следует, что $\frac{\partial u_0(x)}{\partial x} = A''(x) = \frac{2}{x_1^2}$, и из уравнения неразрывности, как показано выше, получим $v = \frac{2}{x_1^2} v_0(y)$, т. е. скорость

убывает обратно пропорционально x_1^2 , и, следовательно, при больших значениях x_1 сделанное допущение в уравнениях свободной конвекции (1)—(3) о малости членов, содержащих v , справедливо.

Систему уравнений

$$\frac{\partial^3 u}{\partial y^3} = A'(x) \theta(y), \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2 \theta(y)}{\partial y^2} = \text{Ra } u(y) \theta(y) [A'(x)]^2 / A(x) \quad (15)$$

при граничных условиях

$$u = 0, \theta(1) = \theta_1 \text{ при } y = 1; u = 0, \theta(-1) = \theta_2 \text{ при } y = -1 \quad (16)$$

и условию (7) будем решать методом последовательных приближений [Швец, 1949].

В первом приближении примем $\frac{\partial^2 \theta(y)}{\partial y^2} = 0$, и решение для $\theta(y)$ при граничных условиях (16) будет иметь вид

$$\theta(y) = B_2 y + B_1, \quad (17)$$

где
$$B_1 = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}; B_2 = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}. \quad (18)$$

Из уравнения (14), учитывая (7), (16) и (18), получим

$$u = A'(x) \left[\frac{B_1}{3!} (y^3 - y) + \frac{B_2}{5!} (5y^4 - 6y^2 + 1) \right]. \quad (19)$$

Подставим в (15) значения $u(y)$ и $\theta(y)$ из (17) и (19), учитывая соотношение (11):

$$\frac{\partial^2 \theta(y)}{\partial y^2} = \text{Ra} b (B_2 y + B_1) \left[\frac{B_1}{3!} (y^3 - y) + \frac{B_2}{5!} (5y^4 - 6y^2 + 1) \right]. \quad (20)$$

Учитывая граничные условия (16), из (20) найдем:

$$\begin{aligned} (b \text{Ra})^{-1} \theta(y) &= \frac{B_1 B_2}{6!} (5y^6 - 13y^4 + 3y^2 + 5) + \\ &+ \frac{B_1^2}{3!} \left(\frac{y^5}{20} - \frac{y^3}{6} + \frac{7y}{60} \right) + \frac{B_2^2}{5!} \left(\frac{5y^7}{42} - \frac{3y^5}{10} + \frac{y^3}{6} + \frac{y}{70} \right) + \\ &+ (b \text{Ra})^{-1} B_2 y + (b \text{Ra})^{-1} B_1. \end{aligned} \quad (21)$$

Градиенты температуры вблизи ограничивающих поверхностей таковы:

$$(b \text{Ra})^{-1} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{+1} = - \frac{B_1 B_2 + B_1^2}{45} - \frac{2B_2^2}{1575} + (b \text{Ra})^{-1} B_2, \quad (22)$$

$$(b \text{Ra})^{-1} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{-1} = \frac{B_1 B_2 - B_1^2}{45} - \frac{2B_2^2}{1575} + (b \text{Ra})^{-1} B_2. \quad (23)$$

Тепловой поток (на единицу длины по ширине слоя z) в горизонтальном направлении складывается из потока, обусловленного теплопроводностью, и конвективного потока тепла:

$$q = q_{\text{т}} + q_{\text{к}} = \lambda \int_{-l}^{+l} \frac{\partial T}{\partial x} dy + c_{\text{p}} \rho \int_{-l}^{+l} u T dy.$$

Представим уравнение для q в безразмерном виде

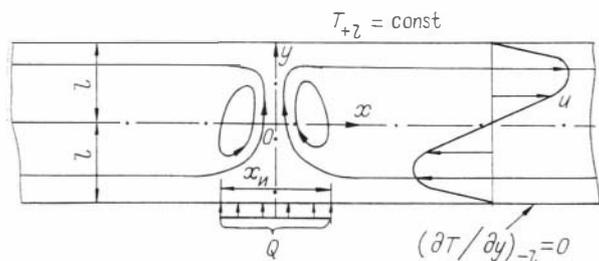
$$\frac{q}{\Delta T \lambda} = A'(x) \int_{-1}^{+1} \theta(y) dy + \text{Ra} A'(x) A(x) \int_{-1}^{+1} u(y) \theta(y) dy. \quad (24)$$

Подставляя в (24) соотношения для $u(y)$ и $\theta(y)$ из (19) и (21), получим

$$\begin{aligned} \frac{q}{\Delta T \lambda} &= 2A'(x) \left(\frac{B_1 B_2 \text{Ra} b}{175} + B_1 \right) + \\ &+ \text{Ra} A'(x) A(x) \left[-4,2328 \cdot 10^{-4} b \text{Ra} B_1^3 - \frac{2B_1 B_2}{45} \right], \end{aligned} \quad (25)$$

где первый член представляет количество тепла, переданного по всей толщине слоя теплопроводностью, а второй — за счет конвекции.

Из уравнения (25) следует, что кондуктивный поток меньше конвективного на порядок величины Ra . Таким образом, сделанное предположение о малости члена $\partial^2 T / \partial x^2$ относительно $\partial^2 T / \partial y^2$ справедливо. Второй (инерционный) член в правой части уравнения (5) мал по величине относительно других, так как производная равна нулю при максимальных величинах скорости $\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{y_m} = 0$; в верхнем и нижнем потоках и в окрестности $y = \pm 1$ и 0 величина мала. С увеличением числа $\frac{\partial u^2}{\partial x}$ Pr влияние инерционного члена уменьшается (при $\text{Pr} \rightarrow \infty \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u^2}{\partial x} \right) \rightarrow 0$).



Р и с. 3. Схема течения жидкости в горизонтальном слое при локальном подводе тепла и охлаждении сверху.

Экспериментальная реализация течений, соответствующих полученным выше решениям, затруднительна, так как на ограничивающих поверхностях при $x = \text{const}$ нужно создать $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\pm 1} \neq \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{\pm 1}$. В технологии получения кристаллов, как указывалось выше, часто создаются условия подвода тепла у боковой поверхности и отвод его с верхней горизонтальной поверхности.

Рассмотрим гидродинамику и теплообмен при локальном подводе тепла и отводе его через верхнюю горизонтальную поверхность (рис. 3).

В этом случае при $x \rightarrow \infty$ $T = T_1$; $T_1 = \text{const}$ — температура верхней пластины; если рассматривать в реальных приближениях T_1 , то существует такой путь $x = x_1$, при котором $T = T_1$. В дальнейшем все температуры отсчитываются от T_1 (например, температура охлаждающей поверхности $T_{+1} = 0$).

Рассматриваем вначале такие условия, когда вблизи охлаждающей поверхности не возникает валиковой конвекции из-за неустойчивой стратификации вследствие охлаждения сверху, т. е. $\text{Ra} = \frac{(T_m - T_1) \beta g l^3}{\alpha \nu} < \text{Ra}_{\text{кр}}$.

Задачу будем решать интегральным методом, как это обычно делается в задачах теории пограничного слоя [Шлихтинг, 1969]. В качестве профилей скорости и температуры принимаем решения, полученные выше для $A(x) = \left(1 - \frac{x}{x_1}\right)^2$. Этим самым мы предполагаем, что при охлаждении сверху организуется течение, по большей части слоя удовлетворяющее соотношениям (13), (19), (21), за исключением пристенной области охлаждения, где профили температуры принимаем аффинно подобными с масштабами T_m и $(1 - y_m)$ (y_m — координата T_m).

Уравнение теплового потока через слой жидкости, выведенное из теплового баланса элемента объема, заключенного между плоскостями $y = \pm 1$; x и $(x + dx)$, имеет вид

$$\frac{d}{dx} \int_{-1}^{+1} u T dy = a \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{+1} - a \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{-1}. \quad (26)$$

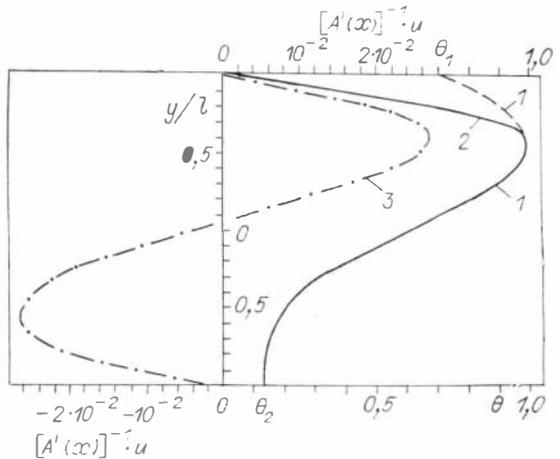
Уравнение (26) получено без учета тепла, переданного теплопроводностью слоя, так как оно много меньше тепла, переданного конвекцией.

Учитывая соотношения $u = A'(x)u(y)$ и (8), преобразуем (26) к виду

$$\text{Ra} \frac{d}{dx} [A'(x) A(x)] \int_{-1}^{+1} u(y) \theta(y) dy = A(x) \left(\frac{\partial \theta_{\text{CT}}}{\partial y} \right)_{+1}. \quad (27)$$

Р и с. 4. Профили скорости и температуры в горизонтальном слое при локальном подводе тепла и охлаждении сверху.

1 — профиль температуры по (21) и (35); 2 — профиль температуры вблизи поверхности охлаждения по (29) с учетом (21) и (35); 3 — профиль скорости по (19) и (35).



Подставляя в (27) значения $u(y)$ (19) и $\theta(y)$ (21) и учитывая (11) и (12), получим

$$\frac{3}{2} b Ra \left[-b Ra B_1^3 \cdot 4,2328 \cdot 10^{-4} - \frac{2B_1 B_2}{45} \right] = \left(\frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial y} \right)_{+1}. \quad (28)$$

Профиль температуры вблизи охлаждающей поверхности в области $1 \leq y \leq y_m$ рассматриваем афинноподобным профилю температуры (21) в этой же области (рис. 4, пунктирная ветвь и масштаб преобразования $(1 - \theta_1)$):

$$\theta_{\text{ст}}(y) = 1 - \frac{1 - \theta(y)}{1 - \theta_1}, \quad (29)$$

где θ_1 определяется из (18). В этом случае

$$\left(\frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial y} \right)_{+1} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{+1} \frac{1}{(1 - \theta_1)}. \quad (30)$$

Из (30) и (22) найдем

$$\left(\frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial y} \right)_{+1} = - \frac{b Ra}{1 - (B_1 + B_2)} \left[\frac{B_1 (B_1 + B_2)}{45} + \frac{2B_2^2}{1575} \right] + \frac{B_2}{1 - (B_1 + B_2)}. \quad (31)$$

Уравнение (28) и (31) преобразуем к виду

$$b Ra = \frac{Z \pm \sqrt{Z^2 - 2 \cdot 1,2698 \cdot 10^{-3} B_1^3 \frac{B_2}{1 - B_1 - B_2}}}{1,2698 \cdot 10^{-3} B_1^3}, \quad (32)$$

$$\text{где } Z = \frac{1}{1 - B_1 - B_2} \left[\frac{B_1 (B_1 + B_2)}{45} + \frac{2B_2^2}{1575} \right] - \frac{B_1 \cdot B_2}{15}.$$

Примем в качестве масштаба температуры $\Delta T = T_m$ при $x = 0$, тогда должно выполняться условие $\theta(y_m) = 1$. С хорошим приближением в нашем случае можно принять $y_m = 0,55$ и из уравнения (21) получим

$$b Ra (B_1 B_2 \cdot 6,745 \cdot 10^{-3} + B_1^2 \cdot 6,492 \cdot 10^{-3} + B_2^2 \cdot 1,858 \cdot 10^{-4}) + 0,55 B_2 + B_1 = 1. \quad (33)$$

Рассматриваем условие теплоизоляции нижней поверхности $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{-1} = 0$; тогда из (23) следует

$$b \text{ Ra} \left[\frac{B_1 \cdot B_2 - B_1^2}{45} - \frac{2B_1^2}{1575} \right] + B_2 = 0. \quad (34)$$

Из системы уравнений (32)—(34) можно относительно просто определить неизвестные $b \cdot \text{Ra}$, θ_1 и θ_2 следующим образом: фиксируем значение θ_2 и, варьируя θ_1 , находим общее решение для (32), (34); выбираем решение, удовлетворяющее условию (33). Для наших условий из (32)—(34) следует

$$b \text{ Ra} = 215,037; \theta_1 = 0,704; \theta_2 = 0,132. \quad (35)$$

Значение b (следовательно, x_1) и Ra (T_m) определим из начального интегрального условия

$$c_P \rho \int_{-l}^{+l} (uT)_{x=0} dy = Q, \quad (36)$$

которое преобразуем к виду

$$\int_{-1}^{+1} [A'(x) A(x) u(y) \theta(y)]_{x=0} dy = \frac{Q}{\lambda T_m}, \quad (37)$$

где Q — количество подведенного тепла на единицу длины по ширине слоя. Подставляя $u(y)$ и $\theta(y)$ в (19), (21) в (37), получим

$$\text{Ra} \cdot b^{1/2} \left[-b \text{ Ra} B_1^3 \cdot 4,2328 \cdot 10^{-4} - \frac{2B_1 B_2}{45} \right] = \frac{Q}{\lambda T_m}. \quad (38)$$

Из уравнений (35) и (38) определим x_1 и T_m :

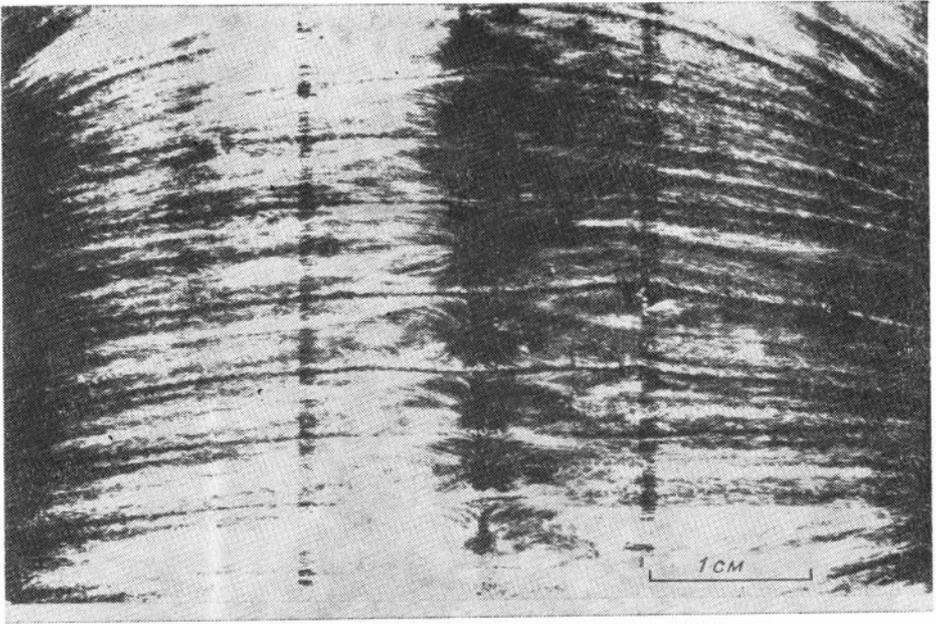
$$x_1 = 0,244 \cdot \text{Ra}_0^{1/3}, \quad (39)$$

$$T_m = 3,19 \cdot \text{Ra}_0^{-1/3} \frac{Q}{\lambda}, \quad (40)$$

где $\text{Ra}_0 = \frac{\beta g l^3 Q}{\alpha \nu \lambda}$.

Из уравнения (31) найдем $\left(\frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial y}\right)_{+1} = -3,86$. Таким образом, для условий $T_{+l} = 0$, $(\partial T / \partial y)_{-1} = 0$ при подводе тепла Q в окрестности $x = 0$ определены все параметры задачи: x_1 (39), следовательно, $A(x)$ (13); T_m (40); θ_1 и θ_2 (35); профили температуры для $1 \geq y \geq y_m$ (29), (21), при $y_m \geq y \geq -1$ (21); профиль скорости (19). Для $y = 0,55; 0,7; 0,8; 0,9; 1$ из (21) и (29) $\theta_{\text{ст}}(y)$ соответственно равна 1; 0,907; 0,685; 0,374; 0. На рис. 4 представлены профили скорости и температуры.

При охлаждении сверху создаются условия неустойчивой стратификации и может возникнуть валиковая конвекция с направлением их осей вдоль потока. Фотография картины течения жидкости (этиловый спирт) вблизи холодной стеклянной поверхности представлена на рис. 5. Течение визуализировалось с помощью алюминиевых частиц. Вертикальный и горизонтальный размеры валика равны l , и валиковое течение существует в потоке жидкости одного направления — от нагреваемого



Р и с. 5. Фотография картины течения у стеклянной охлаждающей верхней поверхности в слое этилового спирта: $2l = 5$ мм, $x_0 = 30$ мм, $Q = 31$ Вт/м.

торца. Характер течения в области нагревателя зависит от размера нагревателя $\frac{x_n}{2}$ (см. рис. 3): вблизи нижней нагреваемой поверхности возникает валиковая конвекция, которая существует у охлаждающей поверхности уже при $x = 0$ (см. рис. 5). Валиковая конвекция устойчива, если размер нагревателя $\frac{x_n}{2} \leq 2l$. При больших размерах нагревателя в окрестности $x = 0$ возникает ячеистая конвекция, переходящая при $x > 2l$ в валиковую. По мере охлаждения жидкости и уменьшения перепада температуры между жидкостью и охлаждающей поверхностью ($T_m(x)$) интенсивность валикового течения уменьшается, и при $Ra < Ra_{кр}$ течение затухает. В нашем случае $Ra_{кр} \approx 1700$ аналогично потери устойчивости в горизонтальном слое, подогреваемом снизу, с жесткими границами. Течение вблизи верхней холодной поверхности трехмерное при $Ra > 1700$.

В работе [Mori, Uchida, 1966] исследовалась устойчивость вынужденного ламинарного течения между двумя горизонтальными пластинами при подогреве снизу и охлаждении сверху. Если разность температур между стенками мала и течение в канале установившееся, то профили скорости и температуры соответственно параболический и линейный. При увеличении разности температуры выше критической возникают продольные валики, оси которых совпадают с направлением течения. Экспериментальные и теоретические исследования устойчивости показали, что $Ra_{кр} = 1708$, как и в горизонтальном слое с ограничивающими жесткими границами, подогреваемом снизу, при отсутствии вынужденного течения [Chandrasekhar, 1961]. Методом конечных амплитуд и экспери-

ментально также исследовались гидродинамика и теплообмен при местном влиянии вынужденного течения в канале и свободноконвективного валикового течения при $Ra > Ra_{кр}$ [Mori, Uchida, 1966]; было показано, что безразмерный коэффициент теплообмена (число Нуссельта $Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}$, где α — коэффициент теплообмена) в этих условиях не зависит от скорости вынужденного течения и полностью определяется валиковой конвекцией

$$Nu_B = 1 + 1,43 \left(1 - \frac{Ra_{кр}}{Ra_B} \right). \quad (41)$$

Закон теплообмена в окрестности $Ra_{кр}$ (41) тот же, что и для горизонтального слоя, подогреваемого снизу, без вынужденного движения [Hollands, 1965; Chandrasekhar, 1961].

Осредненное значение скорости при взаимодействии вынужденного и свободноконвективного валикового течения в плоском канале в области потери устойчивости [Mori, Uchida, 1966] имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{u} = (1 + 4y^2) + Re \int_{1/2}^y u'v' dy = (1 + 4y^2) + \\ + \int_{1/2}^y f_1(y) g_1(y) dy \left[\frac{407,4}{Pr^2 Re} \left(\frac{Ra}{Ra_{кр}} - 1 \right) \right] / \left[\frac{3,96}{Pr^2} \left(\frac{Ra}{Ra_{кр}} - 1 \right) + 5,08 \right], \end{aligned} \quad (42)$$

где $\bar{u} = u/u_0$; координаты ограничивающих горизонтальных пластин $\frac{y}{2l} = \pm 1/2$; $Re = \frac{u_0 2l}{\nu}$; $\int_{1/2}^y f_1(y) g_1(y) dy = Re F(y)$. Из (42) следует, что величина рейнولدсовых напряжений (второй член справа) не зависит от Re и определяется интенсивностью валикового течения; влияние его уменьшается с увеличением числа Pr^2 .

Коэффициент трения на стенке

$$\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \right)_{1/2} = 4 + 1,5239 \cdot 10^{-6} \frac{407,4}{Pr^2} \left(\frac{Ra}{Ra_{кр}} - 1 \right) / \left[\frac{3,96}{Pr^2} \left(\frac{Ra}{Ra_{кр}} - 1 \right) + 5,083 \right] \quad (43)$$

слабо зависит от рейнولدсовых напряжений (второй член справа) и уменьшается с ростом числа Прандтля во второй степени; влияние валикового течения на трение может проявляться при малых значениях Pr .

При граничных условиях, рассматриваемых в настоящей работе, на продольное течение накладывается валиковая конвекция, которая существует в слое l и потоке одного направления. Течение качественно схоже с исследуемым в работе [Mori, Uchida, 1966].

Будем рассматривать устойчивое валиковое течение при $Ra = \frac{\beta g l^3 T_m}{\alpha \nu} < 5 \cdot 10^4$. В этом случае, проводя аналогию с (42) и (43), влиянием рейнولدсовых сил пренебрегаем, а увеличение интенсивности теплообмена от конвективных валиков предполагаем таким же, как и в горизонтальном слое, подогреваемом снизу, при отсутствии осреднен-

ного продольного потока и при вынужденном течении: (41) при $1708 \leq \leq Ra < 2 \cdot 10^4$ и при $8 \cdot 10^3 < Ra < 10^5$

$$Nu_B = 0,22Ra_B^{1/4}. \quad (44)$$

Интенсивность теплообмена вблизи охлаждающей поверхности представим состоящей из двух частей: составляющая от продольного конвективного течения (q_K) и составляющая (q_B) от валикового течения, нормального к продольному:

$$\bar{q} = q_K + q_B, \quad (45)$$

где

$$q_K = \lambda \frac{T_m}{l} \left(-\frac{\partial}{\partial y} \right)_{+1} A(x), \quad (46)$$

$$q_B = Nu_B \lambda T_m A(x)/l. \quad (47)$$

Суммарный локальный тепловой поток

$$\bar{q} = \lambda \frac{T_m A(x)}{l} \left(-\frac{\partial}{\partial y} \right)_{+1} \left[\dots \right]. \quad (48)$$

Представим (48) в виде

$$\bar{q} = \lambda K_3 \frac{T_m A(x)}{l} \left(-\frac{\partial}{\partial y} \right)_{+1} \quad (49)$$

где $K_3 = 1 + Nu_B / \left(-\frac{\partial \theta_{ст}}{\partial y} \right)_{+1}$. Nu_B определяем из соотношений (41), (44), где

$$Ra_B = \frac{A(x) T_m \beta g l^3}{\alpha \nu} = Ra A(x) = Ra \left(1 - \frac{x}{x_1} \right)^2. \quad (50)$$

При решении уравнений свободной конвекции затруднительно учесть $K_3 = K_3(x)$. Поэтому в первом приближении увеличение интенсивности теплообмена за счет валикового течения (41) учтем через среднее значение

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial}{\partial y} \right)_{+1} K_3 &= \frac{1}{x_1} \int_0^{x_{кр}} \left[1 + 1,43 \left(1 - \frac{Ra_{кр}}{Ra_B} \right) \right] dy = \\ &= 2,43 + \frac{Ra_{кр}}{Ra} - 3,43 \left(\frac{Ra_{кр}}{Ra} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (51)$$

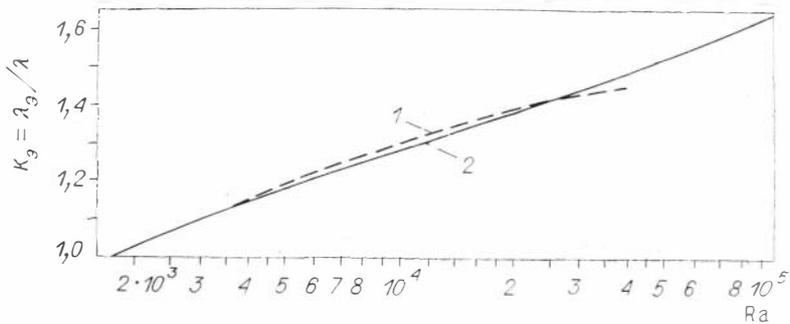
где $-\left(\frac{\partial \theta_{ст}}{\partial y} \right)_{+1} = 3,86$; $\left(1 - \frac{x_{кр}}{x_1} \right) = (Ra_{кр}/Ra)^{1/2}$, $x_{кр}$ — расстояние, при котором $Ra_B = Ra_{кр} = 1708$. Эффективный коэффициент теплопроводности равен

$$\lambda_3 = K_3 \lambda = \lambda \left\{ 1 + \frac{1}{3,86} \left[2,43 + \frac{Ra_{кр}}{Ra} - 3,43 \left(\frac{Ra_{кр}}{Ra} \right)^{1/2} \right] \right\}. \quad (52)$$

Проведя сделанные выше вычисления с использованием зависимости (44), получим

$$\lambda_3 = K_3 \lambda = \lambda \left\{ 1 + 0,0388 Ra^{1/4} \left[1 - \left(\frac{Ra_{кр}}{Ra} \right)^{3/4} \right] \right\}. \quad (53)$$

Результаты вычислений по соотношениям (52) и (53) представлены на рис. 6, из которого следует, что зависимость (53) хорошо соответствует



Р и с. 6. Зависимость K_3 от числа Ra (1 — по (52), 2 — по (53)).

(52) при $Ra_{кр} \leq Ra < 2 \cdot 10^4$ и может быть применена во всем диапазоне изменения числа Ra .

Зависимости (19), (39), (40) при учете влияния валикового течения имеют вид

$$T_m = 3,19 K_3^{-1/3} Ra_0^{-1/3} \frac{Q}{\lambda}, \quad (54)$$

$$x_1 = 0,244 K_3^{-2/3} Ra_0^{1/3}, \quad (55)$$

$$u = 2 \frac{T_m \beta g l^3}{x_1 \nu} u(y) \left(1 - \frac{x}{x_1}\right). \quad (56)$$

Определение K_3 проводится последовательными приближениями: из (40) определяем $Ra = \beta g T_m l^3 / \alpha \nu$ и из рис. 6 или (52), (53) — K_3 ; во втором приближении $Ra = \beta g T_m l^3 / \alpha \nu K_3^{4/3}$ и по его значению определяем K_3 . Достаточно третьего приближения для нахождения K_3 .

Экспериментальные исследования проводились на установке, представляющей собой прямоугольную ванну с размерами по x , y и z соответственно 198; 100 и 65 мм. Боковые стенки ванны с целью теплоизоляции были изготовлены из тройных оргстеклянных пластин с воздушной прослойкой между ними. Основание ванны располагалось на пенопластовой пластине с целью создания условий $(\partial T / \partial y)_{-1} = 0$. Верхний охлаждающий горизонтальный теплообменник был изготовлен из дюралевой ($6 \times 60 \times 195$ мм³) и оргстеклянной ($8 \times 60 \times 195$ мм³) пластин, соединенных резиновой прокладкой ($\delta = 7$ мм) так, что между ними была полость ($7 \times 44 \times 179$ мм³), по которой циркулирует термостатированная вода (термостат $U-10$), обеспечивающая постоянство температуры металлической поверхности теплообмена. Охлаждающая вода подводилась из термостата $U-10$ в центре теплообменной пластины ($x = 98$ мм) и отводилась по торцам ($x = 15$ и $x = 180$ мм). Температура охлаждающей поверхности измерялась с помощью четырех нихром-константановых термопар ($d = 0,1$ мм), установленных в металлическую пластину на расстоянии 0,5 мм от поверхности теплообмена в плоскости $z = 30$ мм и на расстоянии от бокового торца соответственно 28; 68; 98; 148 мм.

Температура в слое жидкости измерялась с помощью нихром-константанового термопарного зонда, изготовленного из проводов диаметром 0,1 мм; Г-образный зонд вводился через зазор 5 мм между задней стенкой ванны и торцом верхнего теплообменника. Термопары перемещались по вертикали (y), горизонтали (x) и путем поворота зонда по z .

Перемещение зонда по вертикали контролировалось катетометром В-630 с точностью 0,01 мм. Катетометр был установлен на координатном столе, позволяющем перемещение по X и измерение этих перемещений с точностью 0,1 мм.

ЭДС термопар измерялись цифровым ампервольтметром Ф-30, а осредненная температура жидкости — с помощью Ф-30 и частотомера-хронометра Ф-5041.

Измерение скорости течения жидкости в слое осуществлялось с помощью визуализации потока алюминиевыми частицами, которые находились в потоке во время всего эксперимента, длившегося 7—9 ч.

Слой с внесенными в него частицами (10÷15 мкм) был прозрачен по всей его ширине ($x_0 = 65$ мм). Скорость определялась по времени прохождения частицей фиксированного по сетке измерительной трубы катетометра В-630 расстояния.

Подвод тепла осуществлялся с помощью горизонтальной пластины ($x_n = 20$ мм, см. рис. 3), установленной заподлицо с нижней теплоизолированной поверхностью и в центре ванны. Координата $x = 0$ отождествлялась с осью симметрии расходящихся потоков у верхней охлаждающей поверхности (см. рис. 3).

Гидродинамика и теплообмен исследовались в слое этилового спирта (96%) толщиной $2l = 6$ мм, длиной $x_0 = 50$ мм; относительный размер

нагревателя $\frac{x_n}{4l} = 1,67$, $2Q = 66$ Вт/м. Валиковые конвективные течения возникают при $x = 0$, как это представлено на рис. 5. В области нагрева наблюдается вихревое течение (см. рис. 3). Далее формируется осредненное течение, параллельное ограничивающим поверхностям. Из соотношений (39), (40) следует $Ra_0 = 4,07 \cdot 10^5$, $x_1 = 18,09$ (54,3 мм), $T_m = 8,1^\circ\text{C}$, а следовательно, $Ra = 17496$.

Как показано выше, третьим приближением определяем по (53) $K_3 = 1,308$ и по (54) и (55) $T_m = 7,4^\circ\text{C}$; $x_1 = 15,13$ (45,4 мм). Результаты экспериментальных исследований для этого случая и сопоставление их с теоретическими результатами представлены на рис. 7—11. На рис. 7 изображены локальные тепловые потоки у охлаждаемой верхней поверхности. Значения теплового потока рассчитывались по зависимости (30):

$$q = \lambda \left(-\frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial y} \right)_{+1} \frac{T_m A(x)}{l} = 3,86 \frac{\lambda T_m}{l} \left(1 - \frac{x}{x_1} \right)^2, \quad (57)$$

где $x_1 = 54,3$ мм, и при учете теплопереноса валиковой конвекцией

$$q = 3,86 \frac{\lambda T_m K_3^{2/3}}{l} \left(1 - \frac{x}{x_1} \right)^2, \quad (58)$$

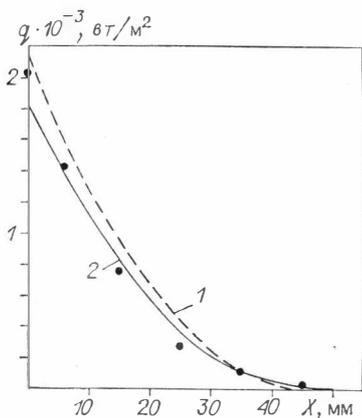
где $x_1 = 45,4$ мм.

Рассчитанные максимальные значения температур по длине слоя без учета валикового течения даны на рис. 8, а:

$$T_m(x) = T_m \left(1 - \frac{x}{x_1} \right)^2, \quad (59)$$

где $x_1 = 54,3$ мм, и с учетом валикового течения

$$T_m(x) = T_m K_3^{-2/3} \left(1 - \frac{x}{x_1} \right)^2, \quad (60)$$



Р и с. 7. Локальные значения теплового потока в слое этилового спирта ($2l = 6$ мм, $x_0 = 50$ мм, $Q = 33$ Вт/м, $Ra_0 = 4,07 \cdot 10^5$, $Ra = 17\,496$).

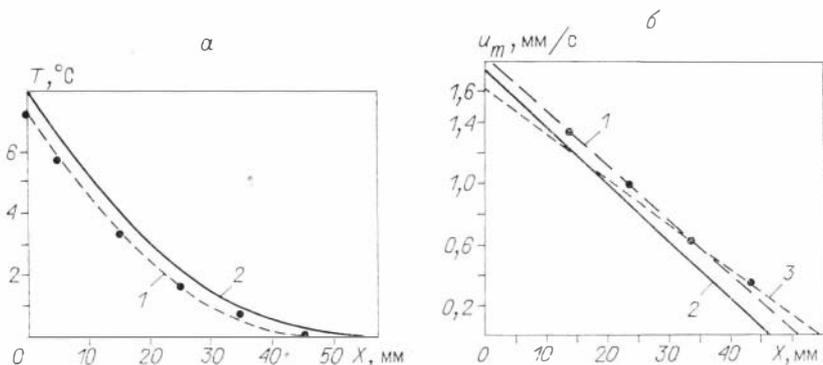
1 — по (58); 2 — по (57). Точки — экспериментальные значения.

где $x_1 = 45,4$ мм. Наблюдается хорошее совпадение эксперимента с зависимостью (60). Различия между решениями (59) и (60) при $x = 0$ составляют 10% и при $x = 20$ мм $\sim 21\%$.

Сопоставление максимальных значений скорости в слое с теоретическими проводится на рис. 8, б. При учете валикового течения характер изменения u_m одинаков с экспериментальным. На рис. 9 сравниваются теоретические профили температуры с экспериментальными. Расчет температуры проводился по зависимости

$$T = T_m \left(1 - \frac{x}{x_1}\right)^2 \theta(y), \quad (61)$$

где T_m определяется по (40) или (54) и x_1 по (39) или (55); $\theta(y)$ определяем по (21), (35) при $y_m \geq y \geq -1$ и по (29), (21), (35) при $1 \geq y \geq y_m$; зависимость $\theta(y)$ также представлена на рис. 4. Пунктирными линиями на рис. 9 нанесены решения без учета возмущений температуры валиковой конвекцией, сплошные линии — решения с учетом переноса тепла продольными валиками. Экспериментальные точки — средние значения температуры. Наблюдается удовлетворительное соответствие эксперимента

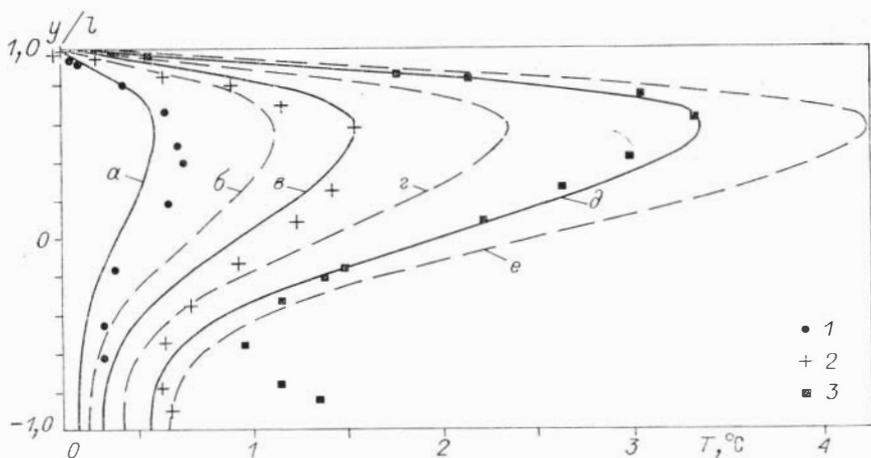


Р и с. 8. Изменение максимального значения температуры (а) и скорости (б) по длине слоя ($2l = 6$ мм).

а: 1 — по (60); 2 — по (59).

б: 1 — осредняющая экспериментальная зависимость; 2 — по (56); 3 — без учета валикового течения по (36) при $x_1 = 54,3$ мм, $T_m = 8,1^\circ\text{C}$.

Точки — экспериментальные значения.

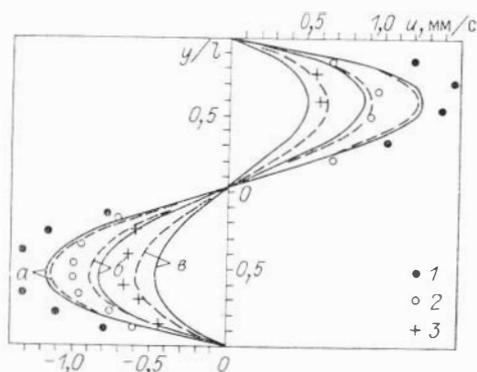


Р и с. 9. Профили температуры по толщине слоя $2l = 6$ мм при различных x ; $Q = 33$ Вт/м.

1—3 — экспериментальные данные при x соответственно 34 мм (1), 25 (2) и 15 мм (3).
 а — е — теоретические кривые по (61) с учетом (а, в, д) и без учета (б, з, е) валикового течения при x соответственно 34 мм (а, б), 25 (в, з) и 15 мм (д, е).

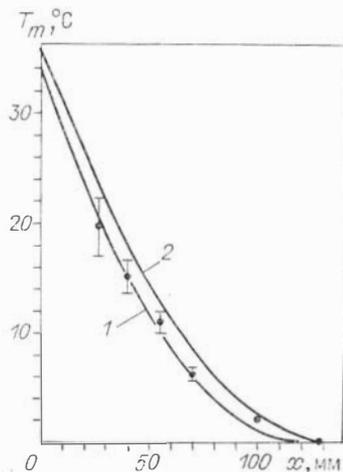
с расчетом при учете теплопереноса валиковой конвекцией. Различия отмечаются вблизи нижней поверхности, где в эксперименте не удалось создать строго условие $(\partial T/\partial y)_{-1} = 0$.

При малых значениях x прослеживаются различия в значениях скорости между экспериментом и расчетом (рис. 10). Это вызвано тем, что в области $0 \leq x \leq 10$ мм у нижней поверхности подводится тепло и воз-

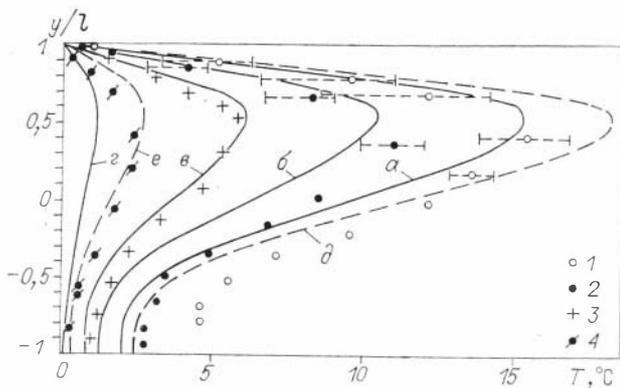


Р и с. 10. Профили скорости в слое этилового спирта $2l = 6$ мм.

1—3 — эксперимент при x соответственно 13 мм (1), 23 (2) и 33 мм (3).
 а — в — расчет по (19) и (56) при x соответственно 13 мм (а), 23 (б) и 33 мм (в) для $K_3 = 1$ (пунктирные кривые) и $K_3 = 1,308$ (сплошные кривые).



Р и с. 11. Изменение максимального значения температуры в слое глицерина при $2l = 19,1$ мм, $x_0 = 200$ мм, $Q = 190$ Вт/м, $T_1 = 31^\circ\text{C}$.
 1 — по (60); 2 — по (59).
 Точки — экспериментальные значения.



Р и с. 12. Профили температуры по толщине слоя глицерина при $2l = 19,1$ мм при различных x , $Q = 190$ Вт/м.

1—4 — эксперимент при x соответственно 40 мм (1), 55 (2), 70 (3) и 100 мм (4). a — e — теоретические кривые по (61) с учетом валиковой конвекции при $K_3 = 1,25$ ($a - z$) и при $K_3 = 1$ (θ, e) соответственно при $x = 40$ мм (θ) и 100 мм (e).

никает дополнительная гравитационная сила, которая не учитывается в решении. Согласно данным рис. 7—10, наблюдается удовлетворительное соответствие теории и эксперимента.

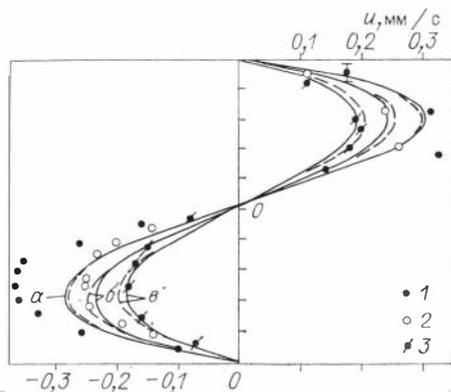
Сопоставление результатов расчета с результатами экспериментальных исследований для слоя глицерина при $2l = 19,1$ мм, $Q = 190$ Вт/м, $Q/\lambda = 672,5^\circ\text{C}$; $T_1 = 31^\circ\text{C}$, $x_0 = 170$ мм, $(\beta g/\alpha\nu)_{50^\circ\text{C}} = 3,54 \cdot 10^8$ $1/^\circ\text{C} \cdot \text{M}^3$, $Ra = 2,073 \cdot 10^5$, $Ra = 11\,180$, $x_1 = 14,44$ (138 мм), $T_m = 36,25^\circ\text{C}$ приведено на рис. 11—13. В этом случае, учитывая теплообмен при валиковой конвекции вблизи верхней поверхности, получим $K_3 = 1,25$, $x_1 = 12,44$ (119 мм), $T_m = 33,65^\circ\text{C}$. Наблюдается хорошее соответствие эксперимента для $T_m(x)$ с результатами расчета при учете валикового течения (рис. 11). Средние значения температуры и диапазон колебания температуры представлены на рис. 11 и 12. Колебания температуры вызваны тем, что имеет место дрейф валиков в плоскости $z = \text{const}$ и неподвижная термопара фиксирует изменение температуры от максимальной (в подъемном потоке) до минимальной (в опускном потоке).

Различия расчета и эксперимента по температурам (см. рис. 11 и 12) в окрестности x_1 связаны с завышением λ_3 в расчете из-за осреднения его по x_1 , в то время как в окрестности x_1 наблюдается затухание валиковой конвекции. Так же как и для слоя этилового спирта при малых x наблюдается различие расчета от эксперимента (рис. 13), что связано с нагревом снизу в области $1,0 > x > 0$ и возрастанием по этой причине продольной скорости и в нижнем возвратном потоке.

Р и с. 13. Профили скорости в слое глицерина при $2l = 19,1$ мм, $Q = 190$ Вт/м.

1—3 — эксперимент при x соответственно 40 мм (1), 54 (2) и 70 мм (3).

a — e — теоретические кривые, рассчитанные по (19) и (56) при x соответственно 40 мм (a), 54 (б) и 70 мм (e) для $K_3 = 1$ (пунктирная кривая) и $K_3 = 1,25$ (сплошная кривая).



В заключение следует отметить удовлетворительное соответствие результатов экспериментов и теоретического анализа. Изложенный метод можно применять для анализа свободноконвективных течений при $x_0 < x_1$, $T_{+l} = c \cdot A(x)$ и при фазовых переходах, которые имеют место в технологии получения кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

- Барков Ю. И. Влияние модуляции температуры боковой стенки на структуру конвективного движения в горизонтальной полости // Современные проблемы тепловой гравитационной конвекции.— Минск: ИТМО АН БССР, 1974.— С. 26—31.
- Бирих Р. В. О термокапиллярной конвекции в горизонтальном слое жидкости // ПМТФ.— 1966.— № 3.— С. 69—72.
- Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.— 720 с.
- Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М., Мызников В. М. Устойчивость плоскопараллельного конвективного течения жидкости в горизонтальном слое относительно пространственных возмущений // ПМТФ.— 1974.— № 5.— С. 145—147.
- Кирдяшкин А. Г. Термокапиллярные периодические течения. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1985.— 36 с.
- Кирдяшкин А. Г., Полежаев В. И., Федюшкин А. И. Тепловая конвекция в горизонтальном слое при боковом подводе тепла // ПМТФ.— 1983.— № 6.— С. 122—128.
- Ноготов Е. Ф., Силицин А. К. Термоконвективные волны в горизонтальном ограниченном слое несжимаемой жидкости // ИФЖ.— 1976.— Т. 31, № 1.— С. 79—85.
- Швец М. Е. О приближенном решении некоторых задач гидродинамики пограничного слоя // ПММ.— 1949.— Т. 13, № 3.— С. 257—266.
- Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя.— М.: Наука, 1969.— 742 с.
- Chandrasekhar S. Hydrodynamic and hydromagnetic stability.— Oxford, Clarendon Press, 1961.
- Hollands K. G. T. Convective Heat transfer between rigid horizontal rounderies after instability // The Physics of Fluid.— 1965.— N 2.— P. 1965.
- Kirdyashkin A. G. Thermogravitational and thermocapillary flows in a horizontal liquid layer under the conditions of a horizontal temperature gradient // Int. J. Heat Mass Transfer.— 1984.— V. 27, N 8.— P. 1205—1218.
- Mori Y., Uchida Y. Forced convective heat transfer between horizontal flat plates // Int. J. Heat. Mass Transfer.— 1966.— V. 9.— P. 803—817.

В. Э. Дистанов, А. Г. Кирдяшкин, Б. Г. Ненашев

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНУДИТЕЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РАСПЛАВА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА — СТОКБАРГЕРА

Минерал прустит — Ag_3AsS_3 , представляющий большой интерес как материал для приборов оптоэлектроники, обладает рядом интересных свойств: высоким показателем преломления ($n_0, n_e > 2,4$), большим двулучепреломлением ($\Delta n = 0,21—0,28$), широкой областью прозрачности (0,6—13,5 мкм), большой величиной поляризуемости (в 50 раз больше, чем у кристаллов KDP), малым (меньше $0,1 \text{ см}^{-1}$) коэффициентом поглощения света в широком диапазоне длин волн, высоким коэффициентом акустооптического качества ($M_2 = 300 \cdot 10^{-8} \text{ с}^3/\text{г}$ для $\lambda = 0,6328 \text{ мкм}$). Прустит используется для генерации второй гармоники CO_2 -лазера и суммарных и разностных частот в области прозрачности, для визуализации

зации ИК-изображений. На основе монокристаллов прустита созданы параметрические генераторы света, акустооптические ячейки.

В природе прустит встречается в основном в сплошных массах, в виде вкраплений, прожилков, примазок. Кристаллы столбчатые (короткостолбчатые) или призматические ромбоэдрического, чаще скаленоэдрического габитуса длиной от долей миллиметра до нескольких сантиметров, в основном в виде друз. Для природных кристаллов прустита резко выражено пластинчатое двойниковое строение, зональность и сростания с другими минералами [Рамдор, 1962]. Химический анализ некоторых природных образцов прустита дает до 3,7% Sb, а также Fe, Co, Pb, наличие которых, по-видимому, связано с присутствием в прустите соответствующих сульфидов или сульфосолей (например, пирита, галенита, пираргирита и др.). Прустит встречается в гидротермальных жильных месторождениях серебро-свинцово-цинковых руд, а также в гидротермальных рудах пятиметалльной уран-серебро-висмут-кобальт-никелевой формации. Прустит принадлежит к числу наиболее поздних гипогенных минералов, отлагается путем замещения ранних сульфидов, а также путем взаимных замещений [Вольнский, 1949]. Известны псевдоморфозы прустита по серебру. Прустит находят в ассоциации с галенитом, сфалеритом, аргентитом, пиритом, блеклыми рудами, пираргиритом, кварцем, кальцитом, самородными мышьяком и серебром, касситеритом, а также с арсенидами никеля и кобальта. Встречается он в виде неправильных выделений в галените (размерами 0,03—0,001 мм), либо в виде наростов из мельчайших кристаллов.

Синтез прустита осуществляли гидротермальным методом (например [Senarmon, 1851; Peacock, 1946; Beland, 1948]), пиросинтетическим сплавлением серебра, мышьяка и серы [Wernick, Benson, 1957; Буцко и др., 1967; Bardsley, Jones, 1968a; Гурзан и др., 1973; Gentile, Stafsudd, 1968; и др.], сплавлением сульфидов серебра и мышьяка [Bardsley, Jones, 1968a; Wöhler, 1838; Jaeger, Klooster, 1912], серебра и серы с сульфидом мышьяка [Wehmeier et al., 1968], взаимодействием хлорида серебра с сульфидом мышьяка (метод Зоммерлада) [Sommerlad, 1897, 1898], хлоридов серебра и мышьяка в токе сероводорода [Durocher, 1851]. Наиболее перспективным методом получения гомогенных образцов прустита, пригодных для выращивания из них качественных монокристаллов, оказался метод сплавления серы, мышьяка и серебра с избытком мышьяка и серы по отношению к стехиометрии Ag_3AsS_3 [Годовиков и др., 1975a; Гурзан и др., 1975]. При использовании других методов синтеза получение гомогенных образцов прустита весьма затруднительно.

При синтезе прустита гидротермальным методом получается поликристаллическая масса с размером отдельных кристаллов менее 1 мм. Дальнейшие исследования подтвердили невозможность получения больших (более 1 мм) кристаллов прустита этим методом [Ганеев и др., 1971]. Методами зонной плавки, Чохральского, Степанова, Стронга, Штребера, горизонтальной направленной кристаллизации качественных монокристаллов прустита получить не удалось [Bardsley, Jones, 1968a, б; Gentile, Stafsudd, 1968; Holovey et al., 1971]. Только методом Бриджмена — Стокбаргера были получены высококачественные монокристаллы этого минерала [Bardsley, Jones, 1968a, б; Wehmeier et al., 1968; Holovey et al., 1971; Головей и др., 1977; Годовиков и др., 1981].

Среди задач получения монокристаллов прустита основной в настоящее время является исследование условий синтеза и выращивания ук-

рушенных монокристаллов высокого оптического качества [Годовиков и др., 1980, 1981]. Один из путей решения этой задачи — применение принудительного перемешивания расплава прустита при выращивании из него монокристалла. До наших исследований [Годовиков и др., 1980, 1981; Дистанов, Ненашев, 1981; Godovikov et al., 1982] не было известно случаев применения модулированного вращения ростовой ампулы при выращивании кристаллов методом Бриджмена — Стокбаргера. Ранее принудительное перемешивание расплава ускоренным вращением ампулы использовали для выращивания кристаллов больших размеров в методе «раствор — расплав» [Scheel, Shulz-Du Bois, 1971; Scheel, 1972; Tolksdorf, Welz, 1972; Chu et al., 1976], в методе Чохральского [Scheel, 1972] и при очистке веществ методом зонной плавки [Bollen et al., 1967].

Шульц-Дю Бои [Shulz-Du Bois, 1972] отметил, что равномерное вращение ампулы не ведет к достаточному перемешиванию расплава, поскольку ампула и расплав вращаются с одной угловой скоростью. Вследствие этого перемешивание расплава вращением ампулы с постоянной скоростью гораздо менее эффективно, чем даже перемешивание посредством свободной конвекции. Главное достоинство вращения с постоянной скоростью состоит в том, что оно способствует усреднению температурных градиентов в кристалле, возникающих вследствие температурной асимметрии печи.

Одно из основных достоинств применения принудительного перемешивания расплава — уменьшение толщины диффузионного слоя на фронте кристаллизации, что позволяет увеличить скорость роста кристаллов без ухудшения их качества.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Синтез и выращивание монокристаллов прустита проводили в соответствии с требованиями, изложенными в работах [Годовиков и др., 1980, 1981]. Ампулы для этих целей изготавливались из кварцевых трубок оптического качества. Навески прустита брали в инертной атмосфере осушенного аргона из мышьяка марки ОСЧ 19-5, серы марки ОСЧ 16-5, серебра марки СВЧ-00, прошедших дополнительную очистку по методикам ИГиГ СО АН СССР. Так как оптическое качество монокристаллов прустита зависит от состава исходной шихты [Гурзан и др., 1975; Федорова и др., 1978] и небольшое отклонение от определенного состава приводит к появлению кристаллов плохого качества, то состав этой шихты во всех опытах был приблизительно одинаковым (см. таблицу). Строго одинаковый состав кристаллов в разных опытах получали разделением синтезированного вещества на два и более образца. Для получения строго одинаковых составов для всех опытов необходимо просинтезировать в одной ампуле навеску массой ~ 8 кг, что в лабораторных условиях весьма затруднительно. В процессе синтеза и выращивания кристаллов прустита образцы проходят дегазацию от примесных газов [Годовиков и др., 1975б], так как, несмотря на принятые предосторожности (работа в особо чистых условиях, в инертной атмосфере, при высоком вакууме, специальная подготовка кварцевых ампул, дополнительная очистка исходных простых веществ и т. п. [Годовиков и др., 1980, 1981]), количество газовых примесей может быть значительным, резко ухудшая оптическое качество кристаллов.

Относительные отклонения содержания As и S составов исходной шихты

№ опыта	Относительные отклонения содержания		№ опыта	Относительные отклонения содержания	
	As	S		As	S
76-66	1,000009	1,000004	79-44	1,000000	1,000000
76-46	1,000006	1,000001	80-8	1,000000	1,000017
76-47	0,999990	1,000001	80-7	1,000000	1,000002
76-60	0,999996	1,000010	79-32	0,999999	1,000001
76-69	0,999986	1,000000	80-5	1,000001	1,000001
81-6	1,000000	1,000000	79-43	1,000000	1,000001
82-1	0,999999	1,000003	79-13	1,000000	1,000002
79-31	1,000001	1,000001	79-38	1,000000	1,000001
81-2	1,000000	1,000002	79-30	1,000001	1,000001
81-5	1,000000	1,000000	79-12	1,000004	1,000001
80-14	0,999999	1,000002	77-64	1,000003	1,000002
81-1	0,999999	1,000001			

Примечание. Расчет составов проводился по серебру. Точность относительного содержания As $\pm 0,000003$, S $\pm 0,000007$.

Оптическое качество монокристаллов прустита определяли по методикам, разработанным в ИГиГ СО АН СССР [Сербуленко, Грика, 1980]. Метод коноскопии с точечным источником света позволяет производить визуализацию границ (мало- и большеугловых) блоков. Оптическое качество монокристаллов оценивали количественно по величине оптического разрешения (φ/φ_0), определяемого с помощью «мир» абсолютного контраста, а также по величине коэффициента поглощения (K), который можно определить по спектрам пропускания, используя формулу

$$K = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2} \right], \quad (1)$$

где T — пропускание, d — толщина кристалла, R — коэффициент отражения, который рассчитывается по формуле [Панков, 1973]

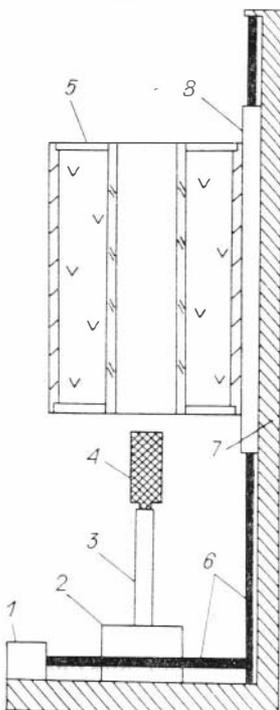
$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2. \quad (2)$$

Показатели преломления в обыкновенном n_o и необыкновенном n_e лучах можно рассчитать по уравнениям типа Зеллмейера [Hulme et al., 1967]

$$n_o^2 = 7,483 + 0,474/(\lambda^2 - 0,09) - 0,0019\lambda^2, \quad (3)$$

$$n_e^2 = 6,346 + 0,342/(\lambda^2 - 0,09) - 0,0011\lambda^2, \quad (4)$$

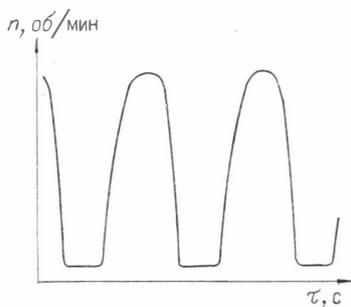
где λ — длина волны (мкм).



Р и с. 1. Схема ростовой установки.

1 — механизм подъема печи; 2 — механизм вращения ампулы; 3 — штук-держатель; 4 — ампула; 5 — печь; 6 — «червячный» механизм; 7 — станция установки; 8 — механизм крепления печи.

Р и с. 2. Характер зависимости изменения скорости вращения ампулы.



Спектры монокристаллов прустита снимали на спектрофотометрах СФ-8 (видимая и ближняя ИК-области спектра) и Спекорд-ИК ($\lambda > 2,2$ мкм).

Принудительное перемешивание расплава прустита осуществляли вращением ампулы вдоль ее продольной оси со скоростью, периодически изменяющейся во времени от некоторого минимального значения до некоторого максимального. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1, а на рис. 2 приведен график изменения скорости вращения ампулы во времени.

ПРИНУДИТЕЛЬНОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ РАСПЛАВА ПРУСТИТА

При выращивании кристаллов вертикальным методом Бриджмена — Стокбаргера в идеальном случае при отсутствии радиальных градиентов температуры по всей высоте расплава теплоперенос должен осуществляться с помощью теплопроводности и молекулярной диффузии. Однако в реальных условиях механическое равновесие расплава отсутствует по ряду причин: температура является функцией не только высоты, но и других координат, либо времени; угол между осью ампулы и вертикалью не равен нулю и т. п. [Кривандина и др., 1980]. Поэтому в процессе роста кристаллов без принудительного перемешивания расплава движение потоков в нем происходит за счет свободной конвекции. Однако свободная конвекция не обеспечивает эффективного перемешивания расплава и может положительно влиять на процесс кристаллизации лишь при малых скоростях роста. Для увеличения скоростей движения потоков в расплаве в случае свободной конвекции необходимо создавать большие температурные градиенты, что приводит к сильному перегреву расплава и, как следствие, к возникновению в кристаллах значительных температурных напряжений и благоприятных условий для образования примесей в виде других фаз системы $Ag-As-S$, а также в конечном счете малогловых границ.

Любая система подразумевает набор размерных физических параметров. Удобно систему характеризовать безразмерными параметрами, так называемыми критериями подобия. Критерии подобия имеют определенный физический смысл, так как представляют собой отношение однотипных физических величин. Кроме того, они позволяют сравнивать системы между собой, что очень важно, например, при моделировании. Свободная конвекция описывается, в частности, такими критериями:

числа Грасгофа (Gr), Прандтля (Pr) и др. [Шлихтинг, 1969]:

$$Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot l^3 \cdot \Delta T}{\nu^2}, \quad Pr = \frac{\nu}{a} \quad (5)$$

где g — ускорение силы тяжести, β — объемный коэффициент термического расширения, ΔT — разность температур между твердым телом и жидкостью на большом расстоянии от тела, ν — кинематическая вязкость, a — коэффициент температуропроводности, l — характерный размер тела.

Число Грасгофа является основной характеристикой свободной конвекции; описывает соотношение архимедовых сил и сил вязкостного трения. Число Re характеризуется соотношением инерционных сил и сил вязкостного трения:

$$Re = \frac{v \cdot r}{\nu}, \quad (6)$$

где v — линейная скорость вращения, r — внутренний радиус ампулы.

Число Pr представляет собой отношение переноса количества движения (конвекция) к переносу тепла теплопроводностью (телоперенос) и зависит только от свойств жидкости. При $Pr < 1$ тепловой пограничный слой толще скоростного.

Интенсивность перемешивания расплава при ускоренном вращении ампулы можно описать с помощью критерия Тейлора (Ta) [Леонтьев, Кирдяшкин, 1967]:

$$Ta = \frac{(\omega_{\max}^2 - \omega_0^2) r^4}{\nu^2}, \quad (7)$$

где ω_{\max} , ω_0 — максимальная и средняя угловая скорости вращения ампулы, r — внутренний радиус ампулы.

Заменяв в формулах (5) и (6) l на r , получим, что расплав прустита во вращающейся с переменной скоростью ампуле имеет следующие значения критериев подобия: $Pr = 0,38$; $Gr \approx 3000$; $Re_{\max} = (1,4 \div 10,0) \times 10^3$; $Re_{\min} = (0,63 \div 6,0) \cdot 10^3$; $Ta = (1 \div 60) \cdot 10^6$ при $r = 1,3$ см, $\Delta T = 1$ град/см, $\Lambda = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Вт/см·град [Николаев и др., 1979], $\beta \approx 3 \times 10^{-5}$ град $^{-1}$. Отношение Ta к Gr изменялось от 330 до 19 000. Оно показывает, что процесс кристаллизации прустита при использовании принудительного перемешивания расплава происходит в условиях, когда влияние тепловых гравитационных сил значительно меньше центробежных, возникающих при модулированном вращении ампулы с расплавом.

Для определения влияния интенсивности перемешивания расплава прустита на оптическое качество его кристаллов нами исследовалась зависимость коэффициентов поглощения света от относительного числа Тейлора

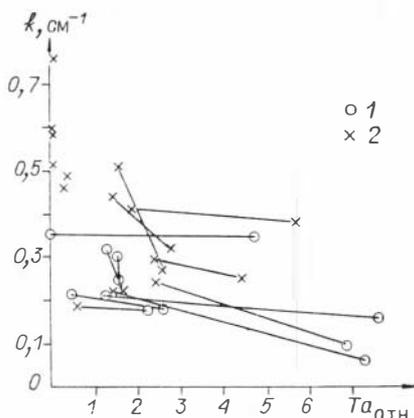
$$Ta_{\text{отн}} = Ta/Ta_0. \quad (8)$$

Результаты опытов приведены на рис. 3. Во всех опытах скорость роста кристаллов была $5,8 \cdot 10^{-8}$ м/с, внутренний диаметр ампул до 33 мм, масса каждого кристалла 120 г, состав кристаллов был строго одинаков для условий, которые на рис. 3 соединены линиями.

При относительно небольших интенсивностях перемешивания расплава ($Ta_{\text{отн}} < 0,42$) не удалось получить монокристаллы прустита высокого ($\varphi/\varphi_0 \leq 1,06$) оптического качества. При отсутствии принудитель-

Р и с. 3. Зависимость коэффициента поглощения k монокристаллов прустита ($\lambda = 780$ нм) от относительного числа Тейлора $Ta_{отн}$.

1 — монокристаллы с величиной оптического разрешения $\varphi/\varphi_0 < 1,06$; 2 — кристаллы с малоугловыми границами.



ного перемешивания ($Ta = 0$) удавалось получать монокристаллы прустита с $\varphi/\varphi_0 \leq 1,06$ диаметром не более 24 мм. Возможно, что при значительно меньших скоростях роста получить кристаллы оптического качества большого диаметра без принудительного перемешивания расплава удастся в том случае, если будет решена техническая сторона вопроса.

Кристалл прустита 76-66 ($Ta_{отн} = 0,04$), в котором четко прослеживаются зарождающиеся в конусной части малоугловые границы, а также полосы захвата включений, по форме соответствующие фронту кристаллизации, показан на рис. 4. Диаметр газовых включений, составляющих основную часть включений в кристаллах прустита, расположенных по малоугловым границам, изменяется от 10 до 15 мкм. В остальном объеме кристалла диаметр включений варьирует от 2 до 12 мкм. В кристаллах прустита, выращенных при небольших интенсивностях перемешивания расплава, велико число включений, неравномерно расположенных по объему кристаллов, малоугловых границ и в отдельных случаях крупной блочностью. Количество включений увеличивается, как правило, к концам кристаллов, образуя там сгущения включений.

Кристалл прустита с большими газовыми включениями ($Ta_{отн} = 0,06$) приведен на рис. 5. В начале его конусной части диаметр включений составляет ≈ 20 мкм. По всей длине кристалла четко прослеживаются полосы захвата включений (размеры включений от 20 до 40 мкм). В конце кристалла размер включений достигает нескольких миллиметров. Коэффициент поглощения в обыкновенном луче (при длине волны 780 мкм) увеличивается от $0,593 \text{ см}^{-1}$ в нижней части кристалла до $1,704 \text{ см}^{-1}$ в его конце.

Аналогичные картины распределения и размеров примесей наблюдались и в других кристаллах прустита, выращенных при слабой интенсивности перемешивания расплава.

Монокристаллы прустита высокого оптического качества ($\varphi/\varphi_0 \leq 1,06$) были получены при $Ta_{отн} > 0,42$, причем с увеличением $Ta_{отн}$ k уменьшается. Особенно четко эта корреляция наблюдается для образцов со строго одинаковым составом (см. рис. 3). В таких монокристаллах отсутствуют малоугловые границы с разориентировкой блоков более 30° [Годовиков и др., 1982] и включения размером более 1 мкм. Включения, как правило, особенно при больших $Ta_{отн}$, распределены равномерно по высоте кристалла. Идентификация таких включений затрудне-

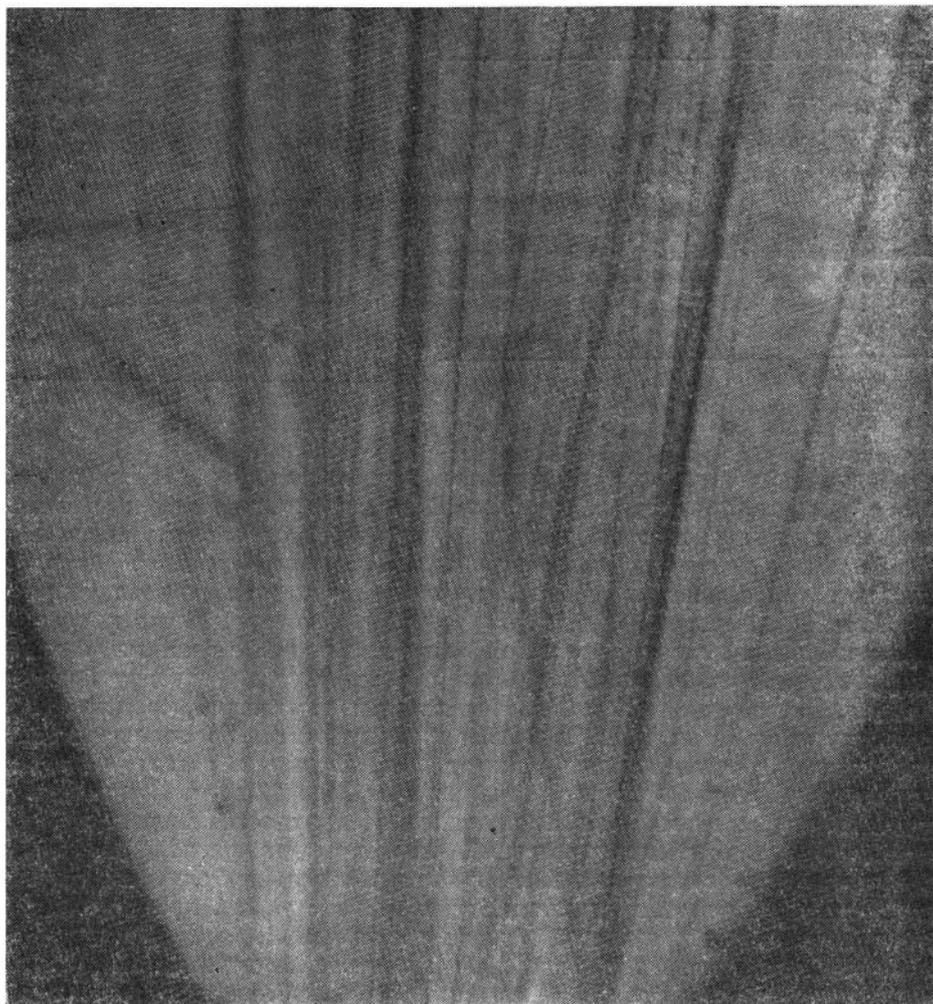


Рис. 4. Малоугловые границы и полосы захвата включений в кристалле прустита 76—66 ($T_{a_{отн}} = 0,04$). Ув. 20.

на из-за малости их размеров; изучение с помощью микроскопа МИИ-4 показало двойной характер этих включений: газовый и твердофазный. Различия K для одного и того же значения $T_{a_{отн}}$ (см. рис. 3, $T_{a_{отн}} > 0,42$) связаны, очевидно, с неоднозначностью, возникающей из-за недостаточной точности при выполнении технологических операций (например, отпайка ампул), с недостаточной чистотой исходных веществ (особенно серы), с невыясненными причинами влияния технологических процессов и технических решений на качество монокристаллов (например, заводская технология изготовления кварцевых труб для ампул, загрязнение стенками дистилляторов и бидистиллятора чистой воды, равномерность поддержания теплового баланса печи во время длительного процесса роста кристалла) и т. д. Но это не мешает с хорошей воспроиз-



Р и с. 5. Кристалл прустита $75 = (46 + 47)$ ($T_{a_{отн}} = 0,05$) с большим содержанием включений. Ув. 4,4.

водимостью получать высококачественные монокристаллы прустита как для практических, так и для научных целей.

А. Н. Киргинцев и соавторы [1977] рассмотрели несколько моделей перемешивания расплава с точки зрения распределения примеси по длине кристалла. Во всех рассмотренных моделях коэффициент эффективного распределения примеси ($k_{эф}$) зависит от скорости роста. При малых скоростях кривые распределения $k_{эф}$ приближаются к равновесной. Если увеличение интенсивности перемешивания расплава с увеличением $k_{эф}$ (наши эксперименты) равносильно уменьшению скорости кристаллизации (модели А. Н. Киргинцева и соавторов [1977]), то с весьма большими оговорками можно сделать предположение, что с увеличением $T_{a_{отн}}$ кривая распределения включений приближается к равновесной и мы получаем качественные кристаллы. Применяя модулированное вращение ростового контейнера, нам удалось увеличить скорость кристаллизации

в несколько раз без видимого ухудшения физических параметров и качества монокристаллов.

Для выяснения влияния процессов массопереноса на кристаллизацию нужно весьма тщательно исследовать гидродинамику расплава прустита.

МОДЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ГИДРОДИНАМИКЕ РАСПЛАВА ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ АМПУЛЕ

Для выяснения гидродинамических процессов, происходящих в расплаве при его принудительном перемешивании модулированным вращением ампулы, были проведены модельные эксперименты.

Из оргстекла изготавливалась цилиндрическая ампула и проходила специальную обработку. Фиксация и приведение во вращение проводились тем же механизмом, который использовали при выращивании монокристаллов прустита. Размеры ампулы были следующие: внешний диаметр — 34 мм, внутренний — 28 мм, высота — 180 мм. Плоское дно ампулы моделировало плоский фронт кристаллизации. Перед постановкой эксперимента ампула центрировалась в фиксаторе механизма вращения с максимальным отклонением 0,05 мм по диаметру ампулы (аналогичные условия выполнялись и при постановке ростовых экспериментов). В качестве рабочей жидкости использовался этиловый спирт. Для фиксации движения потоков жидкости в спирт добавляли порошок алюминия (размер частиц — несколько микрометров). Эксперименты проводили при комнатной температуре. В наших экспериментах спирт характеризовался следующими параметрами: $Pr = 10.4$; $Ta = (1 \div 60) \cdot 10^5$; $Re_{min} = (0,21 \div 0,99) \cdot 10^3$; $Re_{max} = (0,47 \div 3,3) \cdot 10^3$ при $r = 1,3$ см, $v = 1,52 \cdot 10^{-2}$ см²/с.

При увеличении угловой скорости вращения ампулы течение, возникающее в расплаве, аналогично случаю вращения диска в покоящейся жидкости [Шлихтинг, 1969]. Для этого случая главный эффект заключается в том, что в тонком слое вблизи диска, вовлеченном вследствие трения во вращение, жидкость отбрасывается наружу из-за действия центробежных сил. Взамен жидкости, отбрасываемой наружу в радиальном направлении, к диску притекает жидкость в осевом направлении, которая также увлекается диском и опять отбрасывается наружу.

При уменьшении угловой скорости вращения ампулы течение, возникающее в расплаве, аналогично случаю вращения жидкости с неподвижным основанием [Шлихтинг, 1969]. Для частиц жидкости, находящихся на большом расстоянии от неподвижного основания, центробежная сила и радиальный градиент давления взаимно уравновешиваются. У частиц же жидкости, находящихся вблизи основания, вследствие торможения понижается окружная скорость. Поэтому вблизи основания центробежная сила значительно уменьшена, тогда как направленный внутрь радиальный градиент давления остается таким же, как и на большом расстоянии от неподвижного основания. В результате вблизи него возникает направленное внутрь радиальное течение, которое, в свою очередь, вызывает вследствие условия неразрывности восходящее движение жидкости в осевом направлении. На большой высоте восходящее движение затухает, так как там происходит радиальное движение жидкости наружу.

Г. Шлихтинг [1969] отмечает, что в случае вращения жидкости относительно неподвижного основания слой жидкости, на который распространяется трение, значительно толще, чем при вращении диска в покоящейся жидкости. Если принять за толщину пограничного слоя (δ) высоту, на которой отклонения окружной скорости от скорости внешнего течения составляют 2%, то для вращательного движения жидкости с неподвижным основанием (случай замедления вращения ампулы) имеем

$$\delta = 8 \sqrt{\nu/\omega}, \quad (9)$$

тогда как для вращения диска в покоящейся жидкости (случай ускорения вращения ампулы) толщина пограничного слоя равна

$$\delta = 4 \sqrt{\nu/\omega}, \quad (10)$$

т. е. меньше в 2 раза.

В нашем случае модулированного вращения ампулы эти два типа течений и являются определяющими при перемешивании расплава.

Для выяснения гидродинамических процессов, происходящих в расплаве, нами был снят фильм о вращении ампулы из оргстекла, заполненной этиловым спиртом; излагаемый ниже материал и представляет собой результаты обработки фильма. Съемка проводилась кинокамерой «Киев 16С» на киноплёнку 16 мм со скоростью 16 кадров в 1 с. Период модуляции скорости вращения ампулы составлял 60 с. В данном эксперименте $Ta = 1,38 \cdot 10^6$. График изменения скорости вращения ампулы с нанесенными на нем зафиксированными через 5 с точками представлен на рис. 6, а. В качестве реперной точки начала отсчета нами принят момент исчезновения центрального примесного столба при переходе от ускорения ампулы к вращению с постоянной максимальной скоростью.

На фотографиях рис. 7 потоки в жидкости зафиксированы через определенные промежутки времени. На фотографиях наибольшее почернение соответствует максимальной концентрации алюминиевых частиц. Рядом с фотографиями течения жидкости нами приведены соответствующие

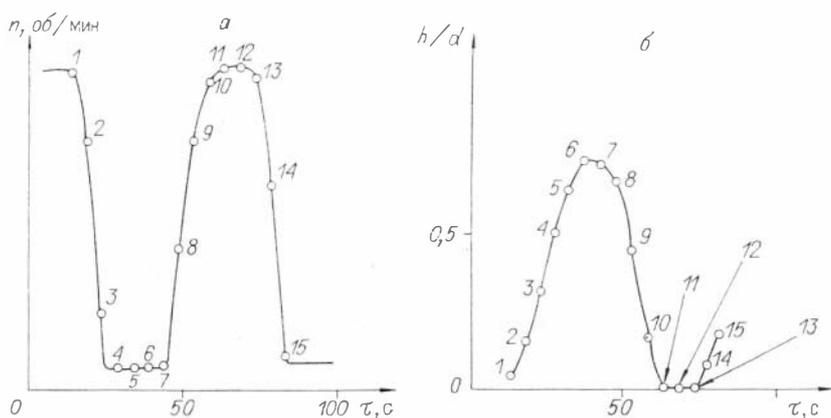
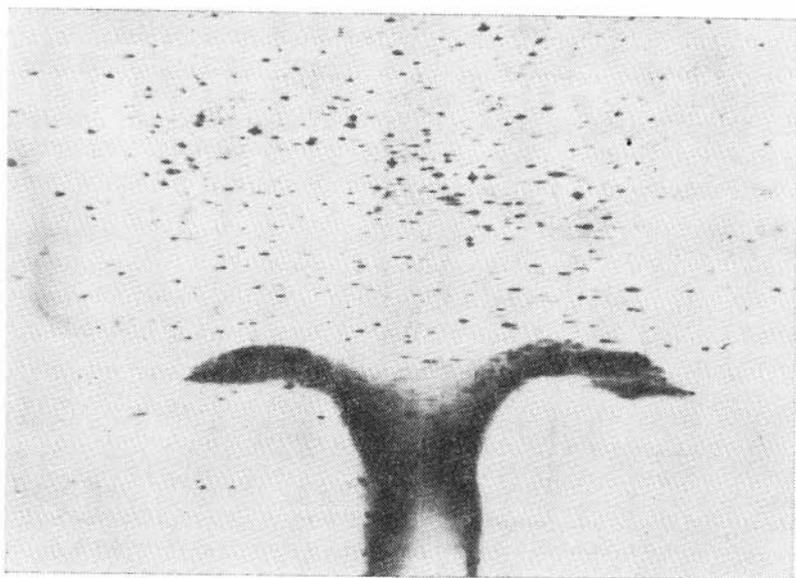
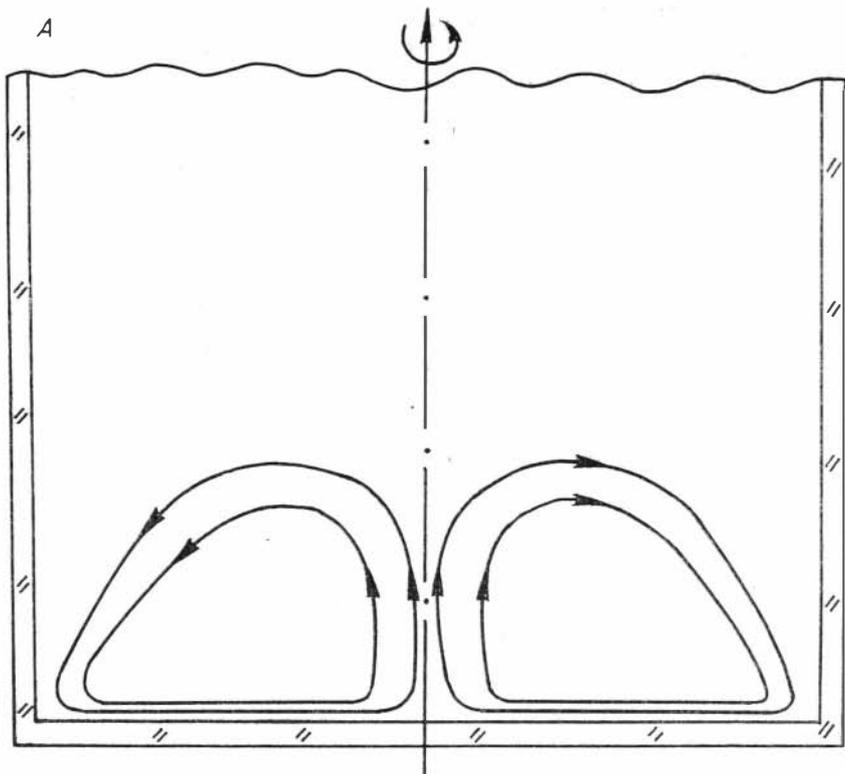
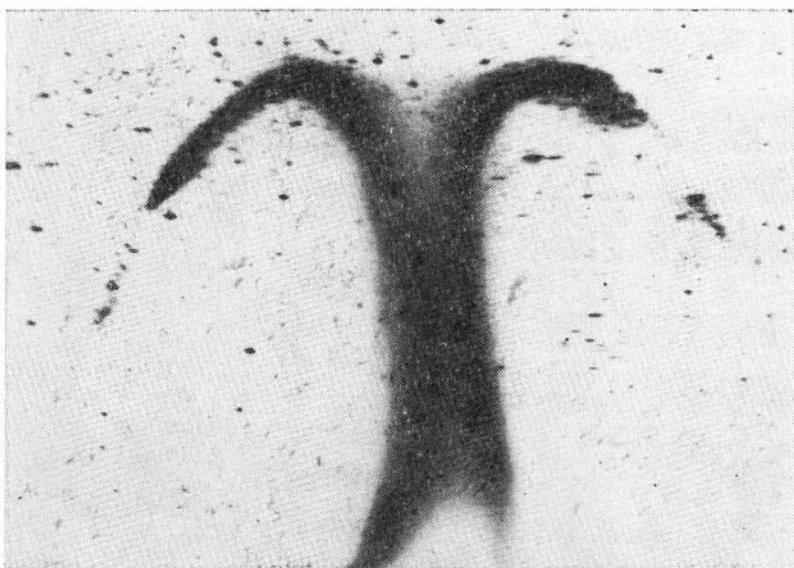
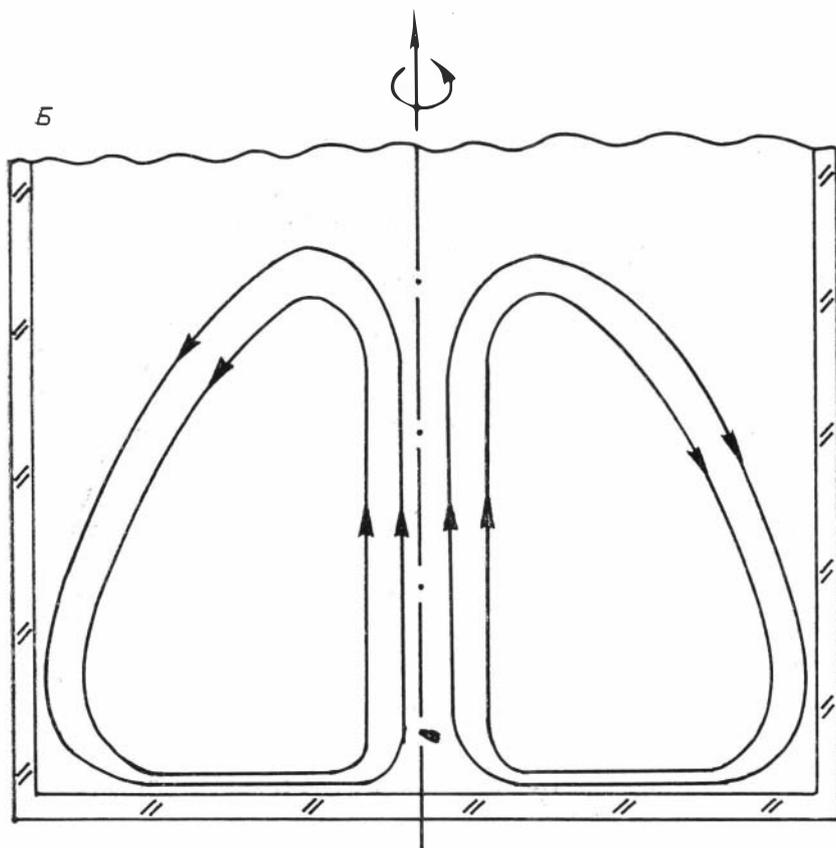


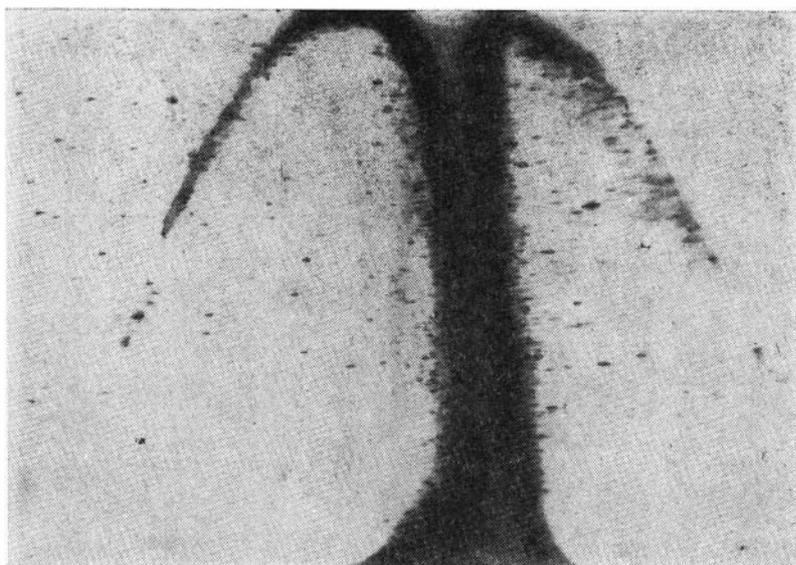
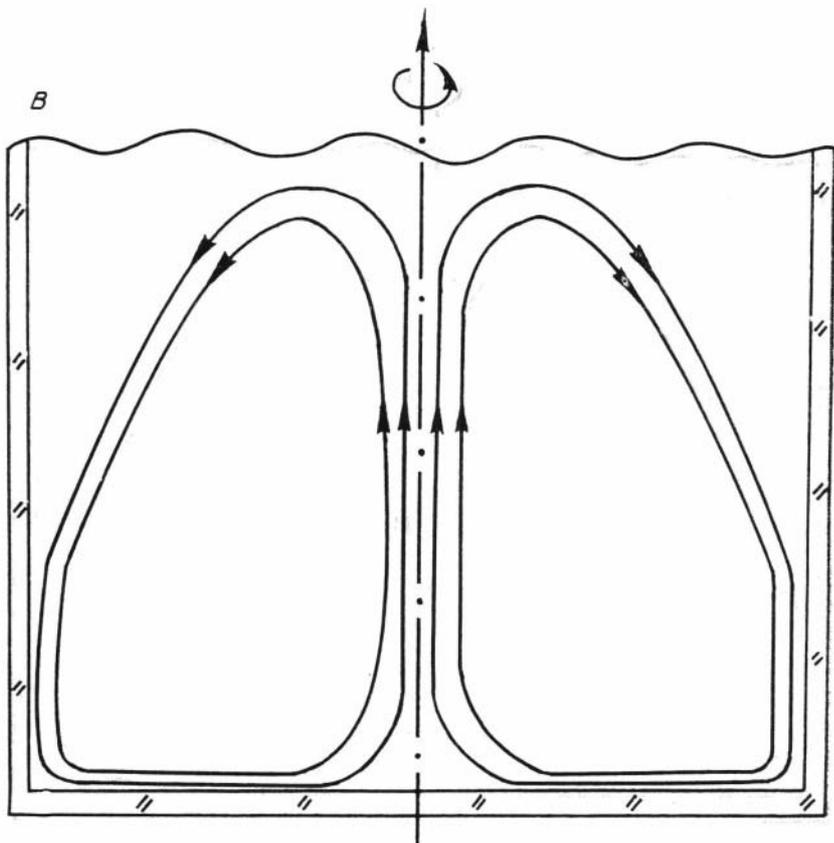
Рис. 6. График изменения скорости вращения ампулы (n) во времени (τ) (а) и зависимости отношения высоты центрального стока к внутреннему диаметру ампулы (h/d) от времени (τ) (б).

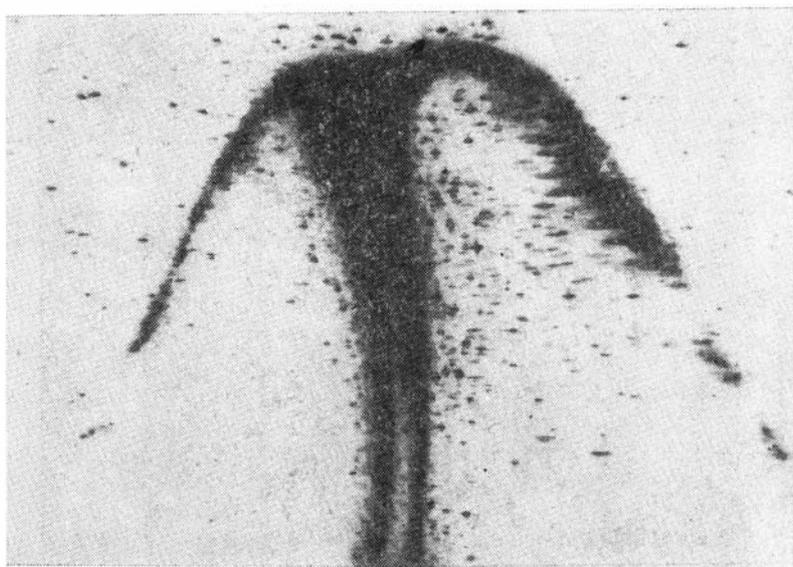
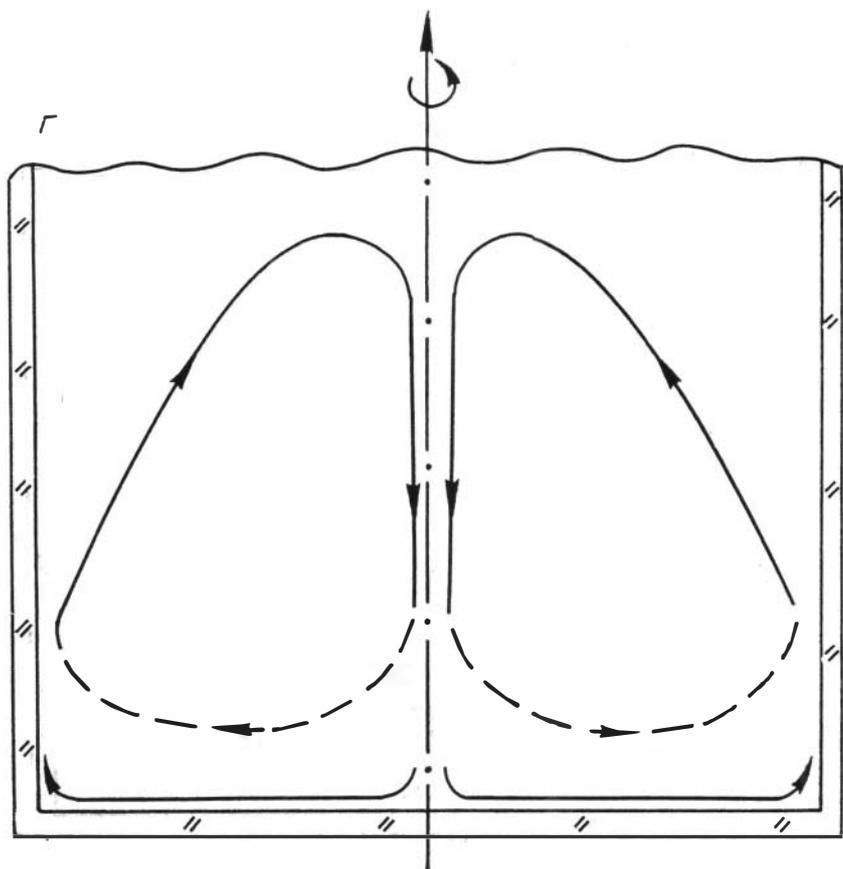
Пояснение см. в тексте.



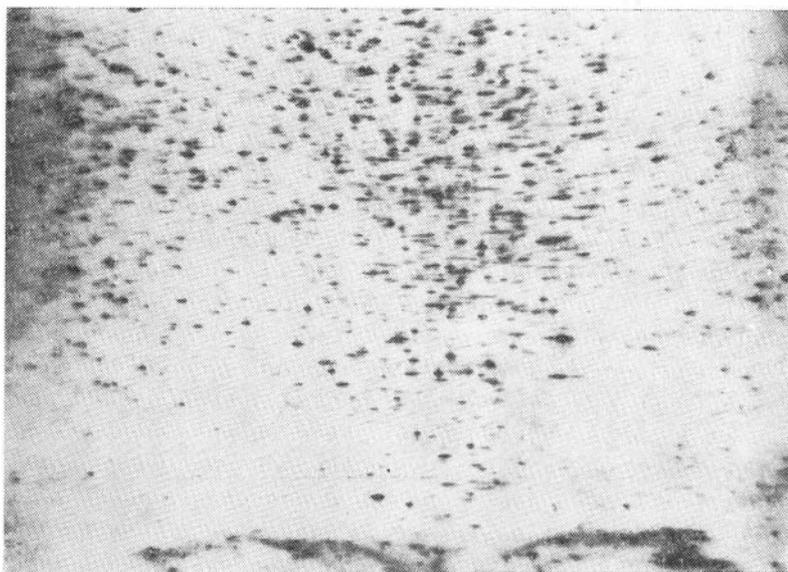
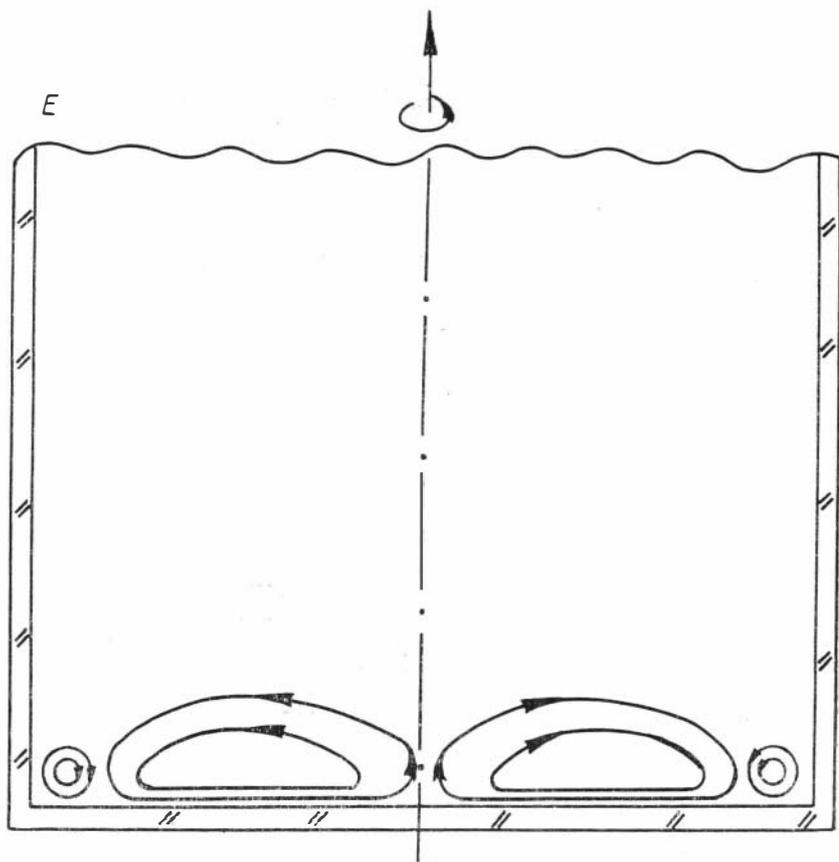


Начало рис. 7.

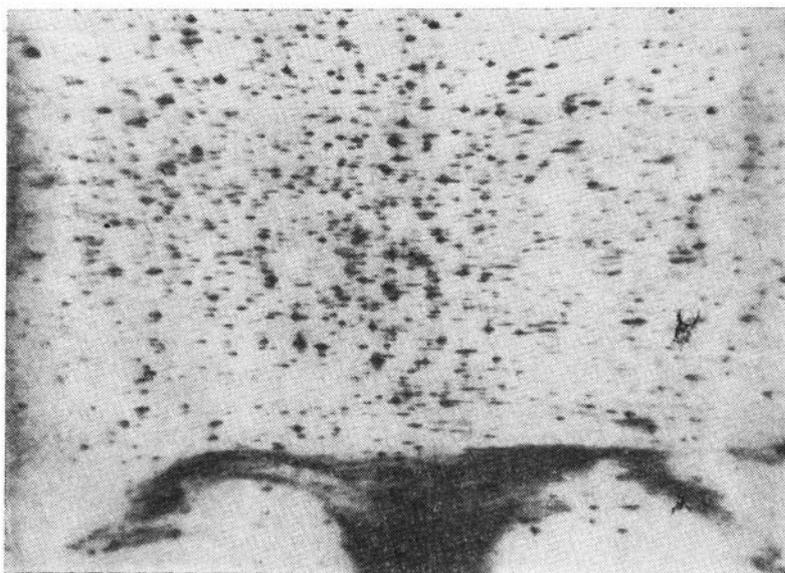
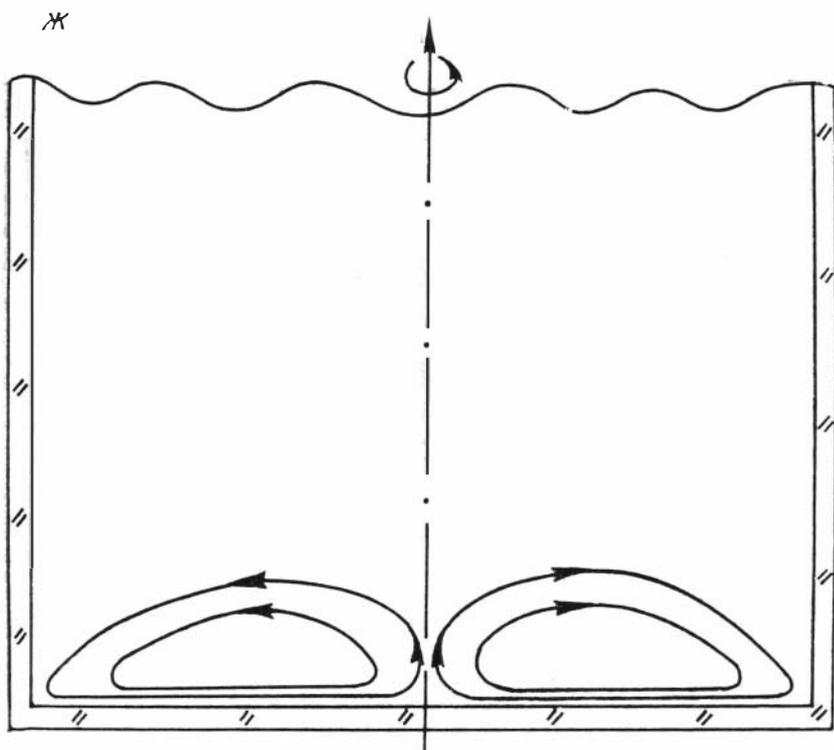


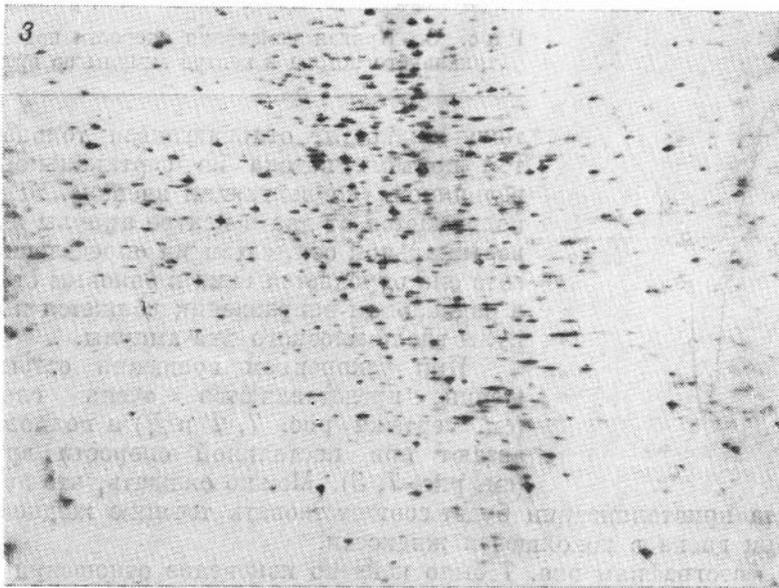


Продолжение рис. 7.



Продолжение рис. 7.





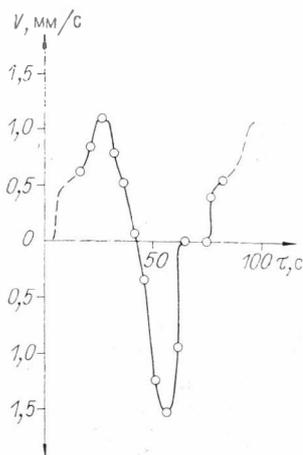
Р и с. 7. Потoki, наблюдаемые в жидкости в процессе модулированного вращения ампулы (а) и направления линий тока жидкости в ампуле (б), ув. 3,8.

А — соответствует точке 3; Б — точке 5; В — точке 7; Г — точке 8; Д — точке 10; Е — точке 14; Ж — точке 15; З — точке 12 на рис. 6, а.

щие им линии токов жидкости в аксиальном сечении ампулы. Масштабы фотографий и рисунков одинаковые.

Моменты, соответствующие точкам 3, 5 и 7 на графике изменения скорости вращения ампулы (рис. 6, а), зафиксированы на фотографиях рис. 7, А — В. В интервале от точки 3 до точки 7 скорость вращения ампулы замедляется, т. е. мы имеем дело с течениями, аналогичными течениям при вращении жидкости с неподвижным основанием. Хорошо наблюдается увеличение высоты восходящего по вертикальной оси потока по мере замедления скорости вращения. Затем скорость вращения становится постоянной, при ее минимальном значении, что соответствует зафиксированному на фотографии рис. 7, В моменту (соответствует точке 7 на рис. 6, а). После этого происходило увеличение скорости вращения ампулы, что выражалось в постепенном уменьшении высоты подъема потока жидкости (фотографии на рис. 7, Г — Д). Отображенные там моменты соответствуют точкам 8 и 10 на рис. 6, а. В данном случае мы имеем дело с течениями, аналогичными возникающим при вращении диска в покоящейся жидкости; рис. 7, З соответствует постоянной максимальной скорости вращения ампулы (точка 12 на рис. 6, а). В данном случае жидкость вращалась как твердое тело. Скорости вращения ампулы и жидкости были одинаковы. Движения потоков жидкости в ампуле не наблюдалось. Начало повторного замедления скорости вращения ампулы (точки 14, 15 на рис. 6, а), что выражается в формировании постепенно увеличивающегося восходящего по вертикальной оси потока жидкости, зафиксировано на фотографиях рис. 7, Ж, Е.

Виды направления линий токов жидкости изображены на чертежах рис. 7, А — Ж. Для этих случаев, за исключением отображенных на чертеже рис. 7, Г, Д моментов, характерны одинаковые картины линий



Р и с. 8. Кривая изменения скорости подъема вертикального потока в центре ампулы во времени.

тока жидкости, отличающиеся только высотой подъема потока по вертикальной оси и величиной «конвективной ячейки». Жидкость поднимается от дна в центре ампулы вверх по вертикальной оси, затем на определенной высоте она опускается вниз к боковым стенкам и в радиальном направлении движется к оси ампулы вдоль плоского дна ампулы.

При ускоренном вращении осевые движения представляются очень сложными (см. чертежи рис. 7, Г и Д) и полностью исчезают при постоянной скорости вращения (см. рис. 7, З). Можно ожидать, что движение

у фронта кристаллизации будет соответствовать течению жидкости при вращении диска в покоящейся жидкости.

По фотографиям рис. 7 было найдено изменение отношения высоты центрального потока к внутреннему диаметру ампулы (h/d) во времени (рис. 6, б). При сопоставлении ее с кривой изменения скорости вращения ампулы во времени отмечается некоторый сдвиг (отставание) во времени максимального значения отношения высоты центрального потока к внутреннему диаметру ампулы относительно минимального значения скорости вращения ампулы, что можно объяснить инерцией жидкости. Кривая изменения скорости подъема вертикального потока в центре ампулы во времени, носящая сложный характер, представлена на рис. 8. Она хорошо согласуется с графиком изменения h/d во времени (см. рис. 6, б).

На основании проведенных модельных экспериментов по исследованию движения потоков в жидкости при ускоренном вращении ампулы можно отметить следующее.

1. При замедлении скорости вращения ампулы радиальное течение направлено к оси ее вращения, а при ускорении — к боковым стенкам ампулы (по направлению от оси вращения).

2. При малой высоте центрального потока (что соответствует началу ускорения или замедления вращения ампулы) в прилегающих к боковым стенкам придонных участках возникают вихревые концентрические потоки.

3. При постоянной максимальной скорости вращения ампулы перемешивания не происходит, так как скорости вращения жидкости и ампулы одинаковы и течений в жидкости не наблюдается.

4. За счет сил инерции значение максимума отношения высоты подъема центрального вертикального потока к внутреннему диаметру ампулы несколько сдвинуто во времени относительно максимального значения скорости вращения ампулы.

5. Ускоренное вращение ампулы обуславливает наличие в жидкости интенсивных потоков, обеспечивающих ее перемешивание. Изменяя абсолютную величину максимальной скорости вращения, а также величину соотношения максимальной и минимальной скоростей вращения, мы можем изменять интенсивность потоков в жидкости и, следовательно, интенсивность его перемешивания.

Проделанные нами модельные эксперименты дают качественную картину движения потоков в расплаве при его перемешивании модулированным вращением ампулы. В дальнейшем наша задача состоит в количественном описании гидродинамических процессов в жидкости при комнатной температуре (измерение скоростей движения потоков в жидкости), а также в переходе к экспериментам с наложением температурного поля. Проведение полной программы модельных исследований позволит давать более точные рекомендации технологам по условиям роста кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

- Буцко Н. И., Мороз Е. Г., Осыпишии И. С. Исследование некоторых свойств прустита // Укр. физ. журн.— 1967.— Т. 12, № 12.— С. 2055—2058.
- Волюнский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом.— М.: Госгеолиздат, 1949.— Т. III.— 339 с.
- Ганев В. Г., Дронов А. В., Рез И. С. Экспериментальное изучение условий гидротермального синтеза минералов группы прустита // Труды VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Экспериментальное моделирование природных процессов.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1971.— С. 291—296.
- Годовиков А. А., Букин Г. В., Винокуров В. А. и др. Разработка методов синтеза минералов, важных для народного хозяйства // Геология и геофизика.— 1982.— № 12.— С. 42—54.
- Годовиков А. А., Дистанов В. Э., Лобанов С. И. и др. О выращивании монокристаллов прустита укрупненных размеров // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Материалы для оптоэлектроники».— Ужгород, 1980.— С. 28—29.
- Годовиков А. А., Дистанов В. Э., Лобанов С. И. и др. Условия выращивания монокристаллов прустита повышенного оптического качества // Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней.— Новосибирск: ИГиГСО АН СССР.— 1981.— С. 4—11.
- Годовиков А. А., Ненашев Б. Г., Чимирев В. К. О синтезе прустита сплавлением простых веществ // Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975).— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975а.— С. 10—13.
- Годовиков А. А., Ненашев Б. Г., Чимирев В. К. О ретроградном вскипании пруститового расплава // Там же, 1975б.— С. 14—18.
- Головей М. И., Олексеев И. Д., Гурзан Н. И., Стойко И. М. Получение монокристаллов прустита, пираргирита и исследование их кристаллического совершенства // Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977.— Ч. 2.— С. 305—309.
- Гурзан М. И., Головей М. И., Пуга Г. Д. и др. Некоторые физические свойства монокристаллов прустита и пираргирита // Укр. физ. журн.— 1973.— Т. 18, № 2.— С. 274—276.
- Гурзан М. И., Головей М. И., Боднар М. П., Чепур Д. В. Влияние добавок некоторых примесей на электропроводность монокристаллов прустита и пираргирита // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы.— 1975.— Т. 11, № 8.— С. 1349—1352.
- Дистанов В. Э., Ненашев Б. Г. Оптимизация условий роста монокристаллов с учетом гидродинамики расплава // Тезисы докладов II Всесоюзного семинара по гидродинамике и теплообмену в невесомости.— Пермь, 1981.— С. 33—34.
- Киргинцев А. Н., Исаенко Л. И., Исаенко В. А. Распределение примеси при направленной кристаллизации.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977.— 256 с.
- Кривандина Е. П., Федюшкин А. И., Хапмов-Мельков В. Я. О механизме перемещения расплава при выращивании монокристаллов методом вертикальной направленной кристаллизации // Расширенные тезисы 6 Международной конференции по росту кристаллов.— М., 1980.— Т. II.— С. 225—226.
- Леонтьев А. И., Кирдяшкин А. Г. Трение и теплообмен между двумя вращающимися коаксиальными цилиндрами // Инж.-физ. журн.— 1967.— Т. XIII, № 6.— С. 821—830.
- Николаев И. В., Дистанов В. Э., Годовиков А. А. Температурная зависимость теплопроводности прустита в твердом и жидком состояниях // Инж.-физ. журн.— 1979.— Т. 36, № 4.— С. 745—746.
- Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках.— М.: Мир, 1973.— 456 с.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания.— М.: ИЛ 1962.— 1132 с.

- Сербуленко М. Г., Грика В. М.** Предизонная ориентировка кристаллов, визуализация и измерение углов оптических осей блоков при помощи коноскопии с точечным источником // Докл. АН СССР.— 1980.— Т. 251.— С. 1398—1401.
- Федорова Ж. Н., Годовиков А. А., Гуров В. В. и др.** Учет влияния газовой фазы при выращивании кристаллов прустита и смитита // Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии.— Киев: Наукова думка, 1978.— С. 117.
- Шлихтинг Г.** Теория пограничного слоя.— М.: Наука, 1969.— 742 с.
- Bardsley W., Jones O.** On the crystal growth of optical quality proustite and pyrrargyrite // J. Cryst. Growth.— 1968a.— V. 3-4.— P. 268—271.
- Bardsley W., Jones O.** Synthesis of optical quality proustite and pyrrargyrite // Nature.— 1968b.— V. 207, N 5127.— P. 444—445.
- Beland R.** Synthesis of some sulpharsenites of silver in alkali sulfide solutions // Econ. Geol.— 1948.— V. 43, N 2.— P. 119—132.
- Bollen N. J. B., van Essen M. J., Smith W. H.** A fast method of zone melting as an aid in analytical chemistry // Anal. Chem. Acta.— 1967.— V. 38.— P. 279—284.
- Chu T. L., Gill M., Smeltzer P. K.** Growth of boron monophosphide crystal with the accelerated container rotation technique // J. Cryst. Growth.— 1976.— V. 33.— P. 53—57.
- Durocher M.** Productions artificielle par voie sèche des principaux minéraux contenus dans les yîts metallifères // Compt. Rend.— 1851.— V. 32, N 22.— S. 823—826.
- Gentile A. L., Stafsudd O. M.** Czochralski — grown proustite and related compounds // J. Cryst. Growth.— 1968.— V. 3-4.— P. 272—274.
- Godovikov A. A., Distanov V. E., Nenashev B. G.** The application of the forced stirring of the melt during the high optical quality single crystals growth by Bridgman — Stockbarger method // Europ. meet. on cryst. growth '82 materials for electronics. Posters, Prague, Czechoslovakia, August 23—27, 1982.— Prague, 1982.— P. 305—306.
- Holovey M. I., Olexeyuk L. D., Gurzan M. I. et al.** Preparation and some properties of synthetic proustite single crystals // Krist. und Techn.— 1971.— Bd 6, N 5.— S. 631—637.
- Hulme K. F., Jones O., Davies P. H., Hobden M. V.** Synthetic proustite (Ag_3AsS_3): a new crystal for optical mixing // Appl. Phys. Letts.— 1967.— V. 10, N 4.— P. 133—135.
- Jaeger F. M., van Klooster H. S.** Studien über natürliche und künstliche Sulfoantimonite und Sulfoarsenite // Z. anorg. Chem.— 1912.— Bd 78.— S. 245—269.
- Peacock M. A.** Artificial proustite and xanthoconite // Univ. Toronto Studies. Geol. Ser.— 1946.— N 51.— P. 85—87 (pub. 1947).
- Senarmont de M. H.** Sur la formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés // Ann. chem. phys., troisième ser.— 1851.— V. 32.— S. 129—175.
- Scheel H. J.** Accelerated crucible rotation: a novel stirring technique in high-temperature solution growth // J. Cryst. Growth.— 1972.— V. 13-14.— P. 560—565.
- Scheel H. J., Shulz-Du Bois E. O.** Flux growth of large crystals by accelerated crucible-rotation technique // J. Cryst. Growth.— 1971.— V. 8.— P. 304—306.
- Shulz-Du Bois E. O.** Accelerated crucible rotation: hydrodynamics and stirring effect // J. Cryst. Growth.— 1972.— V. 12.— P. 81—87.
- Sommerlad H.** Über einige Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege // Z. anorg. Chem.— 1897.— Bd 15.— S. 173—179.
- Sommerlad H.** Über Versuche zur Darstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers, Kupfers und Bleis auf trockenem Wege // Z. anorg. Chem.— 1898.— Bd 18.— S. 420—447.
- Tolksdorf W., Welz F.** The effect of local cooling and accelerated crucible rotation on quality of garnet crystals // J. Crystal Growth.— 1972.— V. 13-14.— P. 566—570.
- Wehmeier F. H., Laudise R. A., Shiver J. W.** The system $Ag_2S-As_2S_3$ and the growth of crystals of proustite, smitite and pyrrargyrite // Mater. Res. Bull.— 1968.— V. 3, N 9.— P. 767—778.
- Wernick J. H., Benson K. E.** New semiconducting ternary compounds // Phys. Chem. Solids.— 1957.— V. 3, N 1-2.— P. 157—158.
- Wöhler F.** Notiz über die Analyse der Rohgültigerze // Ann. Pharm.— 1838.— Bd 27, N 2.— S. 157—160.

*В. А. Винокуров, В. С. Геталов, В. М. Грика,
О. И. Яковлева*

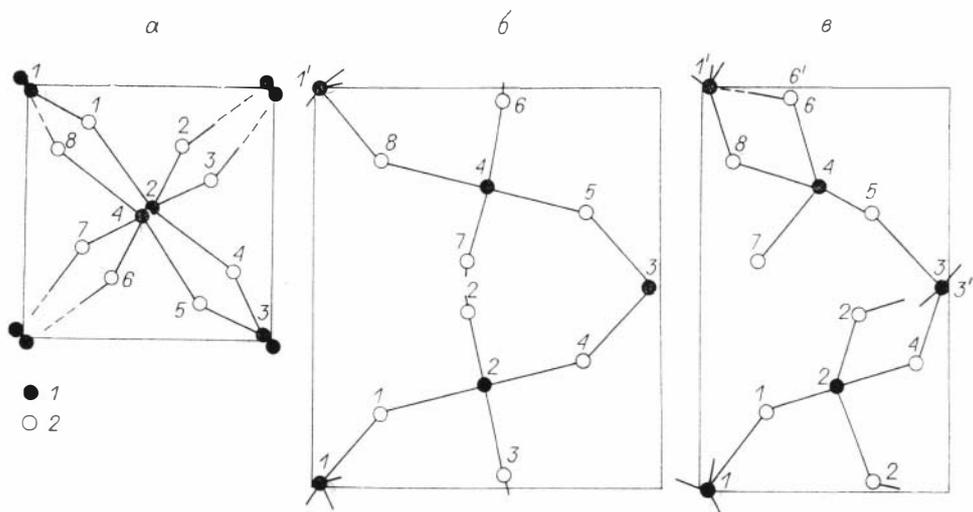
РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА И СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО ОГРАНЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы парателлурита используются для изготовления различных акустооптических элементов [Аснис и др., 1982; Бондаренко и др., 1976; Uchido, Ohmachi, 1970]. Параметры этих приборов и устройств во многом зависят от структурного совершенства парателлуритовых элементов. Так, высокая плотность дислокаций $N_D > 10^3 \text{ см}^{-2}$ вызывает появление в кристалле малоугловых границ и блоков, что в большинстве случаев делает кристалл непригодным для использования в качестве акустооптического элемента. Наличие в кристалле термоупругих напряжений приводит к появлению наведенной двуосности, величина которой, выраженная в величине угла $2V$, может иметь значение $2V \geq 1^\circ$. Это не позволяет полностью использовать акустооптические свойства этого кристалла и увеличивает затраты на изготовление элементов, поскольку из всего объема выращенного кристалла используется лишь небольшая наиболее качественная часть.

В этой связи представляет научный интерес и практическую необходимость получение структурно совершенных кристаллов парателлурита и исследование их свойств.

Связь структурного совершенства кристаллов с формой роста наиболее изучена для кристаллов, получаемых из растворов. Так, в работах Н. Н. Шефталя [Шефтал, 1941, 1957, 1974] показано, что однородность и структурное совершенство водорастворимых кристаллов связано с равновесной формой роста. Важный материал для понимания связи формы роста с совершенством кристалла дает выращивание бездислокационных кристаллов кремния и германия. Условием структурного совершенства в этом случае выступает появление на торце вытягиваемых из расплава слитков главной равновесной грани октаэдра, иногда занимающей весь фронт кристаллизации [Бевз и др., 1974; Смирнов, Фалькевич, 1974]. Характерным морфологическим отличием бездислокационных кристаллов от дислокационных служит также появление на боковой поверхности визуально наблюдаемых граней ромбододекаэдра. При этом, как отмечается в работе [Смирнов, Фалькевич, 1974], бездислокационный кристалл германия, выращенный в направлении $[111]$, представляет собой по существу пирамиду роста грани $\{111\}$ и имеет исключительно однородное распределение легирующей добавки. При исследовании связи между распределением дислокаций и внешними морфологическими признаками кристаллов парателлурита А. П. Калашников [1981] отмечает, что плотность дислокаций имеет максимальное значение в области пирамид роста граней $\{101\}$. При сравнении частично ограниченных кристал-



Р и с. 3. Проекция пронумерованных по порядку атомов элементарной ячейки на плоскости (001).

- а. Периодическую цепочку связей образуют атомы 1—1—2—4—3—5—4—8.
 б. Расположение периодических цепочек связей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ образуют атомы 2—2—3 и 7—4—6.
 в. Две периодические цепочки связей в форме ромбической спирали, образованные атомами 3—4—2—2—3' и 6—4—8—1'—6'. Штрих у номера атома означает, что этот атом находится в другой плоскости.

бражены на рис. 3. Как видим, периодическую цепочку связей образуют атомы 1—1—2—4—3—5—4—8, в которой атомы Те и О чередуются. Две связи этой цепочки лежат в плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$. Аналогичные цепочки образуют атомы 2—2—3 и 7—4—6 в плоскости (110) . Расположение периодических цепочек связей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ прослеживается на рис. 3, б, на котором изображены проекции атомов элементарной ячейки на плоскость $(\bar{1}\bar{1}0)$. Атомы, составляющие эти периодические цепочки связей, лежат не совсем строго в плоскостях $\{110\}$, а образуют слегка волнистую поверхность.

Еще две в пределах элементарной ячейки периодические цепочки связей в форме ромбической спирали образуют атомы структуры в направлении $[100]$ (рис. 3, в); одна из них образована атомами 3—4—2—2—3', другая — атомами 6—4—8—1'—6'. Здесь штрих у номера атома означает, что этот атом находится в элементарной ячейке за плоскостью чертежа. Атомы теллура в этих спиральных цепочках лежат в плоскостях $(\bar{1}02)$ и (102) соответственно. Между собой эти цепочки не имеют сильной связи. Это обстоятельство не позволяет утверждать, что плоскость $\{102\}$ равновесна. Однако две такие спиральные цепочки 3—4—2—2—3', 6—4—8—1'—6' и цепочка соседней ячейки 3₁—4₁—2₁—2₁—3'₁ расположены так, что равновесную грань (101) могут образовать цепочки 3—4—2—2—3' и 3₁—4₁—2₁—2₁—3'₁, связанные между собой через цепочку 6—4—8—1'—6'. При этом поверхность грани (101) будет образована атомами теллура 3 и 3₁ и участком грани (102) между ними.

Таким образом, на основе качественного рассмотрения структуры парателлурита можно сделать вывод, что равновесными являются грани $\{110\}$ и $\{101\}$.

Относительная плотность граней. Для вычисления относительной плотности граней кристалла парателлурита воспользуемся методом, изложенным в работе [Евзикова, 1965]. Для определения плотности плоских сеток атомов используют формулу расстояния любой точки кристаллической структуры от узловой плоскости заданного символа

$$D = (P_1h + P_2k + P_3l) \cdot d_{hkl}, \quad (2)$$

где D — расстояние точки от узловой плоскости; d_{hkl} — межплоскостное расстояние в решетке Брва; $P_1P_2P_3$ — координаты атома, через который проходит плоская сетка, параллельная узловой плоскости; hkl — индексы узловой плоскости (грани). Толщина элементарного слоя определяется как

$$\Delta_{hkl} = \frac{d_{hkl}}{m}, \quad (3)$$

где m — добавочный коэффициент, который учитывает влияние на плотность плоских сеток пространственных элементов симметрии (поправка Доннея — Харнера). Если плоскость перпендикулярна направлению, в котором имеется винтовая ось n -го порядка, то добавочный коэффициент имеет значение, равное порядку этой оси. Плотность грани равна сумме плотностей входящих в нее плоских сеток:

$$E_{hkl} = X_{Te} + Y_{O_2} \quad (4)$$

где X , Y — количество атомов Te и O соответственно. Плотность одной грани относительно другой определяется из выражения

$$E'_{hkl} = E_0 \frac{\Delta_{hkl}}{\Delta_0}, \quad (5)$$

где E_0 и Δ_0 — плотность и толщина элементарного слоя эталонной грани.

Г р а н ь (100). $D_{100} = P_1d_{100}$; $d_{100} = 4,812 \text{ \AA}$. Плоские сетки атомов Te и O располагаются следующим образом, \AA :

Наименование и номер атома	a	b	c	Наименование и номер атома	a	b	c
Te [1]	0,135	O [3]	1,732	Te [4]	2,540	O [6]	3,652
Te [2]	2,271	O [4]	3,592	O [1]	0,707	O [7]	3,089
Te [3]	4,677	O [5]	4,148	O [2]	1,116	O [8]	1,290

Расположение плоских сеток атомов графически изображено на рис. 4, a откуда следует, что минимальная толщина элементарного слоя равна $d = 2,406 \text{ \AA}$. В этом слое содержится два атома Te и четыре O . Плотность элементарного слоя грани (100) равна $E_{100} = 2Te + 4O = 6$ атомов.

Г р а н ь (001). $D_{001} = P_3d_{001}$; $d_{001} = 7,615 \text{ \AA}$. Расстояния между плоскими сетками атомов Te и O , \AA :

Наименование и номер атома	a	b	c	Наименование и номер атома	a	b	c
Te [1]	0	O [3]	0,480	Te [4]	5,711	O [6]	7,135
Te [2]	1,904	O [4]	2,384	O [1]	1,424	O [7]	4,287
Te [3]	3,808	O [5]	5,232	O [2]	3,327	O [8]	6,267

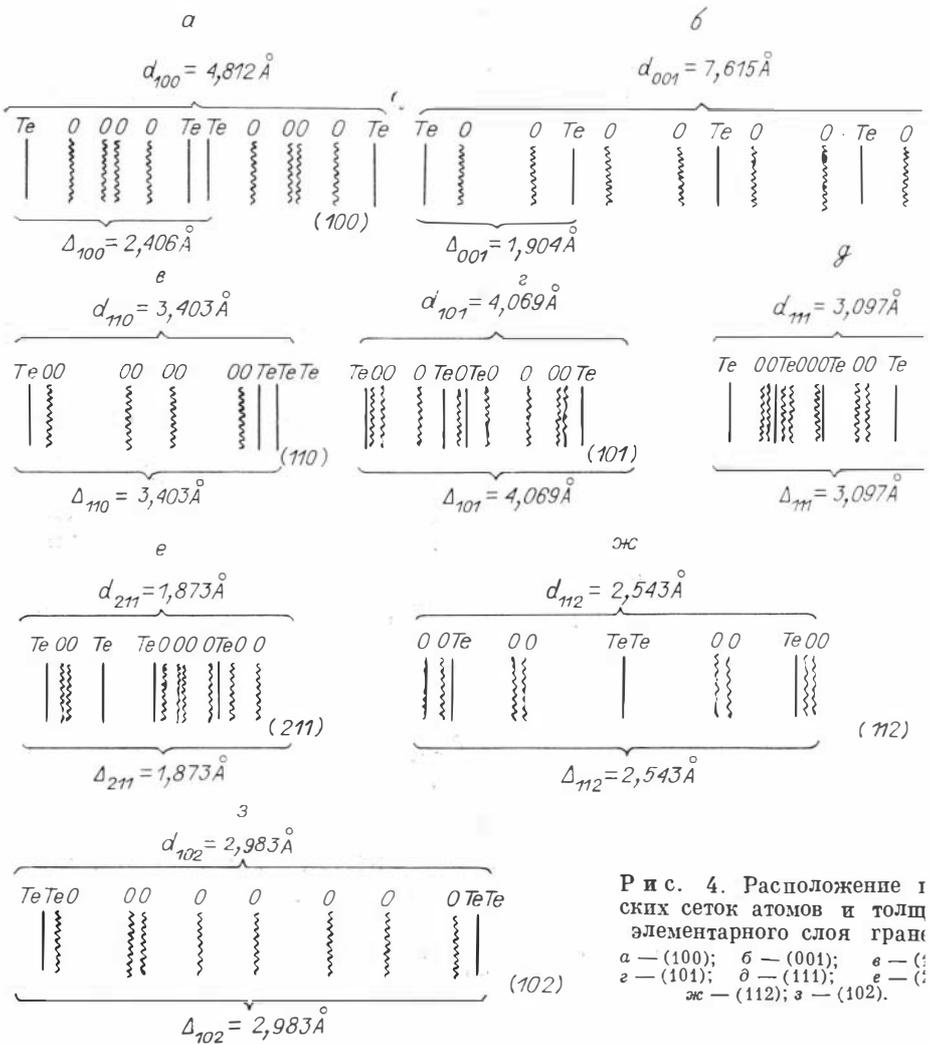


Рис. 4. Расположение иских сеток атомов и толщ элементарного слоя грани
 а — (100); б — (001); в — (110); г — (101); д — (111); е — (111); ж — (112); з — (102).

Кристаллическая структура парателлурита имеет винтовую ось метрии четвертого порядка в направлении [001], в этом случае $m =$ толщина элементарного слоя равна (см. рис. 4, б) $\Delta_{001} = \frac{d_{001}}{4} = 1,90$. Плотность грани (001) $E_{001} = 1 \cdot \text{Te} + 2\text{O} = 3$ атома.

Плотность грани пропорциональна толщине элементарного с. Для того, чтобы сравнить плотность различных граней, необходимо з относительные плотности, которые определяются по формуле (5). В рем в качестве эталонной грань (100) и плотность других граней дем определять относительно этой грани. Тогда $E'_{001} = 6 \cdot \frac{1,904 \text{ \AA}}{2,406} =$ атома.

Г р а н ь (110). $D_{110} = (P_1 + P_2) \cdot d_{110}$; $d_{110} = 3,403 \text{ \AA}$. Расстоя между плоскими сетками атомов Te и O, \AA :

Наименование и номер атома	a	b	c	Наименование и номер атома	a	b	c
Te [1]	0,191	O [3]	0,425	Te [4]	3,403	O [6]	0,425
Te [2]	3,403	O [4]	2,050	O [1]	1,385	O [7]	2,974
Te [3]	3,212	O [5]	2,050	O [2]	2,974	O [8]	1,385

Как видно из рис. 4, в, на котором изображено расположение плоских сеток атомов грани (110), толщина элементарного слоя этой грани равна $\Delta_{110} = 3,403 \text{ \AA}$. В этом слое содержится четыре атома Te и восемь O. Относительная плотность этой грани $E'_{110} = 8,49$ атомов.

Г р а н ь (101). $D_{101} = (P_1 + P_3) \cdot d_{101}$; $d_{101} = 4,069 \text{ \AA}$. Расстояния между плоскими сетками атомов Te и O, \AA :

Наименование и номер атома	a	b	c	Наименование и номер атома	a	b	c
Te [1]	0,114	O [3]	1,713	Te [4]	1,131	O [6]	2,869
Te [2]	2,938	O [4]	0,208	O [1]	1,351	O [7]	0,834
Te [3]	1,921	O [5]	2,246	O [2]	2,722	O [8]	0,346

Толщина элементарного слоя этой грани (см. рис. 4, з) $\Delta_{101} = 4,069 \text{ \AA}$; относительная плотность $E'_{101} = 10,15$ атома.

Г р а н ь (111). $D_{111} = (P_1 + P_2 + P_3)d_{111}$; $d_{111} = 3,097 \text{ \AA}$. Расстояние между плоскими сетками атомов Te и O, \AA :

Наименование и номер атома	a	b	c	Наименование и номер атома	a	b	c
Te [1]	0,173	O [3]	0,585	Te [4]	2,323	O [6]	0,195
Te [2]	0,774	O [4]	2,837	O [1]	1,840	O [7]	1,353
Te [3]	1,375	O [5]	0,898	O [2]	0,963	O [8]	0,712

Минимальная толщина слоя, в котором сохраняется соотношение атомов Te и O, равное 1 : 2, как видно из рис. 4, д, составляет $\Delta_{111} = 3,097 \text{ \AA}$. Относительная плотность грани (111) $E'_{111} = 7,72$ атома.

Г р а н ь (211). $D_{211} = (2P_1 + P_2 + P_3)d_{211}$; $d_{211} = 1,873 \text{ \AA}$.

Наименование и номер атома	a	b	c	Наименование и номер атома	a	b	c
Te [1]	0,157	Te [3]	0,859	O [2]	1,017	O [6]	1,556
Te [2]	1,352	Te [4]	0,521	O [3]	1,025	O [7]	0,148
O [1]	1,384	O [5]	0,290	O [4]	1,225	O [8]	0,922

$\Delta_{211} = 1,873 \text{ \AA}$ (рис. 4, е); $E'_{211} = 4,67$ атомов

Г р а н ь (112). $D_{112} = (P_1 + P_2 + 2P_3) \cdot d_{112}$; $d_{112} = 2,543 \text{ \AA}$.

Наименование и номер атома	a	b	c	Наименование и номер атома	a	b	c
Te [1]	0,142	O [3]	0,641	Te [4]	1,272	O [6]	2,528
Te [2]	1,272	O [4]	0,582	O [1]	1,986	O [7]	0
Te [3]	2,400	O [5]	2,485	O [2]	1,902	O [8]	0,135

Как видно из рис. 4, ж, $\Delta_{112} = 2,543 \text{ \AA}$ и $E'_{112} = 6,34$ атома.

Г р а н ь (102). $D_{102} = (P_1 + 2P_3) \cdot d_{102}$; $d_{102} = 2,983 \text{ \AA}$. Плоские сетки атомов Te и O располагаются следующим образом:

Наименование и номер атома	a	b	c	Наименование и номер атома	a	b	c
Te [1]	0,084	O [3]	1,444	Te [4]	0,084	O [6]	1,915
Te [2]	2,899	O [4]	1,086	O [1]	1,548	O [7]	2,291
Te [3]	2,899	O [5]	0,713	O [2]	0,614	O [8]	2,709

Атомы Te в элементарном слое этой грани располагаются попарно на границах слоя, между ними сосредоточены все плоские сетки атомов O (см. рис. 4, э); $\Delta_{102} = 2,983 \text{ \AA}$, $E'_{102} = 7,44$ атома.

Приведем результаты расчетов плотностей граней, представляющих морфологический аспект кристалла парателлурита:

hkl	101	110	111	102	112	100	001	211
E'_{hkl}	10,15	8,49	7,72	7,44	6,34	6	4,74	4,67

Наибольшую плотность имеет грань (101), которая должна быть равновесной и определять равновесную форму кристалла. Учитывая результаты, полученные при рассмотрении структуры по методу ПЦС, грань (110) также должна быть равновесной, хотя ее плотность несколько ниже, чем у грани (101).

Таким образом, на основании рассмотрения структуры методом ПЦС и вычисления плотностей граней, используя структурно-геометрический принцип, определены главные, равновесные грани парателлурита: (101) и (110).

Для построения равновесной формы, формы роста и габитуса макроскопических кристаллов при выращивании из расплава методом Чохральского для различных кристаллографических направлений вытягивания необходимо знать значение свободной поверхностной энергии граней на границе с расплавом (σ_{nhl}). Располагая этой величиной и пользуясь методом Кюри — Вульфа, можно определить равновесную форму, форму роста и габитус кристалла.

Свободная поверхностная энергия граней на границе с расплавом. Определение свободной поверхностной энергии граней кристалла — довольно сложная задача. Однако, учитывая макроскопические размеры граней, можно воспользоваться значениями поверхностного натяжения на границе кристалл — расплав.

Рассматривая коэффициент поверхностного натяжения как избыточную свободную энергию единицы поверхности на границе с вакуумом

$$\sigma = n_S(F_S - F_V), \quad (6)$$

где n_S — число частиц на единице поверхности кристалла; F_V и F_S — свободная энергия одной частицы внутри и на поверхности кристалла, поверхностная энергия грани кристалла на границе с вакуумом определяется следующим выражением [Задумкин, 1957, 1961]:

$$\sigma_{T(hkl)} = -n_S \frac{\Delta f}{f_{kv}} [3KT \ln 2 - L_0], \quad (7)$$

где $\frac{\Delta f}{f_{kv}}$ — относительное число недостающих соседей на поверхности кристалла; T — температура; L_0 — теплота сублимации при $T = 0$, а ко-

эффицент поверхностного натяжения грани на границе с расплавом

$$\sigma_{T-ж(hkl)} = \frac{\Delta f}{f_{hv}}(hkl) \cdot n_{s(hkl)} \cdot Q \left(1 - \frac{P}{3}\right) + \frac{1}{3} |P| \sigma_{ж} \left(1 - \frac{\sigma_{T(hkl)}}{\sigma_{ж}}\right). \quad (8)$$

Здесь Q — теплота плавления в расчете на одну частицу; $|P| = \left|\frac{\Delta V}{V}\right| = \left|\frac{\Delta \rho}{\rho}\right|$ — абсолютное значение относительного изменения объема или плотности вещества при плавлении; $\sigma_{ж}$ — коэффициент поверхностного натяжения расплава. При вычислениях значения поверхностной плотности атомов определялись как

$$n_{s(hkl)} = \frac{f_S}{S}, \quad (9)$$

где f_S — количество атомов, лежащих в плоскости (hkl) в пределах элементарной ячейки; S — площадь плоскости (hkl) , ограниченная размером элементарной ячейки.

Относительное число недостающих соседей на поверхности грани кристалла $\frac{\Delta f}{f_{hv}}$ определялось из проекций структуры на соответствующие плоскости. Теплота сублимации L_0 при $T = 0$ для парателлурита неизвестна, поэтому использовалось значение теплоты сублимации при $T = 25^\circ\text{C}$ из работы [Физико-химические свойства..., 1978].

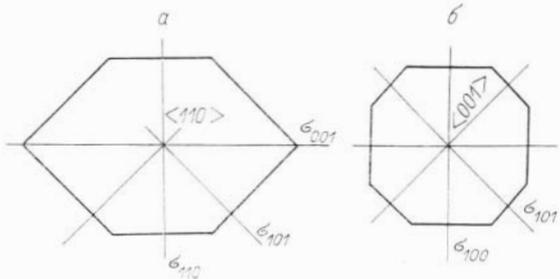
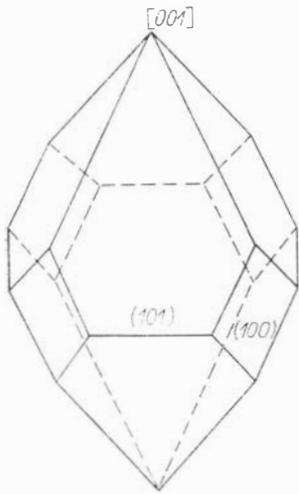
Значение поверхностного натяжения расплава $\sigma_{ж}$ и плотность расплава при $T = 733^\circ\text{C}$ взяты из работы [Винокуров, Мундус-Табакаев, 1981].

Вычисленные по формулам (7) и (8) значения $\sigma_{(hkl)}$ и $\sigma_{T-ж(hkl)}$ для некоторых граней представлены в таблице. Минимальными значениями избыточной поверхностной энергии обладают грани (101) и (110), что находится в согласии с качественным определением равновесных граней методом ПЦС и расчетом относительной плотности элементарных слоев.

Равновесная форма парателлурита. Изометрическая равновесная форма кристалла парателлурита при выращивании из расплава, полученная построением по методу Кюри — Вульфа с использованием вычисленных значений $\sigma_{T-ж}$, изображена на рис. 5. Кристалл представляет собой усеченную плоскостями (110) бипирамиду, образованную гранями (101).

При выращивании кристаллов парателлурита из расплава методом Чохральского в условиях, когда на фронте кристаллизации образуются равновесные грани, макроскопическая форма кристалла определяется расположением равновесных граней (101) и (110) относительно оси вытягивания. Так, при вытягивании в направлениях [110] и [001] кристалл будет иметь форму прямой призмы с основанием в виде неправильного

hkl	$\sigma_{T(hkl)}$	$\sigma_{T-ж(hkl)}$	hkl	$\sigma_{T(hkl)}$	$\sigma_{T-ж(hkl)}$
	Дж/м ²			Дж/м ³	
101	0,486	0,050	102	0,710	0,112
110	0,405	0,066	111	0,741	0,116
100	0,763	0,101	001	0,906	0,141



Р и с. 6. Форма сечения кристалла парателлурита, вытягиваемого из расплава в направлениях $[110]$ (а) и $[001]$ (б).

Р и с. 5. Равновесная форма парателлурита.

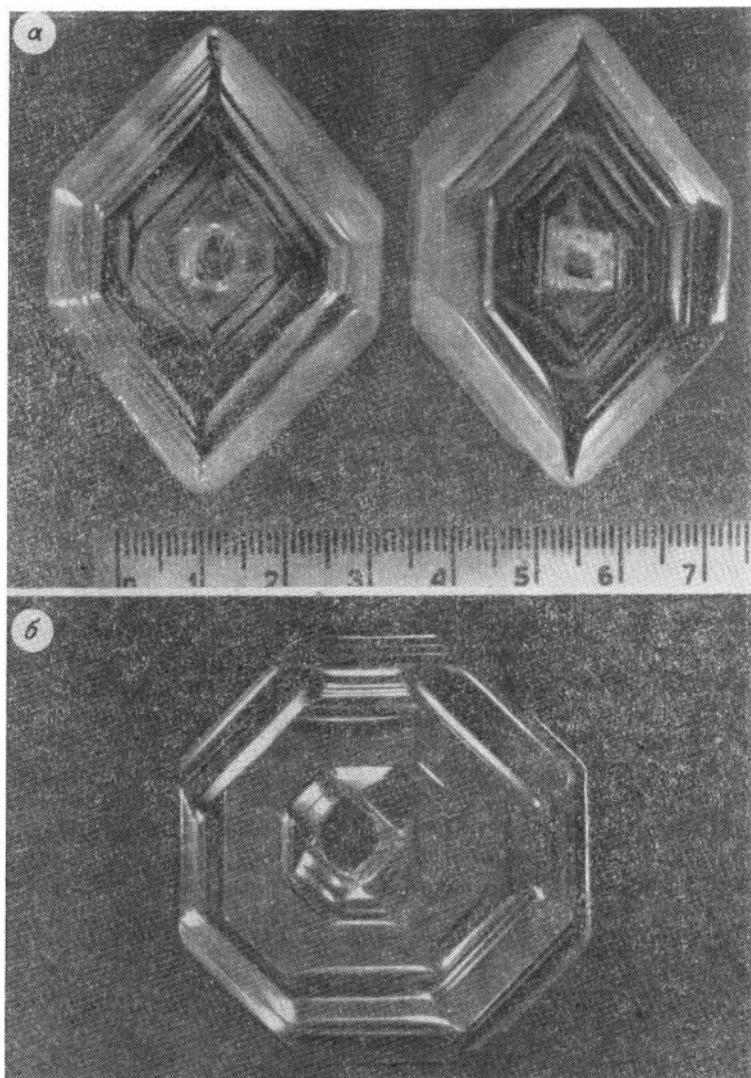
шестиугольника и восьмиугольника соответственно. Формы сечения, образующиеся при вытягивании кристалла в направлениях $[110]$ и $[001]$, показаны на рис. 6.

При вытягивании кристалла в направлениях, отличных от $[110]$ и $[001]$, макроскопическая форма кристалла будет иметь вид неправильной призмы. Такая форма образуется всегда, когда равновесные грани расположены несимметрично относительно оси вытягивания. При выращивании массивных кристаллов гранной формы эти направления вытягивания нежелательны, так как кристалл в таких случаях растет под углом к оси вытягивания и возникают дополнительные трудности в процессе роста.

Выращивание кристаллов парателлурита гранной формы. Выращивание кристаллов осуществлялось на установке УВМ с использованием системы весового контроля, обеспечивающей поддержание в процессе роста заданного сечения кристалла. В качестве тигля использовался платиновый стакан с крышкой, в которой имеется отверстие для прохождения штока с затравкой. Тигель помещался в трехзонную печь, которая располагалась на подставке грузоприемного штока датчика веса. Температура в печи поддерживалась с помощью терморегуляторов типа ПИТ-3 и цифрового программного регулятора температуры (ЦПРТ).

Температура нижней и средней зон печи регулировалась с помощью дифференциальных термопар относительно температуры верхней зоны. Такое включение терморегуляторов позволяет сохранять необходимые градиенты температуры в зоне роста в процессе выращивания кристалла. Температурные градиенты в зоне роста, при которых происходит рост гранных кристаллов, устанавливались путем подбора мощности зон печи.

Кристаллы выращивались на затравку, ориентированную в направлениях $[110]$ и $[001]$. Внешний вид выращенных кристаллов представлен на рис. 7. Форма и габитус кристаллов близки к полученным расчетным путем в предыдущем разделе. На боковой поверхности кристалла, выращенного в направлении $[110]$, выражены две равновесные грани (110) в виде широких вертикальных полос и штрихованной поверхности грани (221) . На конусе разращивания кристалла всегда выявляются плоские участки граней (101) .



Р и с. 7. Кристаллы парателлурифта, выращенные из расплава в направлениях $[110]$ (а) и $[001]$ (б).

Фронт кристаллизации имеет ограниченные участки в виде небольших плоских скосов по краю кристалла в местах расположения граней (101) и плоского кругообразного участка грани (110) в центре кристалла, иногда занимающего более половины сечения фронта кристаллизации. Фронт кристаллизации в местах, где отсутствует ограничение, имеет слегка вогнутую форму.

Кристаллы, выращенные в направлении $[001]$, имеют форму восьмиугольной призмы (см. рис. 6). Боковая поверхность кристалла образована четырьмя гладкими гранями (110) , расположенными взаимно перпендикулярно, и гранями (100) , имеющими поверхность с поперечной штриховкой. На фронте кристаллизации встречаются участки граней

(101). В некоторых случаях в центре кристалла образуется огранный участок в виде зубчатой поверхности, связанной с расположением граней (101) относительно оси вытягивания.

Структурное совершенство кристаллов парателлуриита. Для исследования дефектов структуры выращенных кристаллов определялись плотность дислокаций, остаточные термоупругие напряжения и наличие в объеме кристалла малоугловых границ. Плотность дислокаций определялась путем травления в селективном травителе на основе КОП. Термоупругие напряжения и малоугловые границы исследовались оптическими методами [Годовиков и др., 1982].

Определение плотности дислокаций проводилось путем подсчета ямок травления под микроскопом и усреднением полученных значений. Используемый селективный травитель выявлял места выхода дислокаций на поверхности граней (101) и (110).

Плотность дислокаций определялась как на необработанных гранях выращенного кристалла, так и на специально вырезанных из кристаллов образцах. При этом расхождений в полученных результатах не наблюдалось.

Плотность дислокаций в кристаллах гранной формы, как правило, не превышала 10^3 см^{-2} . Такая плотность отмечалась обычно в отдельных местах кристалла и не являлась характерной. Большинство кристаллов с четко выраженным ограничением имели плотность дислокаций от нескольких единиц до сотен ямок травления на 1 см^2 . При этом в отдельных местах кристалла дислокационные ямки отсутствовали полностью. Такие области имели размеры порядка $1-2 \text{ см}^2$. Повышение плотности дислокаций, как правило, наблюдалось в местах срастания пирамид роста граней (101). Такое повышение плотности дислокаций связано, очевидно, с некогерентностью срастания слоев роста граней (101).

Распределение плотности дислокаций на фронте кристаллизации имело, как правило, однородный характер в случаях, когда большая часть фронта была ограна или, наоборот, не ограна. В последнем варианте плотность дислокаций была примерно на порядок выше.

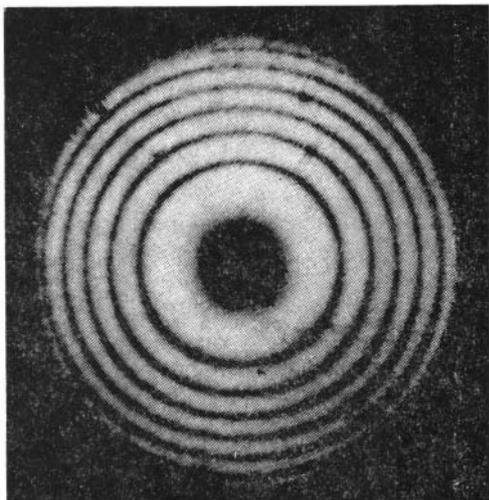
При исследовании распределения плотности дислокаций в симметричных кристаллах гранной формы с большим количеством включений в виде скоплений пузырьков газа и растворенной платины не обнаружено значительного увеличения плотности дислокаций по сравнению с кристаллами без таких включений. Средняя плотность дислокаций таких кристаллов не превышала 10^3 см^{-2} .

Другая отличительная особенность гранных кристаллов — нечувствительность выращенного объема кристалла к структурному совершенству затравки. Высокая плотность дислокаций в затравочном кристалле ($10^4-10^5 \text{ см}^{-2}$), наличие границ блоков, газовых и твердофазных включений не влияло на структуру выращенного на такую затравку кристалла.

С другой стороны, плотность дислокаций возрастала в гранных кристаллах, выращенных на нестрого ориентированную затравку. Отклонение направления роста [110] от оси вытягивания более чем на 2° приводит к повышению плотности дислокаций до 10^4 см^{-2} . При этом нарушается симметричность формы сечения кристалла, в нем наблюдаются газовые включения.

Перечисленные особенности поведения структуры гранных кристаллов обусловлены механизмом их роста. Так, если кристалл растет пре-

Р и с. 8. Коноскопическая картина не-напряженного кристалла парателлу-рита.



имущественно по послыному механизму, разрастающаяся ступень «залечивает» дефекты структуры в виде дислокаций и границ блоков. Газовые и твердофазные включения, захватываемые кристаллом, зарастают, не вызывая структурных нарушений в кристалле, если не нарушается когерентность растущего элементарного слоя при обходе препятствия. Нарушение когерентности растущего слоя, например при отклонении ориентации затравочного кристалла, приводит к повышению плотности дислокаций в нем.

Подтверждением таких рассуждений служит форма газовых и твердофазных включений в гранных кристаллах. В первом случае включения представляют собой отрицательные, ограниченные равновесными границами кристаллы, во втором — твердофазное включение произвольной формы ограничено поверхностью, образованной участками равновесных граней кристалла.

Инородные включения в кристаллах гранной формы имеют наиболее протяженные размеры, как правило, в плоскостях (101) и (110).

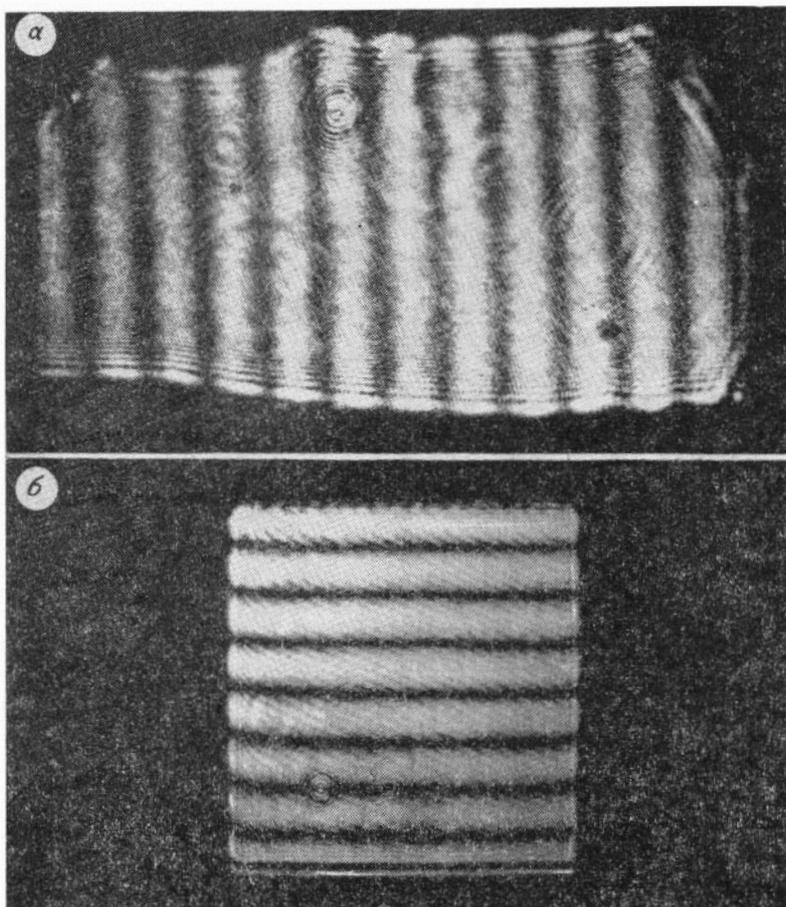
Термоупругие напряжения, возникающие при росте кристалла, исследовались с помощью коноскопа. Деформированное состояние одноосного кристалла, каким в данном случае является парателлурит, определялось величиной измеренной двусности, выраженной через угол между наведенными оптическими осями.

Кристаллы гранной формы, в отличие от кристаллов традиционной округлой формы, характеризовались исключительно малыми остаточными напряжениями. Величина термоупругих напряжений, выраженная в угле $2V$, не превышала $10'$. Фотография овалов Кассини кристалла гранной формы, имеющих при отсутствии напряжений в кристалле форму концентрических колец, приведена на рис. 8.

Наличие малоугловых блоков в кристалле обнаруживалось по разрывам и сдвигам интерференционных полос, проходящих на изображении границ блоков.

Малоугловые границы блоков с углом рассогласования оптических осей более $30''$ обнаруживались в кристаллах с плотностью дислокаций 10^3 см^{-2} и более.

Кристаллы гранной формы, выращенные из сильно загрязненного длительным использованием расплава, имели в объеме малоугловые границы с углом рассогласования оптических осей более $30''$. В таких кристаллах всегда наблюдалось значительное рассеяние света луча лазера.



Р и с. 9. Интерференционная картина бездислокационного кристалла парателлуриата (а) акустооптического элемента TeO_2 (б).

В чистых кристаллах гранной формы малоугловые границы отсутствовали. Фотографии интерференционной картины объема такого кристалла и изготовленного из него акустооптического элемента приведены на рис. 9.

ВЫВОДЫ

1. Методом ПЦС и сравнением относительной плотности элементарных слоев граней определены равновесные грани кристалла парателлуриата.

2. Рассчитаны свободные поверхностные энергии некоторых граней кристалла на границе с расплавом.

3. Определена равновесная форма кристалла парателлуриата.

4. Кристаллы парателлуриата равновесной формы, выращенные из расплава методом Чохральского, имеют плотность дислокаций от 10 до $n \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ и величину остаточных напряжений, выраженную в угле $2V \geq$

$\geq 10'$, при этом объем кристалла свободен от малоугловых границ и блоков и по сравнению с круглыми, неограниченными кристаллами имеет более совершенную реальную структуру.

ЛИТЕРАТУРА

- Аснис Л. Н., Волконский В. Б., Москаленко А. В. Управление излучением твердотельных лазеров акустооптическими устройствами из парателлуриата // Изв. АН СССР. Сер. физ.— 1982.— Т. 46, № 10.— С. 2045—2047.
- Бондаренко В. С., Есепкина Н. А., Петрунькин В. Ю. Акустооптический спектроанализатор радиосигналов с удвоенным разрешением на кристалле TeO_2 // Письма в ЖТФ.— 1976.— Т. 2, № 20.— С. 937—941.
- Бевз В. Е., Осовский М. И., Фалькевич Э. С. Влияние условий роста на внешнюю форму монокристаллов // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1974.— Т. 10.— С. 221—225.
- Винокуров В. А., Мундус-Табакаев А. Ф. Исследование процессов термогидродинамики при выращивании кристаллов парателлуриата // Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981.— С. 154—159.
- Годовиков А. А., Букин Г. В., Винокуров В. А. и др. Разработка методов синтеза минералов, важных для народного хозяйства // Геология и геофизика.— 1982.— № 12.— С. 42—54.
- Евзикова Н. З. Принципы структурно-геометрического анализа граней кристаллов // Зап. Всесоюз. минер. о-ва.— 1965.— Т. 94, вып. 2.— С. 129—142.
- Задумкин С. Н. Приближенный расчет поверхностного натяжения металлов // Докл. АН СССР.— 1957.— Т. 112, № 3.— С. 453—456.
- Задумкин С. Н. К вопросу о величине межфазной поверхностной энергии металлов на границе кристалл — расплав // Изв. АН СССР. Сер. Metallургия и топливо.— 1961.— № 1.— С. 55—57.
- Калашников А. П. Исследование реальной структуры монокристаллов парателлуриата // Исследование физических свойств и состава синтетических минералов и монокристаллов.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1981.— С. 14—20.
- Колесников А. И. Секториальность монокристаллов парателлуриата // Сборник научных трудов КГУ.— Калинин, 1983.— С. 98—103.
- Смирнов Ю. М., Фалькевич Э. С. Переохлаждение расплава при выращивании монокристаллов германия // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1974.— Т. 10.— С. 226—229.
- Физико-химические свойства окислов. Metallургия: Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова.— М., 1978.— 471 с.
- Хартман П. Зависимость морфологии кристалла от кристаллической структуры // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1967.— Т. 7.— С. 8—24.
- Шейталь Н. Н. Связь внешней формы кристаллов сахарозы с однородностью и пересыщением // Докл. АН СССР.— 1941.— Т. 31.— С. 33—35.
- Шефталъ Н. Н. К вопросу о реальном кристаллообразовании // Рост кристаллов.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.— Т. 1.— С. 5—31.
- Шефталъ Н. Н. Закономерности реального кристаллообразования и некоторые принципы выращивания монокристаллов // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1974.— Т. 10.— С. 195—220.
- Leciejewicz I. Z. The crystal structure of tellurium dioxide a redetermination neutron diffraction // Z. Kristallographie.— 1961.— Bd 116.— S. 345—353.
- Lindqvist O. Refinement of the Structure of $\alpha\text{-TeO}_2$ // Acta Chem. Scand.— 1968.— V. 22, N 3.— P. 977—982.
- Stehlik B., Bala'k L. Krystalova struktura kyslienika telurieiteho // Chemicke zvesti.— 1948.— V. 2.— S. 6—12.
- Uchida N., Ohmachi Y. Acusto-optical light deflector using tellurium dioxide crystal // Jap. J. Appl. Phys.— 1970.— V. 9, N 11.— P. 155—156.

А. С. Лебедев,

С. В. Каргалыцев, В. С. Павлюченко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТУРМАЛИНОВ РЯДА Al—Mg—(Na) И Al—Fe—(Na)

Исключительное разнообразие химического состава турмалина издавна привлекало исследователей, занимающихся изучением связей между структурой, химическим составом и генетической природой минералов [Epprecht, 1953; Сливко, 1962; Barton, 1969; Владыкин и др., 1975; Кузьмин и др., 1979]. С точки зрения использования типоморфных свойств турмалина особый интерес представляют наиболее распространенные в природе члены шерл-дравитовой серии, содержащие одновременно железо и магний. В то же время для анализа кристаллохимических особенностей твердых растворов этой серии интересно изучить отдельно ряды эльбаит — шерл и эльбаит — дравит, в последнем из которых высокоглиноземистые разновидности редки [Горская и др., 1985] и практически не исследованы. Самостоятельный интерес представляют также разновидности турмалина, содержащие значительное количество Fe^{3+} [Donnay et al., 1966; Frondel et al., 1966] и не укладывающиеся в ряд эльбаит — шерл.

После детальных рентгеноструктурных исследований шерла и дравита [Белов, Белова, 1949; Donnay, Buerger, 1950], эльбаита [Ito, Sadanaga, 1951], бюргерита [Barton, 1969] и последующего уточнения структуры шерла [Fortier, Donnay, 1975], дравита [Schmetzer et al., 1979; Горская и др., 1985] и эльбаита [Горская и др., 1982] обобщенная кристаллохимическая формула турмалина представляется в виде $XY_3Z_6(BO_3)_3 \cdot Si_6O_{18}(O, OH, F)_4$, где Y — октаэдрические позиции в «триадах», расположенных под шестичленными кольцами Si-тетраэдров, которые совместно с В-треугольниками образуют так называемый [Белов, 1976] трехэтажный антигоритовый «остров» (рис. 1). Y-позиции могут быть заняты Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{2+} , Li^+ и др.; Z — вторая октаэдрическая позиция, занятая преимущественно алюминием. Z-октаэдры в виде шести винтовых колонок вокруг осей Z_1 и Z_2 соединяют антигоритовые элементы в единый каркас. Изучение железосодержащих турмалинов методом мессбауэровской спектроскопии [Takashina, Ohasi, 1968; Марфунин и др., 1970; Белов и др., 1973; Hermon et al., 1973] показало возможность нахождения более половины от общего количества Fe в позиции Z при различных соотношениях Fe^{2+}/Fe^{3+} .

X-позиция находится в центре между антигоритовыми элементами на тройной оси и занята крупным щелочным катионом (обычно Na) в девятерной координации. Эта позиция в структуре

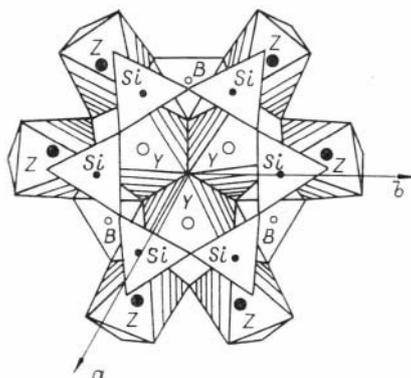


Рис. 1. Фрагмент структуры турмалина в проекции на плоскость (001), по М. Г. Горской и соавторам [1982].

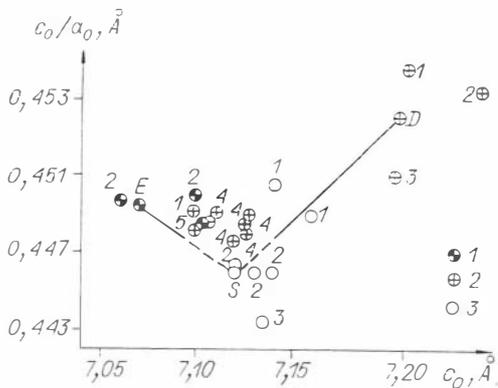
турмалина может быть частично или полностью вакантна [Rosenberg, Foit, 1979]. В настоящее время в системе твердых растворов турмалина, ограниченной по составу (Na, Al, Fe, Mg), выделяют следующие идеализированные кристаллохимические типы: $\text{Na}_{1-x}\text{Al}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot (\text{O}_{3-x}\text{OH}_{1+x})$ — оленит * [Соколов и др., 1986]; $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot (\text{O}, \text{OH})_4$ — дравит [Kunitz, 1929]; $\text{NaFe}^{2+}\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})_4$ — шерл [Kunitz, 1929]; $\text{NaFe}^{3+}\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})_4$ — бюргерит [Donnay et al., 1966]; $\text{NaMg}_3\text{Fe}_6^{3+}(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})_4$ — Fe^{3+} турмалин [Fron del et al., 1966]; $\text{NaFe}_3^{2+}\text{Fe}_6^{3+}(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})_4$ — Fe^{3+} бюргерит [Макагон и др., 1976].

Между этими типами могут образовываться сложные пзморфные смеси по предполагаемым схемам: $\text{OH}^- + \text{R}^{3+} \rightleftharpoons \text{R}^{2+} + \text{O}_2$; $\text{R}^+ + \text{R}^{2+} \rightleftharpoons \text{R}^{3+} + \square$ [Foit, Rosenberg, 1977]; $\text{H}^+ + \text{R}^{2+} \rightleftharpoons \text{R}^{3+}$; $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Si}^{4+}$ [Ekambaram et al., 1981]; $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$ [Rosenberg, Foit, 1979].

После этого как В. Эппрехт [Epprecht, 1953] установил известные зависимости параметров элементарной ячейки турмалина от состава, были предприняты попытки экспрессного определения количества дравитового, шерлового и эльбаитового минала в образце по его рентгенографическим характеристикам [Афонина и др., 1976, 1980]. Основной причиной неоднозначности такого определения состава турмалина является вхождение Fe^{3+} в позицию Y, приводящее к некоторому уменьшению параметра c_0 [Mason et al., 1964], и вхождение ионов Fe в Z-позицию, что приводит к интенсивному росту параметра c_0 элементарной ячейки по сравнению с шерлом аналогичного состава. Вследствие этого для оценки состава турмалина по параметрам элементарной ячейки предлагалось использовать конкретные рефлексy на рентгенограммах [Владыкин и др., 1975; Волошин, Латышева, 1977] и учитывать количество Fe в Z-позиции [Макагон и др., 1976; Афонина и др., 1980; Гончаров и др., 1985].

Первая попытка изучения параметров элементарной ячейки турмалинов, синтезированных в карбонатных растворах, была предпринята А. Тейлором и Б. Терреллом [Taylor, Terrell, 1967], которые в опытах с металлическим Fe получили зеленые сферолиты с $a_0 = 15,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$ и $c_0 = 7,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$, а в экспериментах со смесью Fe + Fe_2O_3 — синие сферолиты турмалина с более низкими параметрами: $a_0 = 15,85 \text{ \AA}$ и $c_0 = 7,14 \text{ \AA}$. Эти точки довольно сильно отклоняются от линии эльбаит — шерл на графике В. Эппрехта (рис. 2). И. Е. Воскресенская и М. А. Барсукова [1968], изучавшие параметры элементарной ячейки синтетических турмалинов, получили результаты, хорошо согласующиеся с графиком В. Эппрехта (см. рис. 2). Аналогичные исследования синтетического эльбаита, дравита и шерла были проведены Т. Томисака [Tomisaka, 1968], который получил результаты, заметно отличающиеся от данных В. Эппрехта. Однако в работе Т. Томисака отсутствуют данные о составе синтезированных турмалинов и не описана методика определения параметров элементарной ячейки. Кроме того, там допущен ряд серьезных ошибок при индцировании полученных порошкограмм. Так, для дравита D-3

* Синтетический аналог оленита был ранее получен И. Е. Воскресенской и М. А. Барсуковой [1968], а затем Ф. Фойтом и Ф. Розенбергом [Foit, Rosenberg, 1977], которые назвали его алюмобюргеритом.



Р и с. 2. Параметры элементарной ячейки синтезированных турмалинов на графике В. Эппрехта [Epprecht, 1953].

1 — эльбаит; 2 — дравит; 3 — шерл; (E, D, S, — — — — —) — данные В. Эппрехта. 1—5 — данные разных авторов: 1 — А. Тейлора и Б. Террелла [Taylor, Terrell, 1967], 2 — И. Е. Воскресенской и М. А. Барсуковой [1968], 3 — Т. Томисака [Tomisaka, 1968], 4 — Ф. Розенберга и Ф. Фойта [Rosenberg, Foit, 1985], 5 — Г. Вединга и В. Шреера [Werdning, Schreyer, 1984].

многие индексы ((111), (400) и др.) не соответствуют индексам плоскостей пространственной группы $R\bar{3}m$, к которой относится турмалин. В области d/n более 1,80 отсутствуют многие отражения, присущие турмалину, отражению 1,589 приписан индекс (152), хотя ему соответствует индекс (550), и др. Такие ошибки сильно влияют на точность определения параметров элементарной ячейки, и нам не удалось воспроизвести расчеты и получить величины параметров, приведенные в этой статье.

Ф. Розенберг и Ф. Фойт [Rosenberg, Foit, 1985] определяли параметры элементарной ячейки бесщелочных магнийсодержащих турмалинов, синтезированных при температуре от 400 до 800°C, и получили результаты, также отличные от данных предыдущих исследователей. Интересно, что химический анализ мелких спонтанных кристаллов, выполненный этими исследователями на аналитическом электронном микроскопе, обнаружил в них большой избыток Mg, количество которого не всегда коррелировало с изменением объема элементарной ячейки турмалина. На основании этих данных Ф. Розенберг и Ф. Фойт [Rosenberg, Foit, 1985] предполагают изоморфное вхождение Mg в X-позицию по схеме $H^{\bar{7}} + \square = Mg^{2+}$ и замещение Si в тетраэдрической позиции по схеме $Si^{4+} + Mg^{2+} = 2Al^{3+}$. Химический анализ бесщелочного магниевого турмалина, синтезированного Г. Ведингом и В. Шреером [Werdning, Schreyer, 1984], не обнаружил в нем избытка Mg. Большое количество разногласий по результатам рентгенографических исследований синтезированных турмалинов и отсутствие данных, позволяющих оценить или воспроизвести эти результаты, побудили к проведению данной работы, в которой предполагалось: изучить условия кристаллизации Al — Mg и Al — Fe турмалина в системе $Al_2O_3 - MgO(FeO) - 2SiO_2 - H_3BO_3 - HCl - NaOH - H_2O$ при температуре 600°C и давлении около 1,3 кбар; получить данные о зависимости параметров элементарной ячейки синтезированных турмалинов от состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные вещества и расчет системы. Синтез турмалина осуществляется в виде спонтанных кристаллов и на затравках природного эльбаита в золотых ампулах при температуре $600 \pm 10^\circ C$ и давлении $1,3 \pm 0,2$ кбар. Исходными веществами для синтеза служили Al_2O_3 марки «осч»; MgO и

железо элементарное марки «хч»; кварц — моршон из пегматитов Украины (фракция 0,1—1,0 мм); H_3BO_3 и HCl марки «осч»; NaOH марки «чда». Исходный состав системы был ограничен соотношением между числом молей минерализатора ($\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$) и молей труднорастворимых при нормальных условиях компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO или Fe), которое равнялось 10. Загрузка ампул производилась из расчета 28 молей минерализатора на 1000 мл свободного объема ($V_{\text{св}}$), которым является внутренний объем ампулы за вычетом объема труднорастворимых компонентов. При этом коэффициент заполнения (F)* ампулы раствором изменялся в пределах 0,45—0,55. Соотношение компонентов минерализатора в мольных долях и количество труднорастворимых компонентов в молях приведены в табл. 1.

Аппаратура. Опыты проводились в автоклавах из стали 12Х18Н10Т и ЭИ437Б объемом 200 см³ с модифицированным затвором Бриджмена. В качестве реакционных сосудов использовались тонкостенные (0,2 и 0,3 мм) ампулы объемом 5 и 20 см³, которые герметизировались путем электросварки. Автоклавы нагревались в печи с двумя нагревателями, позволяющими создать практически безградиентное температурное поле. Регулировка температуры в печах осуществлялась с помощью системы высокоточных регуляторов ВРТ-3. Регистрация температуры осуществлялась двумя термопарами, размещенными в отверстиях на расстоянии около 5 мм выше и ниже рабочего объема по оси автоклава. Общая точность поддержания заданной температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Давление в системе задавалось путем заполнения автоклава водой на 45—50% свободного объема ($F = 0,45—0,5$). Свободный объем автоклава $V'_{\text{св}}$ с размещенными в нем n -ампулами с исходными веществами вычислялся по формуле $V'_{\text{св}} = V'_a - \sum_{i=1}^n (V_{\text{св}} + V_{\text{к}} + V'_a)$, где V'_a — объем автоклава, $V_{\text{к}}$ — объем, занимаемый в ампуле труднорастворимыми компонентами, V_a — объем корпуса ампулы. При равенстве коэффициентов заполнения ампул и автоклава давление в автоклаве, заполненном чистой водой, обычно** должно несколько превышать давление в ампулах, заполненных хлоридно-боратным раствором [Самойлович, 1969]. При этом выравнивание давления происходит за счет уменьшения свободного объема ампулы при ее сжатии. Такая методика в принципе позволяет задавать давление с точностью $\pm 0,1$ кбар при 600°C . Вывод опытов в режим составлял 5—7 ч. После стабилизации режима он поддерживался в течение 10—20 сут, а затем автоклавы охлаждались холодной водой до комнатной температуры.

Обработка результатов. Продукты синтеза в общей массе просматривались под микроскопом МБС-2 и снимались на дифрактометре ДРОН-3. Отдельные фазы снимались в рентгеновской камере Гондольфи диаметром 57,3 мм и просматривались на электронном микроскопе ТХА-5А фирмы «Jeol». Параметры элементарной ячейки синтетических турмалинов определялись по рефлексам 212 и 051 ($2\theta \approx 30^\circ$ и 35° соответственно) на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, $U = 40$ кВ, $I = 30$ мА, скорость движения счетчика 0,25 град/мин,

* Коэффициент заполнения определяется соотношением объема жидкой фазы $V_{\text{ж}}$, объема твердой фазы $V_{\text{к}}$ и объема реакционного сосуда V : $F = V_{\text{ж}}/(V - V_{\text{к}})$.

** Исключение составляют концентрированные растворы HCl .

внутренний стандарт — Si) с точностью $\pm 0,01$ Å. Спонтанные кристаллы турмалина и турмалин, выросший на затравке, анализировались на микрозонде «Camebax». Анализ проводился на Al, Si, Mg, Fe, Na в трех—пяти точках образца, а затем полученные результаты усреднялись. В качестве эталона использовался природный турмалин, проанализированный химическим методом (мас. %): Al_2O_3 — 33,8; SiO_2 — 35,2; Fe_2O_3 — 16,01; FeO — 0,1; TiO_2 — 0,28; MnO — 0,19; MgO — 0,40; B_2O_3 — 9,05; Li_2O — 0,02; Na_2O — 1,30; K_2O — 0,04; Cs_2O — 0,03; CaO — 0,17; F — 1,14; П. п. п. — 2,24. Сумма: 99,55% (аналитик Н. А. Балакирева).

При пересчете данных частичного химического анализа турмалина на кристаллохимическую формулу принималось [Соколов, 1985], что содержание в нем В, О и ОН соответствует стехиометрии. Поскольку методика анализа не позволяет учитывать валентное состояние Fe, условно принималось, что все железо находится в форме Fe^{2+} . Пересчет велся на 15 катионов, исходя из заполненности $\text{Y}_3\text{Z}_6\text{Si}_6$ -позиций в турмалинах. В X-позицию помещался только Na. Показатели преломления синтезированных турмалинов измерялись по методу Бекке. Подбор иммерсионных жидкостей и измерение их на рефрактометре «Abbe» непосредственно при работе с препаратом позволили определять показатели преломления синтезированных турмалинов с точностью не менее $\pm 0,002$. Некоторые осложнения возникали при измерении показателей преломления мелких и густоокрашенных железосодержащих турмалинов с сильным плеохроизмом. Корреляция состава, показателей преломления и параметров элементарной ячейки синтезированных кристаллов турмалина оценивалась методом наименьших квадратов путем построения линейных регрессий в доверительном интервале 0,95 на вычислительном комплексе ДВК-2М.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Составы исходных смесей в проведенных экспериментах, а также состав кристаллических фаз, образовавшихся в результате реакций, приведены в табл. 1. В дополнение к этим данным следует отметить, что в экспериментах, проведенных при соотношении $\text{Na/Cl} < 1$, среди конечных продуктов синтеза присутствовали Al_2O_3 и SiO_2 , количество которых достигало максимума в наиболее кислых растворах. Остатки Al_2O_3 были отмечены также и в щелочных растворах с нефелином и стеклом, образующимся в этих условиях на дне ампул. С увеличением соотношения Na/Cl в системе с Mg происходит следующая смена ассоциации: турмалин + тальк + SiO_2 + $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ турмалин + тальк + альбит (парагонит)* + Al_2O_3 + (SiO_2) \rightarrow нефелин (содалит) + тальк + (парагонит) + вермикулит + Al_2O_3 + стекло. Соответственно в системе с Fe: турмалин + фаялит + Al_2O_3 + $\text{SiO}_2 \rightarrow$ турмалин + альбит (парагонит) + магнетит + (Fe_2FeBO_5) + Al_2O_3 + (SiO_2) \rightarrow нефелин (содалит) + Fe_2FeBO_5 + (Fe_3O_4) + Al_2O_3 + (стекло). В системах с Fe режим фугитивности кис-

* В скобках помещены фазы, присутствие которых определяется не только отношением Na/Cl , но и мольной долей отдельных компонентов в минерализаторе: бора (Fe_2FeBO_5), хлора (хлорсодалит) и NaCl (парагонит).

Состав исходных компонентов и вновь образовавшихся кристаллических фаз в опытах по синтезу турмалина при 600°C, 1,3 кбар

№ опыта	Твердые компоненты, моль				Компоненты минерализатора, мольная доля					Состав вновь образовавшихся фаз
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe	MgO	H ₂ O	H ₃ BO ₃	NaOH	HCl	(HNO ₃); S	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,6	1,2	—	—	0,9	0,08	—	0,02	—	Тур, Al ₄ B ₂ O ₄
2	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,1	—	—	—	Тур, Фа
3	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,08	—	0,02	—	Тур, Фа
4	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,08	0,005	0,015	—	Тур, (Фа)
5	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,08	0,01	0,01	—	Тур, (Прг, Мгт)
6	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,08	0,015	0,005	—	Тур, Аб, (Внс)
7	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,08	0,02	—	—	Тур, Аб, (Внс)
8	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,06	—	0,04	—	Тур, Фа
9	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,06	0,01	0,03	—	Тур, (Фа)
10	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,06	0,02	0,02	—	Тур, (Прг, Мгт)
11	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,06	0,03	0,01	—	Аб, Тур, (Мгт, Внс)
12	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,06	0,04	—	—	Не, Внс
13	0,7	1,4	—	0,7	0,9	0,04	—	0,06	—	Тур, Та
14	0,6	1,2	0,6	—	0,9	0,04	—	—	(0,06)	Fe ₂ O ₃ , Тур, Al ₄ B ₂ O ₄
15	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,04	0,015	0,045	—	Тур, (Фа)
16	0,6	1,2	1,2	—	0,9	0,04	0,015	0,045	—	Тур, Мгт, Фа
17	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,04	0,03	0,03	—	Аб, Фа, Тур, (Мгт)
18	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,04	0,045	0,015	—	Не, Сод, Внс
19	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,04	0,06	—	—	Не, Сод, Внс
20	0,6	1,2	0,3	—	0,9	0,02	—	0,08	—	Тур, Фа, Шп
21	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,02	0,02	0,06	—	Фа, (Тур), Шп
22	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,02	0,04	0,04	—	Аб, Тур, Мгт
23	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,02	0,06	0,02	—	Сод, Внс
24	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,02	—	0,08	—	Тур, Та
25	0,7	1,4	—	0,7	0,9	0,04	—	0,06	—	Тур, Та
26	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,05	—	0,05	—	Тур, Та
27	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,05	0,01	0,04	—	Тур, Та
28	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,05	0,02	0,03	—	Тур, (Та)
29	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,05	0,25	0,25	—	Тур, Та, Прг (Аб)
30	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,05	0,04	0,01	—	Прг, Сод, (Аб)
31	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,05	0,05	—	—	Прг, Не
32	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,02	—	0,08	—	Тур, (Та)
33	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,02	0,015	0,065	—	Тур, (Та)
34	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,02	0,035	0,045	—	Тур, Та, Врм
35	0,6	1,2	—	0,6	0,9	0,02	0,065	0,015	—	Сод, Врм, Прг
36	0,6	1,2	0,6	—	0,9	0,05	—	0,03	0,02	Тур, Прг
37	0,7	1,4	—	0,7	0,9	0,08	—	0,02	—	Тур, Та
38	0,7	1,4	—	0,7	0,9	0,08	0,005	0,015	—	Тур, (Та)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
39	0,7	1,4	—	0,7	0,9	0,08	0,01	0,01	—	Тур, (Та), (Аб)
40	0,7	1,4	—	0,7	0,9	0,08	0,015	0,005	—	Та, Тур, Аб
41	0,7	1,4	—	0,7	0,9	0,08	0,02	—	—	Тур, Та, Врм
42	0,7	1,4	0,007	0,7	0,9	0,04	0,03	0,03	—	Аб, (Прг), (Тур)
43	0,7	1,4	0,07	—	0,9	0,04	0,03	0,03	—	Аб, Тур
44	0,7	1,4	0,038	—	0,9	0,04	0,03	0,03	—	Аб, Тур
45	0,7	1,4	—	0,007	0,9	0,04	0,03	0,03	—	Аб, (Прг), (Тур)
46	0,7	1,4	—	0,07	0,9	0,04	0,03	0,03	—	Аб, Прг, Та, Тур
47	0,7	1,4	—	0,38	0,9	0,04	0,03	0,03	—	Тур, Та, Аб
48	0,7	1,4	0,7	—	0,9	0,01	—	0,09	—	Фа, Шп

Примечание. Фазы идентифицированы рентгенографическим методом. В скобках — фазы, определенные только под микроскопом. Кроме новообразованных фаз в продуктах синтеза ряда опытов зафиксированы также Al_2O_3 и SiO_2 . В опытах 1, 14, 36, 42, 45 турмалин рос только на заправке.

Условные обозначения

Аб — альбит $NaAlSi_3O_8$	Сод — содалит $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$
Внс — вонсенит Fe_2FeVO_6	Та — тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Врм — вермикулит $Mg_{3-x}(AlSi_3O_{10})(OH)_2Mg_x(H_2O)_4$	Ту — турмалин $Na, \square (Fe, Al)_2Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(O, OH)_4$
Мгт — магнетит Fe_3O_4	Фа — фаялит Fe_2SiO_4
Не — нефелит $NaAlSiO_4$	Шп — шпинель $FeAl_2O_4$
Прг — парагонит $NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	
Прн — пирротин $Fe_{1-x}S$	

Здесь и в табл. 2, 3 тире — не определялось.

лорода (f_{O_2}) определялся буферной ассоциацией $SiO_2 + Fe_3O_4 + Fe_2SiO_4$ в кислых растворах и уровнем устойчивости магнетита в близейшей нейтральной и щелочной среде. Исключение составляет опыт 36, в котором была элементарная сера и совместно с турмалином образовался пирротин с номером 47.40, а также опыт 14, где присутствовал сильный окислитель (HNO_3) и режим f_{O_2} оказался выше равновесия $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$.

На диаграммах составов $NaOH - HCl - H_3BO_3$ (рис. 3) показаны поля синтеза $Al - Mg$ и $Al - Fe$ турмалина при заданных граничных

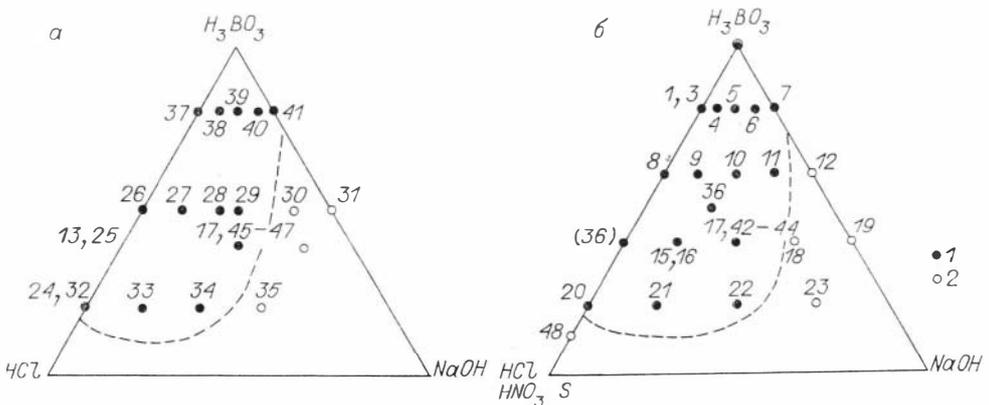


Рис. 3. Поле синтеза $Al - Mg$ (а) и $Al - Fe$ (б) турмалина в системе $Al_2O_3 - 2SiO_2 - MgO(FeO) - H_2O - H_3BO_3 - HCl - NaOH$.

1 — опыты, в которых был синтезирован турмалин; 2 — опыты без турмалина.

условиях. Минимальные концентрации В, при которых осуществляется рост турмалина на затравку, точно не определялись. По имеющимся данным в системе с Mg(Fe) мольная доля H_3BO_3 должна быть не менее 0,05—0,1, а в системе без Mg(Fe) — не менее 0,3—0,5. В большинстве проведенных экспериментов турмалин образовался в виде спонтанных кристаллов и рос на затравке в одном направлении полярной оси*. Другое направление либо экранировалось посторонними фазами, либо очень слабо переогранилось. Исключение составляют опыты 1, 20, 24, 42—44, 45—47, проведенные при отсутствии или дефиците Mg и Fe в системе, а также опыты 14 и 36, проведенные в системе с Fe и окислителем (S, HNO_3). В этих условиях образование турмалина происходило только на затравочной пластине и рост с заметной скоростью осуществлялся в направлении обоих полюсов, при соотношении толщин выросшего слоя по обе стороны затравки от 1/10 до 1/20. Спонтанные кристаллы турмалина,

Т а б л и ц а 2

Данные частичного анализа синтезированных турмалинов и показатели преломления

№ опыта	Количество компонентов в оксидах, мас. %						Показатели преломления $\pm 0,002$	
	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Σ	N _o	N _e
1	0,09	0,04	50,28	38,15	0,03	88,59	1,640	1,625
2	11,22	0,01	43,80	35,40	0,00	90,43	1,657	1,635
3	13,56	0,00	41,00	33,88	0,06	88,50	—	—
4	14,81	0,01	43,08	34,62	1,16	93,68	1,659	1,637
5	17,07	0,02	35,94	35,10	1,77	89,90	1,673	1,650
6	16,01	0,01	37,27	33,30	1,56	88,15	1,669	1,645
9	13,76	0,00	41,83	32,77	1,13	89,49	1,671	1,650
10	17,16	0,02	37,36	34,96	2,08	91,58	1,675	1,650
13	0,00	5,71	42,31	36,50	0,00	84,52	—	—
14	5,56	0,02	45,10	35,67	0,01	86,36	—	—
16	17,31	0,00	31,18	34,97	2,52	85,98	1,687	1,661
20	3,19	0,34	38,59	36,53	0,03	78,68	1,647	1,628
24	0,00	2,99	45,25	38,55	0,01	86,80	1,637	1,620
26	0,00	7,18	43,38	36,30	0,00	86,86	—	—
27	0,01	7,78	43,59	34,63	1,00	87,01	1,631	1,614
28	0,01	7,88	47,63	33,14	1,91	90,57	—	—
29	0,02	7,08	46,15	36,43	2,35	92,03	1,633	1,616
32	0,01	7,26	39,59	39,76	0,02	86,62	—	—
33	0,01	7,63	45,07	39,01	1,14	92,86	1,633	1,617
34	0,01	9,65	39,36	37,57	2,75	89,34	1,631	1,613
36	6,86	0,02	48,52	38,34	0,00	93,74	1,653	1,631
37	—	7,57	36,00	35,94	—	79,51	—	—
38	—	10,08	35,57	37,66	0,78	84,09	1,629	1,612
39	—	9,75	33,58	36,62	1,34	81,29	1,626	1,611
40	—	9,84	31,37	35,19	1,61	78,01	1,627	1,611
41	—	9,75	31,34	34,70	1,58	77,37	—	—
42	3,81	—	44,25	36,28	0,80	85,14	1,635	1,617
43	4,50	—	36,88	35,12	0,91	77,41	—	—
44	11,35	—	40,98	37,63	1,16	91,12	1,667	1,643
45	—	4,92	41,38	37,08	0,42	83,80	1,635	1,617
46	—	6,67	37,49	35,70	0,48	80,34	—	—
47	—	7,19	37,62	34,95	0,55	80,31	1,631	1,614

* Судя по морфологическим признакам [Fron del, 1948] и данным И. Е. Воскресенской и М. А. Барсуковой [1968], рост синтетического турмалина осуществляется главным образом в направлении аналогичного полюса.

синтезированные в сильноокислых растворах при соотношении $\text{Na/Cl} \leq \leq 1/3$, образуют характерные радиально-лучистые сростки. Длина кристаллов в этих сростках составляет 0,1—0,2 мм. С увеличением соотношения Na/Cl до 1/1 спонтанные кристаллы турмалина достигают длины 1—2 мм и приобретают четко выраженную огранку с призмой $\{11\bar{2}0\}$, пирамидами $\{10\bar{1}1\}$, $\{02\bar{2}1\}$, иногда с моноэдром (0001) на одном (быстрорастущем) полюсе и пирамидой $\{10\bar{1}1\}$ на другом.

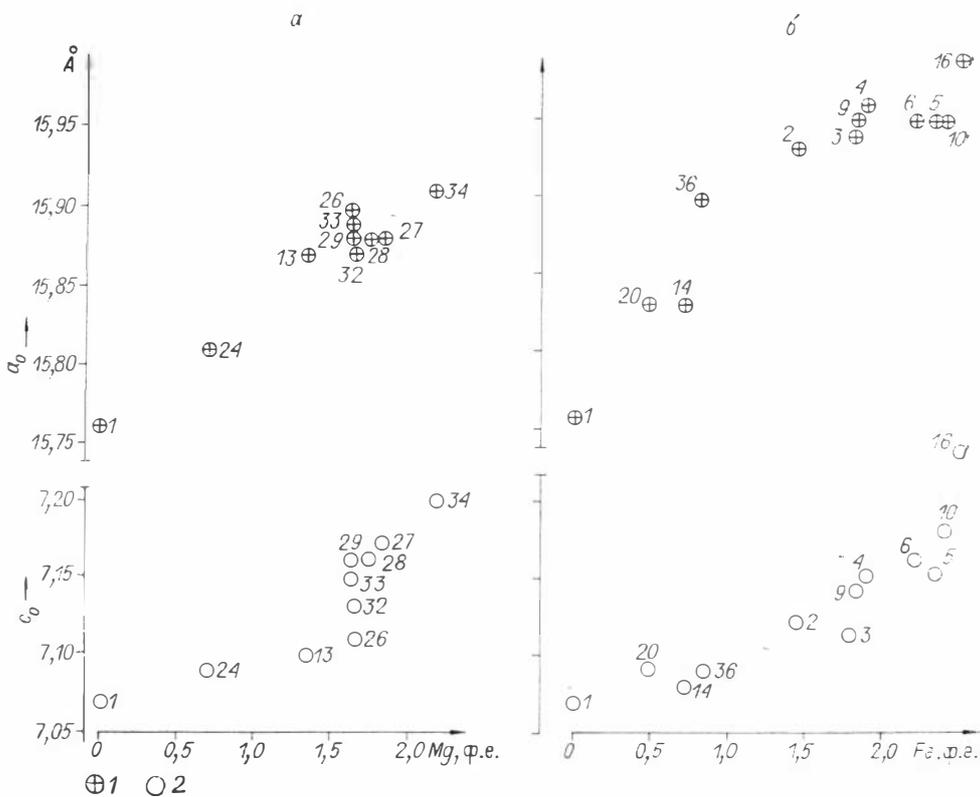
Методом искусственной зональности [Лебедев и др., 1985] было установлено [Каргальцев, 1984], что в пределах одного опыта спонтанные кристаллы турмалина вырастают одновременно, независимо от их конечного размера. При зарождении кристалла происходит быстрое тангенциальное разрастание зародыша до определенной площади, которая впоследствии определяет ширину кристалла, так как грани призмы синтезированных турмалинов не имеют собственных пирамид нарастания. Рост турмалина осуществляется за счет граней пирамиды или моноэдра в

Таблица 3

Данные пересчета содержания основных компонентов синтетического турмалина на коэффициенты в формуле $\text{XY}_3\text{Z}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{O}, \text{OH})_4$

№ опыта	Количество катионов в пересчете на 15 позиций в формуле $\text{Y}_3\text{Z}_6\text{Si}_6$					Параметры элементарной ячейки, $\text{Å} \pm 0,01$		
	Si	Al	Mg	Fe	Na	a_0	c_0	V
1	5,86	9,11	0,00	0,01	0,01	15,76	7,07	1521
2	5,54	8,08	0,00	1,47	0,00	15,93	7,12	1564
3	5,43	7,75	0,00	1,82	0,00	15,94	7,11	1565
4	5,31	7,79	0,00	1,90	0,35	15,96	7,15	1577
5	5,74	6,92	0,00	2,34	0,56	15,95	7,15	1575
6	5,51	7,27	0,00	2,21	0,50	15,95	7,16	1574
9	5,25	7,90	0,00	1,84	0,36	15,95	7,14	1573
10	5,61	7,07	0,00	2,39	0,65	15,95	7,18	1582
13	5,77	7,88	1,35	0,00	0,00	15,87	7,10	1549
14	5,72	8,53	0,00	0,75	0,00	15,83	7,08	1536
16	6,09	6,39	0,00	2,52	0,95	15,98	7,24	1601
20	6,43	8,00	0,09	0,47	0,01	15,83	7,09	1539
24	6,00	8,30	0,69	0,00	0,00	15,80	7,09	1533
26	5,52	7,81	1,64	0,00	0,00	15,88	7,11	1553
27	5,32	7,89	1,78	0,00	0,31	15,88	7,17	1566
28	4,92	8,34	1,74	0,00	0,56	15,88	7,16	1564
29	5,39	8,05	1,56	0,00	0,69	15,88	7,17	1566
32	6,13	7,20	1,67	0,00	0,00	15,87	7,13	1555
33	5,65	7,70	1,65	0,00	0,33	15,89	7,15	1566
34	5,73	7,08	2,19	0,00	0,82	15,91	7,20	1578
36	5,68	8,47	0,00	0,85	0,00	15,90	7,09	1543
37	6,01	7,11	1,88	—	—	—	—	—
38	6,09	6,79	2,12	—	0,25	—	—	—
39	6,05	6,55	2,40	—	0,45	15,88	7,18	1568
40	6,07	6,40	2,53	—	0,55	—	—	—
41	6,04	6,43	2,53	—	0,54	15,91	7,21	1580
42	5,94	8,54	—	0,52	0,27	—	—	—
43	5,96	7,38	—	0,64	0,32	—	—	—
44	5,94	7,56	—	1,50	0,37	15,95	7,17	1580
45	5,97	7,85	1,18	—	0,42	—	—	—
46	5,96	7,38	1,66	—	0,48	—	—	—
47	5,82	7,39	1,79	—	0,55	—	—	—

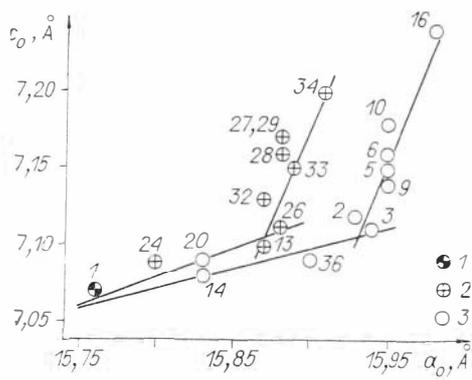
Примечание. Содержание Na_2O пересчитывалось с учетом его расположения только в позиции X.



Р и с. 4. Зависимость параметров элементарной ячейки a_0 (1) и c_0 (2) синтезированных турмалинов от содержания Mg (а) и Fe (б).

одном направлении полярной оси. Облик кристаллов, отражающий отношение их длины к ширине, зависит от соотношения $\text{Na}/(\text{Cl} + \text{VO}_3)$ в составе минерализатора [Каргальцев, 1984]. Кристаллизация турмалина на затравке происходит с образованием ярко выраженной многоглавой поверхности с пирамидами $\{10\bar{1}1\}$ и незарастающими вертикальными полостями на границе между отдельными индивидами, растущими под одной гранью. Образование таких полостей, резко снижающих качество синтетического турмалина, — результат резкой анизотропии скоростей роста этого минерала в изученных условиях. Турмалины, синтезированные при отсутствии в системе Fe, бесцветны. В железосодержащих турмалинах, синтезированных при отсутствии Na, преобладают светлые — зеленые и голубые — оттенки. А кристаллы, синтезированные в присутствии Fe и Na, выглядят черными и просвечивают лишь в тонких сколах, обнаруживая густо-зеленую, иногда синюю окраску с сильным плеохроизмом. Турмалин, полученный в опыте 14 при повышенном режиме f_{O_2} , имеет коричневый цвет.

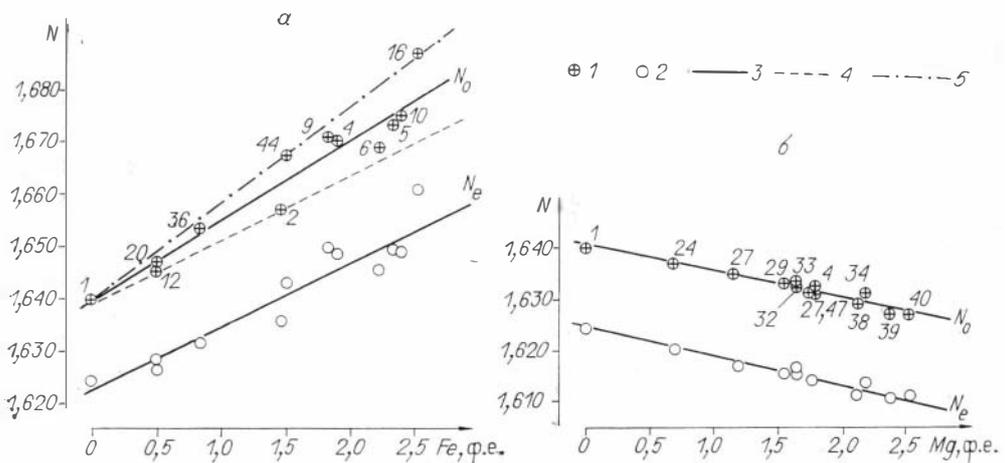
Результаты частичного анализа синтезированных турмалинов и показатели их преломления приведены в табл. 2, данные пересчета этих анализов на 15 катионов в формуле турмалина и параметры их элементарной ячейки в гексагональной установке при $Z = 3$ — в табл. 3.



Р и с. 5. Соотношение параметров элементарной ячейки синтезированных турмалинов.
1 — Al-турмалин; 2 — Al-Mg-турмалин; 3 — Al-Fe-турмалин.

от 0 до 0,95 ф. е. количество Fe в турмалине возрастает от 1,5 до 2,5 ф. е. Кристаллы турмалина с содержанием Fe менее 1,5 ф. е. удалось синтезировать только в системах с дефицитом этого компонента, а также при повышенной f_{O_2} — в ассоциации с гематитом (опыт 14) и пирротином № 47.40 (опыт 36). Синтетические кристаллы турмалина с содержанием Mg менее 1,35 ф. е. были получены только при создании дефицита этого компонента и при отсутствии в системе Na (опыт 20). В экспериментах 45—47, где создавался дефицит Mg, но присутствовал Na, магний быстро поглощался растущим турмалином и далее рост практически прекращался. Как и в случае Fe — Al турмалинов, с увеличением содержания Na от 0 до 0,82 ф. е. количество Mg в кристаллах возрастает от 1,35 до 2,19 ф. е. Исследование корреляции параметров элементарной ячейки и состава синтезированных турмалинов показало (рис. 4), что с увеличением в их составе Mg(Fe) от 0 до 1,5 ф. е. параметры элементарной ячейки пропорционально увеличиваются, причем a_0 растет быстрее c_0 . В области содержания Fe(Mg) от 1,5 до 2,0 ф. е. характер зависимости изменяется и пара-

Как следует из этих материалов, турмалин, образовавшийся совместно с фаялитом, магнетитом или вонсенитом (Fe_2FeVO_5), всегда содержит более 1,5 формульных единиц (ф. е.) Fe. При увеличении содержания Na



Р и с. 6. Зависимость показателей преломления синтезированных турмалинов от содержания Fe (а) и Mg (б).
1, 2 — значения, полученные для N_0 (1) и N_e (2); 3—5 — линии регрессии: 3 — по нашим данным $N_0 = 0,0157 Fe$ (ф. е.) + 1,639; $N_e = 0,0124 Fe$ (ф. е.) + 1,622; $N_0 = -0,0053 Mg$ (ф. е.) + 1,641; $N_e = -0,0052 Mg$ (ф. е.) + 1,624, 4 — по А. Диру и соавторам [1965], 5 — по Л. И. Шабынину [1973].

метр c_0 начинает расти быстрее, чем a_0 . Такой взаимопротивоположный характер изменения скорости роста параметров a_0 и c_0 в синтезированных образцах от содержания Fe(Mg) хорошо иллюстрирует график, представленный на рис. 5, который наряду с графиком В. Эппрехта часто используется в минералогической литературе [Mason et al., 1964; Smetzer et al., 1979] для отображения связей между составом и рентгенографическими характеристиками турмалина. Корреляционные графики зависимости показателей преломления синтезированных турмалинов от содержания Mg и Fe, а также графики других авторов [Дир и др., 1965; Шабынин, 1973; Кузьмин и др., 1979], полученные для природных железосодержащих турмалинов, даны на рис. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования синтезированных разновидностей турмалина показали, что зависимость параметров их элементарной ячейки a_0 и c_0 от содержания Mg(Fe) в кристаллах носит сложный характер (см. рис. 4). В области содержаний Mg(Fe) от 0 до 1,5 (2,2) ф. е. прирост $\Delta a_0/\Delta \text{Mg(Fe)}$ больше прироста $\Delta c_0/\Delta \text{Mg(Fe)}$, а при дальнейшем увеличении Mg(Fe) в кристаллах параметр c_0 начинает расти быстрее, чем a_0 . Случай более высокой скорости роста параметра a_0 по отношению к c_0 обычно объясняют преимущественным замещением Al^{3+} более крупными катионами Mg^{2+} и Fe^{2+} , Fe^{3+} в Y-позиции [Epprecht, 1953]. Такое замещение в структуре турмалина должно приводить к увеличению объема Y-октаэдров при более быстром увеличении их боковых ребер по отношению к ребрам основания [Горская и др., 1982]. В результате этого преобразования Y-октаэдров происходит преимущественное расширение антигоритового элемента в плоскости (0001). Как уже упоминалось выше, методом мессбауэровской спектроскопии [Марфуни и др., 1970; Hermon et al., 1973; и др.] было показано, что ионы Fe в значительном количестве входят в Z-позицию природных разновидностей турмалина, а данные машинной обработки результатов мессбауэровского изучения турмалинов касситерит-силикатной формации [Гончаров и др., 1985] свидетельствуют о том, что вариации значений параметра c_0 практически полностью определяются изменением соотношения Fe к Al в Z-позиции. Поэтому для объяснения случая более быстрого приращения параметра c_0 по отношению к a_0 в области высоких содержаний Mg и Fe (см. рис. 4) мы припятили гипотезу о вхождении какой-то части Fe и Mg в Z-позицию структуры синтезированных турмалинов. Косвенным подтверждением вхождения ионов железа в позицию Z-октаэдров может служить повышенный показатель преломления синтезированных Fe—Al—(Na) турмалинов по отношению к природным шерлам, по А. Диру и соавторам [1965]. Линия корреляции показателя преломления N_0 и содержания Fe в синтезированных образцах отклоняется в сторону соответствующей линии корреляции, полученной по данным Л. И. Шабынина [1973], который изучил железистые разновидности турмалинов из скарновых месторождений (см. рис. 6). По данным В. И. Кузьмина и соавторов [1979], в турмалинах этого типа более половины всего Fe^{2+} находится в Z-позиции.

В отличие от данных по Fe, прямых доказательств нахождения Mg в Z-позиции турмалина не имеется, однако возможность такого расположения этого элемента в его структуре вполне допускается [Donnay, Var-

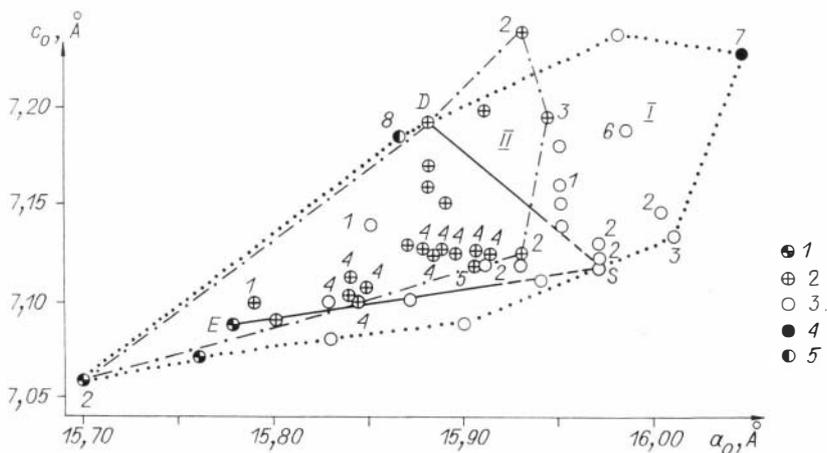
ton, 1972]. Поэтому подобие характера изменения параметров элементарной ячейки у синтезированных магниевых и железистых турмалинов на графике $a_0 - c_0$ (см. рис. 5) позволяет нам предполагать подобие в расположении Mg и Fe в их структуре. Такая гипотеза позволяет объяснить, почему в ряду от шерла к дравиту происходит увеличение параметра c_0 и уменьшение a_0 . Действительно, если в результате обогащения шерла дравитовой составляющей какая-то часть Al^{3+} в Z-позиции будет замещаться более крупным ионом Mg^{2+} , параметр c_0 увеличится. Уменьшение при этом параметра a_0 происходит за счет замещения Fe^{2+} в Y-позиции меньшими по размеру ионами Mg^{2+} [Epprecht, 1953].

Судя по тому, что увеличение скорости роста параметра c_0 характерно для турмалинов, содержащих более 1,5 ф. е. Mg или более 2,2 ф. е. Fe, можно было бы считать, что заметное вхождение этих компонентов в Z-позицию начинается только после определенного уровня заполнения позиции Y. Однако все синтезированные нами турмалины с высокими концентрациями Mg и Fe получены только при повышенном соотношении $Na/Cl \geq 1$ и содержат Na. Поэтому пока остается неясным, связано ли общее увеличение содержания Mg(Fe) в синтезированных кристаллах с вхождением в них Na или это обусловлено только уменьшением кислотности растворов. Непонятно также влияние Na на параметр элементарной ячейки c_0 турмалина.

По данным изучения оленита [Соколов и др., 1968] и его синтетических аналогов [Воскресенская, Барсукова, 1968; Ekambaram et al., 1981], само по себе вхождение Na в X-позицию по схеме $Na^+ + O^{2-} \rightarrow \square + OH^-$ не оказывает заметного влияния на параметр c_0 элементарной ячейки турмалина. Но, возможно, вхождение Na в X-позицию связано с вхождением Mg(Fe) в Z-позицию по схеме $Na^+ + Mg^{2+}, Fe^{2+} \rightarrow \square + Al^{3+}$. Если эта схема реализуется при различных содержаниях Mg(Fe) в турмалине, то полученные нами линии корреляции a_0/c_0 на рис. 5 будут являться частным случаем изменения рентгенографических характеристик кристаллов в зависимости от соотношения $Na/Cl/VO_3$ в данном минерализаторе при избытке Mg(Fe). В общем же случае, учитывая изменение TP -параметров и состава системы, можно ожидать, что точки, отражающие отношение параметров элементарной ячейки $Al-Mg-Na$ и $Al-Fe-Na$ турмалинов, будут располагаться на графике $a_0 - c_0$ в виде полей, размеры и форма которых могут быть обусловлены как кристаллохимическими, так и генетическими (геохимическими) ограничениями.

Именно с этой точки зрения мы попытались интерпретировать данные, представленные на сводном графике $a_0 - c_0$ (рис. 7), где изображены рентгенографические характеристики известных и вновь полученных синтетических магниевых и железистых турмалинов, а также некоторых хорошо изученных природных турмалинов этого состава. На графике можно выделить широкое поле железосодержащих турмалинов — I, ограниченное по периметру точками, отвечающими составам эльбаита, шерла (S)*, Fe^{3+} -турмалина (7), бюргерита (8), и меньшее по размеру поле магниесодержащих турмалинов — II, ограниченное линиями, соединяющими эльбаит и дравиты (2) с точкой дравита (3), синтезированного Т. Томисака [Tomisaka, 1968]. Согласно этим данным, оказывается, что

* Точка S на графике В. Эппрехта [Epprecht, 1953], которая отвечает составу гипотетического шерла, получена расчетным путем.



Р и с. 7. Соотношение параметров элементарной ячейки синтетических и природных турмалинов рядов Al—Mg—(Na) и Al—Fe—(Na).

1 — Al-турмалины (эльбанты); 2 — Al—Mg-турмалины (дравиты); 3 — Al—Fe-турмалины (шерлы); 4 — Fe³⁺-турмалины; 5 — бюргерит.

1—5 — данные А. Тейлора и Б. Террелла [Taylor, Terrell, 1967] (1), И. Е. Воскресенской и М. Л. Барсуковой [1968] (2), Т. Томисака [Tomisaka, 1968] (3), Ф. Розенберга и Ф. Фойта [Rosenberg, Foit, 1985] (4), Г. Вединга и В. Шреера [Werdning, Schreyer, 1984] (5).
I, II — поля Fe и Mg-турмалинов.

поле распространения точек железосодержащих турмалинов включает поле магнезиальных турмалинов, и различить эти разновидности по параметрам элементарной ячейки в общем случае невозможно. Если анализировать связь параметров элементарной ячейки синтезированных турмалинов с составом внутри каждого поля, то можно отметить, что точки бесщелочных Al—Mg-турмалинов, синтезированных нами и Ф. Розенбергом и Ф. Фойтом [Rosenberg, Foit, 1985], ложатся в относительно узкой области над линией эльбаит — шерл, а Al—Mg—Na-разновидности, полученные нами, Т. Томисака (3) и М. Е. Воскресенской и М. А. Барсуковой (2), имеют повышенное значение параметра c_0 и отклоняются в сторону природного дравита (D). К сожалению, в работах Т. Томисака, М. Е. Воскресенской и М. А. Барсуковой отсутствуют данные химического анализа изученных образцов, и это не позволяет рассмотреть, как согласуются эти результаты с полученной нами зависимостью параметров элементарной ячейки выращенных турмалинов от состава.

Что касается данных химического анализа турмалинов, синтезированных Ф. Розенбергом и Ф. Фойтом [Rosenberg, Foit, 1985], то следует отметить, что микронзондовый анализ наших образцов, как и химический анализ Al—Mg-турмалина, синтезированного Г. Ведингом и В. Шреером [Werdning, Schreyer, 1984], не обнаружил в них избытка Mg. Нами также не было отмечено случаев увеличения содержания Mg в кристаллах при отсутствии роста объема их элементарной ячейки. Эти обстоятельства не позволяют нам принять предложенную Ф. Розенбергом и Ф. Фойтом [Rosenberg, Foit, 1985] схему изоморфного вхождения Mg в X-позицию по схеме $2\text{H}^+ + \square = \text{Mg}^{2+}$. По-видимому, эта схема должна быть подтверждена более надежными химическими анализами, выполненными по методике, исключающей возможность попадания в пробу сопутствующего талька, который весьма трудно отделить от мелких спонанных кристаллов турмалина. В поле железосодержащих турмалинов

полученные нами бесцелочные разновидности хорошо ложатся на линию эльбаит — шерл, а образцы, содержащие Na, имеют повышенное отношение c_0/a_0 и отклоняются в сторону линии бюргерит (8)— Fe^{3+} -турмалин (7). С этими результатами совпадают точки железосодержащих образцов турмалина, полученных в системе с Na А. Тэйлором и Б. Терреллом [Taylor, Terrell, 1967]. А вот точки, соответствующие шерлам, синтезированным Т. Томисака [Tomisaka, 1968] и И. Е. Воскресенской и М. А. Барсуковой, ложатся на линию эльбаит — шерл, хотя их синтез проводился тоже в присутствии Na. Такое расхождение данных можно было бы объяснить в случае значительных отличий в составе изучаемых систем или TP -параметров проведенных экспериментов. Однако условия синтеза в сравниваемых работах были достаточно близки и полученные отличия могут быть обусловлены непредвиденным загрязнением состава системы и ошибками при измерении параметров элементарной ячейки синтезированных образцов. А так как ни в одной из этих работ не описана методика проведения рентгенографических исследований, а единственный анализ синтезированного шерла ($\text{Na}_2\text{O} = 2,37\%$) приведен только И. Е. Воскресенской и М. А. Барсуковой, выявить причины несовпадения результатов пока не представляется возможным.

Таким образом, анализ связи рентгенографических характеристик и состава синтетических и природных турмалинов показывает, что описать ее в рамках предложенных В. Эппрехтом зависимостей эльбаит — шерл и шерл — дравит в общем случае не представляется возможным. Даже в системе Al—Mg—Na -турмалинов можно предполагать наличие по крайней мере двух кристаллохимических типов, отвечающих различному положению Mg в структуре. В системе Fe—Al—Na ситуация еще более усложняется из-за того, что Fe может присутствовать в турмалине в виде ионов различной валентности. Сейчас уже становится очевидным [Fortier, Donnay, 1975; Макагон и др., 1976; Кузьмин и др., 1979; Афонина и др., 1980], что многие природные турмалины, которые раньше именовались просто шерлами или шерлодравитами, оказались более сложными кристаллохимическими разновидностями, содержащими миналы Fe^{3+} -турмалина, бюргерита, и рассмотрение их в рамках двухкомпонентных растворов эльбаит — шерл или дравит — шерл не всегда правомерно. Поэтому для надежного определения состава Al—Mg—Fe турмалинов по параметрам элементарной ячейки необходимо иметь данные по крайней мере о распределении ионов железа по Y- и Z-позициям в изучаемом образце, которое так же, как и вариация содержания Mg, влияет на величину c_0/a_0 .

С другой стороны, не вызывает сомнения тот факт, что большинство точек изученных природных турмалинов, в отличие от синтетических, удовлетворяет диаграмме В. Эппрехта [Epprecht, 1953], и это обусловлено геохимической спецификой образования минералов этой группы. Действительно, турмалины, точки которых хорошо согласуются с графиком В. Эппрехта, образуются в условиях умеренной кислотности, которые определяются устойчивостью полевых шпатов и слюд и регулируются буферными реакциями с вмещающими алюмосиликатными или карбонатными породами. При этом величина фугитивности кислорода варьирует в пределах устойчивости магнетита. Кроме того, природные шерлы практически всегда содержат некоторое количество Mg, что уменьшает их параметр a_0 , а дравиты — некоторое количество Fe, Ti, V, Cr, что увеличивает их параметр a_0 , что приближает соответствующие им точки к

линии шерл — дравит на диаграмме В. Эппрехта. По-видимому, с этим обстоятельством связано то, что «чистого» шерла, соответствующего точке пересечения линий эльбаит — шерл и дравит — шерл в природе пока не обнаружено. Но и эта точка, строго говоря, не соответствует такому кристаллохимическому члену, в котором все железо представлено Fe^{2+} в Y-позиции, а представляет характерное для природных Fe-содержащих турмалинов распределение Fe^{2+} и Fe^{3+} по Z- и Y-позициям при ведущей роли Fe^{2+} .

В отличие от синтетических образцов, природный турмалин всегда содержит Na и, судя по дифрактометрическим исследованиям, проведенным В. С. Павлюченко *, имеет обычно менее упорядоченную структуру. Последнее обстоятельство весьма существенно, если учесть, что увеличение параметра c_0 в синтезированных кристаллах может быть обусловлено образованием более упорядоченной структуры в условиях быстрой спонтанной кристаллизации. Касаясь геохимической специфики образования природных магнийсодержащих турмалинов, можно отметить, что образцы ряда эльбаит — дравит с малым содержанием Mg практически не встречаются. Это даже ставило под сомнение наличие смесимости в этой области твердых растворов [Donnay, Barton, 1972]. Вырастить такие образцы оказалось тоже нелегко, так как Mg весьма интенсивно поглощается растущим кристаллом из раствора и от поступления Mg к растущей поверхности сильно зависит его скорость роста. Такие кристаллы были нами получены только в сильноокислых растворах без Na, при создании дефицита Mg в системе. Подобные условия в принципе могли бы быть реализованы в высокодифференцированных гранитных пегматитах, но роль Mg в них по сравнению с Fe ничтожна, потому что он ранее осаждался в составе биотита [Ферсман, 1932]. Случаи отклонения точек природных турмалинов от графика В. Эппрехта всегда обусловлены особенностями геохимических условий их образования, и поэтому они представляют наибольший интерес с точки зрения проявления типоморфных свойств. Так, образование турмалинов с повышенным содержанием Fe^{3+} в центральных частях пегматоидных зон [Макагон, 1973] отражает увеличение f_{O_2} на заключительных стадиях пегматитового процесса. Высокая температура и режим f_{O_2} характеризуют специфические условия образования редкого в природе бюргерита в эффузивах [Mason et al., 1964]. Для турмалинов из скарнов, где, по-видимому, реализуются высокотемпературные условия при повышенной основности растворов и умеренном режиме f_{O_2} , характерно повышение общего содержания Fe^{3+} на фоне преимущественного вхождения в Z-позицию Fe^{2+} [Кузьмин и др., 1979]. Экспериментальное изучение влияния параметров T , P , f_{O_2} на распределение ионов Fe и Mg в структуре турмалина и ее упорядоченность являются основной дальнейшей задачей нашего исследования.

В заключение мы благодарим М. А. Коваленко, принимавшую участие в проведении экспериментов, В. И. Кузьмина и Д. А. Фурсенко, сделавших ряд ценных замечаний в ходе обсуждения полученных результатов, и В. А. Кляхина за постоянное внимание к работе и поддержку этого направления исследований.

* См. статью В. С. Павлюченко и соавторов в наст. сборнике.

ЛИТЕРАТУРА

- Афонина Г. Г., Макагон В. М., Богданова А. А. и др. Параметры элементарных ячеек турмалинов разного состава // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1980.— Вып. 1, ч. 109.— С. 105—112.
- Афонина Г. Г., Макагон В. М., Глебов М. П. и др. Рентгенометрическое изучение турмалинов различного состава // Ежегодник 1974 СибГЕОХИ.— Новосибирск: Наука, 1976.— С. 143—150.
- Белов В. Ф., Коровушкин В. В., Белов А. Ф. и др. Неэквивалентные положения ионов железа и электронно-ядерные взаимодействия в турмалине // Физика твердого тела.— 1974.— Т. 16, № 3.— С. 2410—2411.
- Белов В. Ф., Химич Т. А., Шилко М. Н. и др. Гамма-резонансные исследования железистых турмалинов // Кристаллография.— 1973.— Т. 18, № 1.— С. 192—194.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— М.: Недра, 1976.— 344 с.
- Белов Н. В., Белова Е. Н. Кристаллическая структура турмалина // Докл. АН СССР.— 1949.— Т. 69, № 2.— С. 185—188.
- Владыкин Н. В., Антипин В. С., Коваленко В. И. и др. Химический состав и генетические типы турмалинов из мезозойских гранитоидов Монголии // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1975.— Вып. 4, ч. 104.— С. 403—412.
- Волошин А. В., Латышева Л. Г. Корреляция химического состава турмалинов со структурными характеристиками // Конституция и свойства минералов.— Киев: Наукова думка, 1977.— Вып. 11.— С. 34—35.
- Воскресенская И. Е., Барсукова М. А. Синтез и свойства некоторых железистых и безжелезистых турмалинов // Гидротермальный синтез кристаллов.— М.: Наука, 1968.— С. 175—192.
- Гончаров Г. Н., Гавриленко В. В., Калямин А. А., Калямин А. В. Исследование кристаллохимических особенностей турмалинов месторождения касситерит-силикатной формации // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1985.— № 3, ч. 114.— С. 594—599.
- Горская М. Г., Франк-Каменецкая О. В., Рождественская И. В. и др. Уточнение кристаллической структуры богатого Al альбита и некоторые вопросы кристаллохимии турмалинов // Кристаллография.— 1982.— Т. 27, вып. 1.— С. 107—112.
- Горская М. Г., Франк-Каменецкая О. В., Рождественская И. В. и др. Уточнение кристаллической структуры богатого Al-дравита; структурно-кристаллохимические особенности Mg—Al-турмалинов // Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов.— Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1985.— С. 105—114.
- Дир У. А., Хаун Р. А., Зуеман Дж. Породообразующие минералы.— М.: Мир, 1965.— Т. 1.— 371 с.
- Каргальцев С. В. Изучение особенностей роста кристаллов искусственного турмалина // Физико-химические особенности исследований сульфидных и силикатных систем.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1984.— С. 73—79.
- Кузьмин В. И., Добровольская Н. В., Солнцева Л. С. Турмалин и его использование при поисково-оценочных работах.— М.: Недра, 1979.— 269 с.
- Лебедев А. С., Каргальцев С. В., Фурсенко Д. А. Способ получения искусственной зональности при исследовании кинетики гидротермального синтеза // Современная техника и методы экспериментальной минералогии.— М.: Наука, 1985.— С. 56—60.
- Макагон В. М., Афонина Г. Г., Ширяева В. А. и др. Турмалин необычного состава из пегматитов Западного Прибайкалья // Вопросы минералогии и геохимии пегматитов Восточной Сибири.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1976.— С. 74—82.
- Марфунии А. С., Мкртчян А. Р., Наджарян Г. Н. и др. Оптические и масс-спектрометрические спектры железа в турмалинах // Изв. АН СССР. Сер. геол.— 1970.— N 2.— С. 146—150.
- Самойлович Л. А. Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов.— М.: ВНИИСИМС, 1969.— 48 с.
- Сливко М. М. Химический состав и изоморфные замещения в турмалинах // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва.— 1962.— № 16.— С. 113—129.
- Соколов П. Б. Расчеты кристаллохимических формул минералов по неполным микронзондовым данным (на примере группы турмалина) // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1985.— Вып. 4, ч. 114.— С. 496—502.
- Соколов П. Б., Горская М. Г., Гордиенко В. В. и др. Оленит $\text{Na}_{1-x}\text{Al}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27} \cdot (\text{O}, \text{OH})_4$ — новый высокоглиноземистый минерал группы турмалинов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1986.— Вып. 1, ч. 115.— С. 119—123.
- Ферман А. Е. Пегматиты.— Л.: Изд-во АН СССР, 1932.— Т. 1.— 665 с.
- Шабунин Л. И. Формация магnezиальных скарнов.— М.: Наука, 1973.— 95 с.

- Barton R. I.** Refinement of the crystal structure of buergerite and the absolute orientation of tourmalines // *Acta Crystallogr.*— 1969.— V. 25.— P. 1524—1532.
- Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray. Diffraction Data, 1946—1981.**
- Donnay G., Barton R.** Refinement of the crystal structure of elbaits and the mechanism of tourmaline solid solution // *Tscherm. Min. Petr. Mitt.*— 1972.— V. 18.— P. 273—286.
- Donnay G., Buerger M. I.** The determination of the crystal structure of tourmaline // *Acta Cryst.*— 1950.— V. 3.— P. 379—385.
- Donnay G., Ingamells C. O., Mason B.** Buergerite, a new species of tourmaline // *Amer. Miner.*— 1966.— V. 51.— P. 198—199.
- Ekambaram V., Rosenberg P. E., Foit F. F.** Synthesis and characterization of tourmaline in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ // *Trans. AGU.*— 1981.— V. 62, N 45.— P. 1065.
- Epprecht W.** Die Gitterkonstanten der Turmaline // *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*— 1953.— V. 33.— S. 481—505.
- Foit F. F., Rosenberg P. E.** Coupled substitution in the tourmaline group // *Contrib. Mineral. Petrol.*— 1977.— V. 62.— P. 109—127.
- Fortier S., Donnay G.** Schörl refinement showing composition dependence of the tourmaline structure // *Canad. Miner.*— 1975.— V. 13.— P. 173—177.
- Frondel C.** Tourmaline pressure ganges // *Amer. Miner.*— 1948.— V. 33.— P. 1—17.
- Frondel C., Biedl A., Ito J.** New type of ferric iron tourmaline // *Amer. Miner.*— 1966.— V. 51.— P. 1501—1505.
- Hermon E., Sinkin D. J., Donnay G., Muir W. B.** The distribution of Fe^{2+} and Fe^{3+} in iron-bearing tourmalines: a mössbauer study // *Tscherm. Min. Petr. Mitt.*— 1973.— V. 29.— P. 124—132.
- Ito T., Sadanaga R.** A Fourier analysis of the structure of tourmaline // *Acta Crystallogr.*— 1951.— V. 4.— P. 385—390.
- Kunitz W.** Die Mischungsreihen in der Turmalin-Gruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmern // *Chemie der Erde.*— 1929.— V. 4.— S. 208—251.
- Mason B., Donnay G., Hardie L. A.** Ferric tourmalines from Mexico // *Science.*— 1964.— V. 144.— P. 71—73.
- Rosenberg P. E., Foit F. F.** Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline // *Amer. Miner.*— 1979.— V. 64.— P. 180—186.
- Rosenberg P. E., Foit F. F.** Tourmaline solid solutions in the system $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ // *Amer. Miner.*— 1985.— V. 70.— P. 1217—1223.
- Schmetzer K., Nuber B., Abraham K.** Zur Kristallchemie Magnesium-reicher Turmaline // *Neues Jahrb. Miner. Abh.*— 1979.— Bd 136, N 1.— S. 93—112.
- Takahima V., Ohashi S.** The mössbauer spectra of various natural minerals // *Bull. Chem. Soc. Japan.*— 1968.— V. 41.— P. 88—89.
- Taylor A. M., Terrell B. C.** Synthetic tourmalines containing elements of the first transition series // *J. Crystallogr. Growth.*— 1967.— N 1.— P. 238—244.
- Tomisaka T.** Synthesis of some end-members of the tourmaline group // *Miner. J. Tokyo.*— 1968.— V. 5, N 11.— P. 355—364.
- Werding G., Schreyer W.** Alkali-free tourmaline in the system $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ // *Geochim. et Cosmochim. Acta.*— 1984.— V. 48.— P. 1331—1344.

А. С. Лебедев, В. А. Кляхин, В. П. Солнцев

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ БЕРИЛЛОВ

Исследованию кристаллохимии природных бериллов посвящен ряд обобщающих работ [Франк-Каменецкий, Соседко, 1958; Бакакин, Белов, 1962; Фекличев, 1963; Almeida Shampio Filo et al., 1973]. В них на основе полных химических анализов детально рассматриваются возможные типы изоморфных замещений в берилле и их влияние на параметры элементар-

ной ячейки. В. В. Бакакин и соавторы [1967] показали, что разнообразие составов берилла укладывается в схематическую формулу $O_2T_3T_6''X_{18}(R_n)$, где O_2 — октаэдрические позиции Al и замещающих его Mg, Sc, Fe; T_3' — тетраэдрические позиции Be, которые может занимать Li; T_6'' — тетраэдрические позиции Si; X — кислород; R_n — позиции в полых каналах структуры. Методами ЭПР, ЯГР и оптической спектроскопии доказано нахождение в O_2 -позиции на макроизоморфном уровне ионов Ti^{3+} [Бершов, 1970], V^{3+} [Bechwith, Group, 1973; Schmetzer et al., 1974], Cr^{3+} [Geusic et al., 1959], Mn^{2+} [Винокуров и др., 1965], Mn^{3+} , Mn^{4+} [Солнцев и др., 1981], Fe^{2+} , Fe^{3+} [Dwir, Low, 1960; Price et al., 1978], Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} [Емельянова и др., 1965; Солнцев, 1981]. Показана также возможность замещения Be в T_3' позиции ионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} [Солнцев, 1981] и литием. Вопрос о нахождении Li в T_3' -позиции решен на основании данных уточнения структуры берилла [Hawtorne, Černý, 1977] и данных ИК-спектроскопии природных бериллов с различным содержанием Li [Плюснина, 1964; Зорина, Гордиенко, 1981]. В. В. Бакакин и соавторы [1967] установили зависимость параметра c_0 элементарной ячейки берилла от дефицита Be в T_3' -позиции и параметра a_0 от дефицита Al в O_2 -позиции. Ими же показано, что влияние T_3' -замещений в берилле весьма мало сказывается на увеличении параметра a_0 , а при O_2 -замещениях параметр c_0 медленно уменьшается. По данным изучения природных кристаллов методами ИК-, ПМР- и ЯМР-спектроскопии было установлено, что вода в берилле находится в виде отдельных молекул с протон-протонным вектором, ориентированным преимущественно вдоль оси c [Wickersheim, Buchanan, 1959]. Молекулы H_2O не связаны водородными связями с кислородным каркасом и подвижны вплоть до $-196^\circ C$ [Заварзина и др., 1969]. Отмечается также возможность присутствия в берилле гидроксильных ионов, вероятно, замещающих O^{2-} в X-позиции [Wickersheim, Buchanan, 1959; Sugitani et al., 1966].

На основании исследования ИК-спектров щелочных природных бериллов и синтетических гидротермальных бериллов, не содержащих щелочных катионов, Д. Вуд и К. Нассау [Wood, Nassau, 1967] показали ориентирующее воздействие щелочных катионов на молекулы H_2O в каналах структуры. Ими описаны два основных типа позиций воды: с H — H-вектором, параллельным оси c (тип 1), и H — H-вектором, перпендикулярным оси c (тип 2). По данным высокотемпературной ИК-спектроскопии [Aines, Rossman, 1984], гомогенизация этих типов воды в газообразное состояние наступает вблизи $400^\circ C$. Комплексные спектроскопические и рентгеноструктурные исследования бериллов [Заварзина и др., 1969], а также анализ распределения электронной плотности [Hawtorne, Černý, 1977] позволили утверждать, что Na в каналах располагается в плоскости колец $Si_{16}O_{18}$ (2b-позиция), а молекулы H_2O и крупные катионы Cs — между кольцами (2a-позиция). К сожалению, большое разнообразие состава и характера изоморфизма замещений в природных бериллах, а также их загрязненность посторонними фазами затрудняют изучение роли отдельных компонентов в их структуре. Это привело в свое время к ряду дискуссий, касающихся положения R^+ -катионов в структуре берилла [Беус, 1959; Белов, 1959] и их влияния на параметры элементарной ячейки [Соседко, Франк-Каменецкий, 1972; Бакакин и др., 1970]. Не менее сложными оказались вопросы, связанные с условиями вхождения

R⁺-катионов в структуру берилла, их взаимоотношениями с молекулами H₂O, а также их влияние на обезвоживание берилла при нагревании. Решению этих вопросов отчасти способствовали исследования синтетических бериллов [Шацкий и др., 1981], которые продолжены в этой статье.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидротермальное выращивание кристаллов берилла осуществлялось во фторидных и хлоридных растворах методом синтеза из оксидов. Синтез осуществлялся в автоклавах из стали 12X18H10T* (объемом 200 см³) на затравочные пластины (11 $\bar{2}$ 0) и (5.5. $\bar{1}$ 0.6), размещенные между источниками Si (вверху) и источниками Be и Al (внизу). Исходными веществами для синтеза служили чистый кварц с размером зерен от 0,2 до 10 мм, аморфная кремнекислота марки «хч», техническая керамика BeO и сапфир, реактивы Be(OH)₂ и Al(OH)₃ марки «хч». Среди исходных твердых веществ мольная доля SiO₂ составляла 0,31, BeO — 0,29, Al₂O₃ — 0,07. Давление задавалось путем заполнения свободного объема автоклава водой на 50% (F = 0,5) и составляло 1100 ± 200 бар. Мольная доля H₂O при этом варьировала в пределах 0,81—0,82. Катионы щелочных металлов вводились в виде фторидов и других солей сильных кислот. Общая концентрация щелочей в исходном растворе во всех случаях оставалась постоянной, при одинаковом соотношении различных щелочных катионов. Фугитивность кислорода (f_{O₂}) в опытах контролировалась с помощью хорошо изученных [Eugster, 1957; Huebner, 1971] моновариантных реакций: Cu₂O—CuO (CT); Fe₃O₄—Fe₂O₃ (MH); Ni—NiO (NB); Fe—Fe₃O₄ (IM). Каждая пара этих компонентов в количестве 0,1 г помещалась в Pt-ампулу с 1M раствором NaCl и выполняла роль индикатора режима f_{O₂} в автоклаве. Температура в опытах измерялась термопарами, размещенными в отверстиях на расстоянии 5—7 мм выше (T₁) и ниже (T₂) рабочей ячейки по оси автоклава. T₁ составляла 650 ± 15°C, T = T₂ — T₁ около 80°C. Длительность опытов была 15—20 сут. После опыта автоклавы охлаждались холодной водой за 5—10 мин до 90°C.

Искусственная зональность в кристаллах создавалась путем периодического понижения T₂ на 40—50°C 1 раз в сутки. Химический анализ чистых кристаллов берилла выполнялся после их измельчения в Мо-фольге; Be, Cu, Cr, Mn, Ni, Na, K, Rb и Cs определялись пламенным атомно-абсорбционным методом (K, Rb и Cs по эмиссии) на приборе фирмы «Перкин — Элмер», модели 400. Растворы приготавливались путем сплавления навески со смесью Li₂CO₃(Na₂CO₃)·H₃BO₃; Si, Fe, V определялись спектрофотометрическим методом на фоторефрактометре «Pye Unicam Sp6-500»; Al анализировался обратным комплексонометрическим титрованием с использованием NaF. Потери при прокаливании определяли при 1000—1100°C в течение 30—40 мин. Точность определения составила, мас. %: SiO₂ ± 0,5; Al₂O₃ ± 0,4; Be ± 0,3. Остальные оксиды определялись с точностью до ±0,05 мас. %. Двухвалентное железо отдельно определить не удалось, так как оно быстро окислялось в процессе анализа. Параметры элементарной ячейки определялись методом порошка на дифрактометре TUR-62M по отражениям (0006) и (41 $\bar{5}$ 1) в области

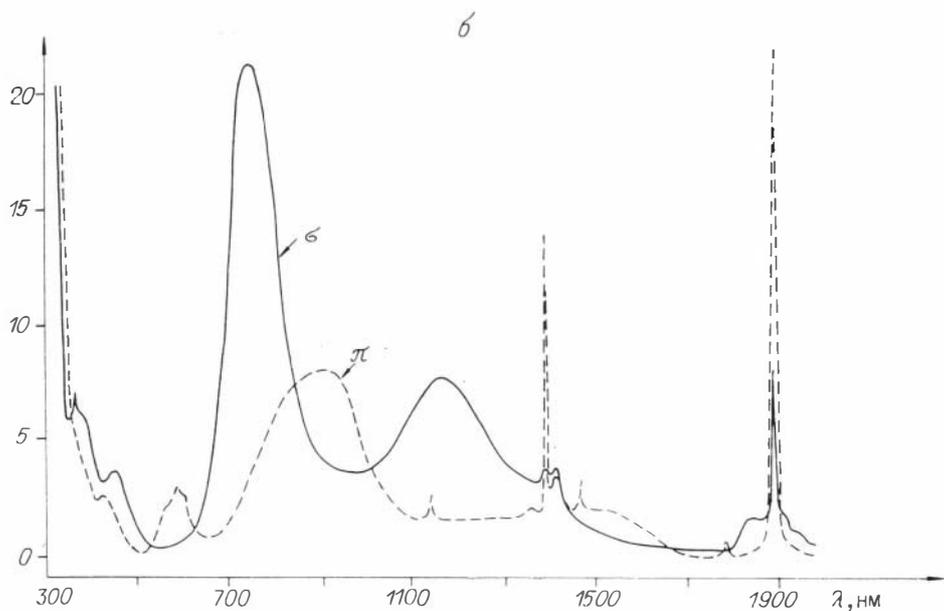
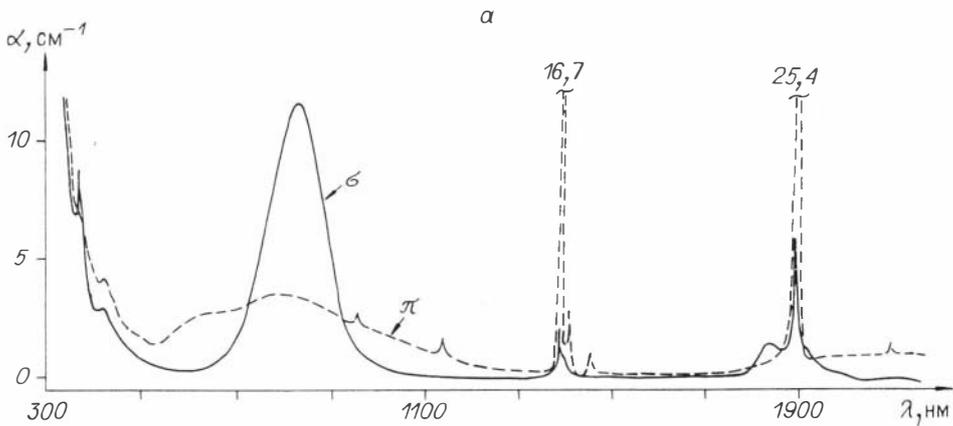
* Состав стали 12X18H10T: Fe — основа, Cr ~ 18%, Ni ~ 10, Mn — 1—2%.

$\theta = 30^\circ$. Использовались: $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, Si-металлический высокой чистоты, как эталон. Точность определения параметра $c_0 \pm \pm 0,002 \text{ \AA}$ и параметра $a_0 \pm 0,0015 \text{ \AA}$. Спектры поглощения в поляризованном свете получены на спектрофотометре СФ-8 на приборе Спекорд-71ИК. Для съемки использовались плоскопараллельные пластины синтезированного берилла толщиной 0,5—1,0 мм, ориентированные по (11 $\bar{2}$ 0). Исследование спектров ЭПР проведено на частоте 9,3 ГГц на радиоспектрометрах РЭ-1301 и «Вариан», Е 109Е при 300 и 77 К. Оценка относительного содержания в кристаллах двух различных типов H_2O и ионов Ni^{2+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} проводилась на основании линейных коэффициентов поглощения $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$ (где I_0 и I — интенсивность соответственно входящего и выходящего пучка, d — толщина кристаллической пластины) на 390 нм (σ) для Ni^{2+} , 460 нм (σ) для Ni^{3+} и 420 (π) нм для Cr^{3+} . Относительная ошибка такой оценки составляет не более 20%. Концентрация Fe^{2+} в кристаллах определялась как разность общего содержания Fe (по данным химического анализа) и содержания Fe^{3+} в О-позиции по интенсивности ЭПР-спектров. Эталоном служили железосодержащие бериллы, выращенные флюсовым методом, которые не имели полос поглощения, связанных с Fe^{2+} . Термографические исследования проводились на дериватографе «Thermoflex» фирмы «Ригаку», изменение массы образцов при нагревании фиксировалось фотокомпенсационным методом с точностью до $\pm 0,05$ мг. Микроанализ зональных образцов на Si, Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Na, Rb, Cs проводился на установке ХА5А фирмы «Jeol». Скорость съемки по профилю составляла 60—125 мкм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные материалы, касающиеся условий синтеза изучаемых кристаллов берилла и фазового состава продуктов синтеза, приведены в табл. 1. Согласно этим данным, в хлоридных растворах параллельно с ростом берилла спонтанно кристаллизуются фенакит и хризоберилл. Во фторсодержащих системах образуются фтортопаз, щелочные алюмосиликаты и комплексы типа криолита, которые регулируют активность F^- и R^+ -катионов [Лебедев, Кляхин, 1982]. Алюмосиликаты и фтортопаз, присутствующие в одном опыте, пространственно разобцены. Топаз образуется преимущественно на стенках автоклава, а альбит, адуляр, лейцит — внизу. Основное количество алюмофторидов выпадает при закалке опытов. Все другие отмеченные фазы образуются в процессе синтеза. Вопросы, касающиеся последовательности выделения и равновесности конечных продуктов, требуют специального рассмотрения [Томас, Лебедев, 1982]. Полные химические анализы бериллов, выросших на затравках, представлены в табл. 2. В начале таблицы представлены анализы кристаллов (1—18), выращенных во вкладышах из благородных металлов с ограниченным набором примесей. Далее следуют анализы образцов, выращенных непосредственно в стальных автоклавах из растворов, содержащих отдельно Li, Na, K, Rb, Cs, а также их смеси. В сериях с отдель-

* В этой области дублет $k\alpha_1 - k\alpha_2$ был хорошо разрешен и отражения стали одиночными.



Р и с. 1. Спектры поглощения бериллов, выращенных в стальном контейнере (а — при режиме f_{O_2} выше равновесия Cu_2O-CuO , б — при режиме f_{O_2} ниже равновесия $Ni-NiO$).

ными щелочами сначала представлены анализы кристаллов, в которых нет дефицита Si, а в конце — с искусственно созданным дефицитом этого компонента. Кристаллы с существенным дефицитом Si и содержанием щелочей более 0,1 единицы на формулу были выращены только в присутствии 3d-элементов. Попытки создания дефицита Si при выращивании «беспримесного» берилла приводили к резкому уменьшению его скорости кристаллизации, захвату посторонних примесей и образованию большого количества фенакита — Be_2SiO_4 в продуктах синтеза. Эффективно регулировать скорость диффузии Be путем увеличения размера зерен BeO в изученных системах не удалось вследствие быстрого насыщения растворов этим компонентом. Бериллы с примесью Cu, Li, Na и особенно Fe, Ni,

Условия выращивания бериллов

№ п/п	Вводимые примеси	Исходные компоненты (размер зерен, мм)			Режим fO_2	Продукты синтеза
		Si	Al	Be		
1	—	Q, (0,2—0,5)	Al(OH) ₃	Be(●H) ₂	IM-NB	Be, Phe, Ch, Cor
2	—	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	Be(OH) ₂	»	Phe, Ch, Be, Cor
3	Li	Q, (1—3)	Cor, (<0,1)	Be(●H) ₂	Выше СТ	Be, T, Phe, Cr, (Spd)
4	Li	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	Be(●H) ₂	»	Phe, Be, T, Cr, (Spd)
5	Li	Q, (1—3)	Cor, (<0,1)	BeO, (<0,1)	»	Phe, Be, T, Cr
6	Na, Cr	Q, (1—3)	Cor, (<0,1)	BeO, (1—2)	»	Be, Phe, T, Cr, (Ab)
7	Na	Q, (1—3)	Cor, (0,5)	BeO, (1—2)	»	Phe, Be, T, Cr
8	Na	Q, (1—3)	Cor, (0,5)	BeO, (1—2)	»	Be, Phe, T, Cr
9	Li, Cs	Q, (1—3)	Cor, (0,5)	BeO, (1—2)	»	Be, Phe, T, Cr
10	Cr	Q, (1—3)	Cor, (0,5)	BeO, (1—2)	IM-NB	Phe, Ch, Be, Cor
11	Na, Cr	Q, (1—3)	Cor, (0,5)	BeO, (1—2)	Выше СТ	Phe, Be, T, Cr, (Spd)
12	Li, Fe	Q, (1—3)	Cor, (0,5)	BeO, (1—2)	»	Phe, Be, Ch, Cor
13	Li, Na, Fe	Q, (3—5)	Al(OH) ₃	Be(●H) ₂	»	Be, T, Phe, Cr, Hm
14	Li, Na, Ni	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	Be(OH) ₂	»	Phe, Be, T, Cr, NiSiF ₆ ·nH ₂ O
15	Li, Cu	Q, (1—3)	Al(OH) ₃	Be(OH) ₂	»	Phe, Be, T, Cr, CuSiO ₃ ·nH ₂ O●
16	Li, Cu	Q, (1—3)	Al(OH) ₃	Be(OH) ₂	»	Be, Phe, T, CuSiO ₃ ·nH ₂ O, Cr
17	Na, V	Q, (1—3)	Al(OH) ₃	Be(OH) ₂	IM-NB	Be, Phe, Cr, Ab, VO ₂ , Sp
18	Na, V	Q, (3—5)	Al(OH) ₃	Be(●H) ₂	IM-NB	Be, Phe, Ch, Cor, VO ₂
19	Li	Si(●H) ₄	Cor, (1—5)	BeO, (<0,1)	Выше СТ	Be, Phe, T, Cr, (Pe)
20	Li, Na	Si(●H) ₄	Cor, (0,5)	BeO, (<0,1)	»	Be, Phe, T, Ab, Crn
21	Li, Mn	Q, (3—5)	Cor, (0,5)	BeO, (<0,1)	»	Be, Phe, T, Cr, (Pe)
22	Li	Q, (5—8)	Cor, (<0,1)	BeO, (10)	»	Be, Phe, T, Cr, (Pe, Spd)
23	Li	Q, (8—15)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Phe, Be, T, Cr, (Pe)
24	Na, V	Q, (3—5)	Al(OH) ₃	BeO, (3—5)	IM-NB	Be, Ph, Ab, Cr, V● ₂ , Spl
25	Na, Cr	Q, (3—5)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	Выше СТ	Phe, Be, Bt, Cr
26	Na, Cr	Q, (5—8)	Cor, (<0,5)	BeO, (3—5)	»	Be, Ph, Bt, T, Cr(Ab)
27	Na	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Be, Ph, T
28	Na, V	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Be, Ph, Ab, Cr(V● ₂ , T), Sp
29	K, Cr	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Phe, Bt, Be, Ad, (T)
30	K, Cr	Q, (8—15)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	»	Ad, Phe, Be, KAlF ₄
31	K, Cr	Q, (8—15)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	»	Ad, Phe, Be, KAlF ₄
32	K, Cr	Q, (8—15)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	»	Ad, Phe, Be, T
33	Rb, Cr	Q, (5—8)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	»	Phe, Bt, Be, Le, T
34	Rb, Cr	Q, (3—8)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	»	Phe, Bt, Be, Le, T
35	Rb, Cr	Q, (8—15)	Cor, (0,1)	BeO, (3—5)	»	Phe, T, Be, Le

36	Rb, Cr	Q, (8—15)	Cor, (0,1)	BeO, (3—5)	»	Phe, T, Be, Le
37	Cs, Cr	Q, (3—5)	Cor, (0,1)	BeO, (3—5)	»	Ph, Be, T
38	Cs	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	МН-СТ	Be, Ph, Cor, T
39	Cs, Cr	Q, (8—15)	Cor, (<0,1)	Be●, (3—5)	»	Be, Ph, Cor, T
40	Cs, Cr	Q, (8—15)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Ph, Be, T
41	Cs, Cr	Q, (8—15)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Ph, Be, T
42	Li, Na	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Be, Ph, T, Crn
43	Li, K	Q, (8—15)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Phe, Be, T, Mi(Ad)
44	Li, Rb	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Phe, Be, T, (Cr)
45	Li, Cs	Q, (3—5)	Al(OH) ₃	BeO, (3—5)	IM-NB	Be, Phe, T, (Cr)
46	Li, Cs, Cr	Q, (8—15)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	NB-CT	Be, Phe, T, Cr
47	Na, K, Cr	Q, (8—15)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Be, T, Ph, Bt, Cr, Mi
48	Na, K	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	IM-NB	Be, Phe, Ad, Cr
49	Na, Rb	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	Выше СТ	Phe, Be, Le, Cr
50	Na, Cs	Q, (8—15)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	»	Phe, T, Be, Po
51	K, Rb	Q, (8—15)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Bt, Phe, Be, T
52	K, Cs	Q, (8—15)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	»	Mi, Be, T, Po
53	Rb, Cs	Q, (8—15)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	»	Phe, Be, Le, Mi, T
54	Li, Na, K, Rb, Cs	Q, (8—15)	Cor, (0,5)	BeO, (3—5)	»	Phe, Be, Ad, Le
55	Li, Na, K	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Be, Phe, T, Cr, Mi
56	Li, Na, Cs	Q, (3—5)	Cor, (<0,1)	BeO, (3—5)	»	Be, Phe, T, Mi

Примечание. Условные обозначения:

Ad — адуляр $KAlSi_3O_8$
 Ab — альбит $NaAlSi_3O_8$
 Be — берилл $Al_2Be_3Si_6O_{18}$
 Bt — берtrandит $Be_4Si_2O_{12}F_2$
 Ch — хризоберилл Al_2BeO_4
 Cor — корунд Al_2O_3
 Cr — криолит Li_3AlF_6 ; Na_3AlF_6

Crn — криолитионит $Li_3Na_2AlF_{12}$
 Hm — гематит Fe_2O_3
 NB — (Ni—NiO)
 Le — Рb-лейцит $RbAlSi_3O_7 \cdot H_2O$
 Mi — слюда $NaAl(Fe)Si_3AlO_{10}(F, OH)_2$
 $KLiAl(Fe)Si_3AlO_{10}(F, OH)_2$
 Phe — фенакит Be_2SiO_4

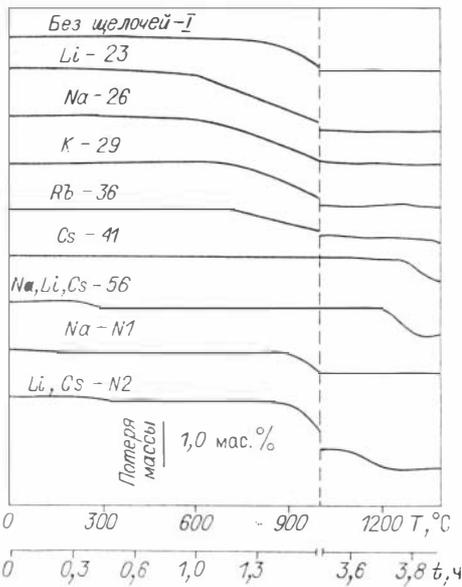
Pe — петалит $LiAlSi_4O_4$
 Po — поллуцит $CsAlSi_2O_6$
 Q — кварц $\alpha-SiO_2$
 Spd — сподумен $\beta-LiAlSi_2O_4$
 Spl — шпинель $Fe(Fe, Al, Cr)_2O_4$
 T — топаз $AlSiO_4F_2$
 СТ — (Cu_2O-CuO) IM — $(Fe-Fe_3O_4)$

Продукты синтеза идентифицированы рентгенографически. В скобках — фазы определены только оптическими методами. Образцы 6—8 представлены нам В. Г. Томасом, 14, 16 — А. Г. Ильиным, 28, 45 — В. С. Шацким.

Данные химических анализов синтезированных бериллов

№ II/II	SiO ₂	BeO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	V ₂ O ₅	CuO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	H ₂ O	Σ	α ₀	с ₀
1	66,18	13,48	18,58	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,47	99,72	9,209	9,190
2	66,06	13,66	18,66	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,44	99,83	9,209	9,191
3	66,30	13,66	18,41	0,04	—	—	—	—	0,01	0,05	—	—	—	—	1,11	99,58	9,210	9,194
4	65,51	13,59	18,48	—	—	—	—	—	—	0,10	—	—	—	0,03	1,29	99,00	9,209	9,194
5	65,89	13,80	18,35	0,08	—	—	—	—	0,03	0,19	0,01	—	—	—	1,21	99,56	9,211	9,201
6	66,02	14,03	18,65	0,06	0,06	—	—	—	—	—	0,13	—	—	—	1,07	100,02	9,209	9,194
7	65,89	13,70	19,0	0,05	—	—	—	—	—	—	0,22	—	—	—	1,19	100,05	9,211	9,192
8	65,65	13,84	18,87	0,08	0,01	—	—	—	0,01	—	0,66	—	—	—	1,27	100,39	9,211	9,199
9	65,50	13,49	18,56	0,03	—	—	—	—	0,03	0,04	0,10	0,03	—	0,86	1,22	99,86	9,211	9,192
10	66,49	13,67	17,32	0,07	1,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,94	99,51	9,218	9,188
11	65,85	14,00	18,50	0,22	0,59	—	—	—	—	—	0,10	0,05	—	—	1,35	100,44	9,212	9,192
12	65,46	13,80	18,32	1,03	—	—	—	—	—	0,12	0,06	—	—	—	1,03	99,82	9,215	9,193
13	65,65	13,44	18,58	0,49	—	—	—	—	—	0,22	—	—	—	—	1,43	99,81	9,214	9,200
14	64,22	13,46	18,54	0,18	—	0,34	—	—	—	0,14	0,40	—	—	—	1,65	98,93	9,216	9,202
15	66,20	13,29	18,31	0,05	—	—	—	—	1,84	0,13	—	—	—	—	1,52	101,34	9,217	9,203
16	65,26	13,31	17,97	0,05	—	—	—	—	2,31	0,20	—	—	—	—	1,0	100,1	9,221	9,205
17	65,97	13,97	17,80	0,03	—	—	—	0,71	0,01	0,01	0,09	—	—	—	1,06	99,66	9,215	9,192
18	64,64	13,70	16,76	0,04	—	—	—	3,65	0,10	—	0,10	—	—	—	0,96	99,95	9,234	9,188
19	65,17	12,97	17,05	1,55	—	0,30	0,09	—	1,26	0,13	0,02	0,05	—	—	0,94	98,53	9,228	9,200
20	65,77	13,10	16,60	2,35	—	—	—	—	0,05	0,48	0,07	—	—	—	1,62	100,04	9,227	9,199
21	65,16	13,31	18,45	0,96	—	0,14	0,15	—	0,10	0,33	—	—	—	—	1,40	100,00	9,222	9,199
22	63,80	12,34	17,96	1,03	—	0,34	0,03	—	1,75	0,91	—	0,02	—	—	1,97	100,15	9,229	9,210
23	63,05	12,95	18,06	1,14	—	0,29	0,07	—	0,56	1,24	—	0,02	—	—	2,34	99,72	9,224	9,199
24	65,30	13,72	16,26	2,44	—	—	—	0,47	—	—	0,29	—	—	—	1,28	99,76	9,229	9,189
25	64,43	12,83	16,14	2,95	0,07	0,37	—	—	1,79	—	0,38	—	—	—	0,96	99,92	9,239	9,205
26	64,44	12,93	16,27	2,85	0,11	0,35	—	—	1,10	—	0,57	—	—	—	1,39	100,01	9,234	9,200
27	64,88	13,43	16,80	2,38	—	0,46	—	—	0,25	0,01	0,55	—	—	—	1,33	100,09	9,233	9,200
28	64,88	14,07	16,46	1,93	—	—	—	0,71	—	—	1,37	—	—	—	1,11	100,53	9,229	9,193

29	64,17	12,79	15,62	3,04	0,10	0,50	—	—	1,36	—	0,02	0,91	—	—	1,75	100,26	9,247	9,199
30	64,71	13,38	17,12	1,83	0,08	0,30	—	—	0,05	0,02	—	0,63	—	—	0,73	99,46	9,229	9,199
31	64,76	13,10	17,45	1,79	0,08	0,47	—	—	0,78	0,03	—	0,81	—	—	0,82	100,09	9,231	9,201
32	64,47	13,25	16,95	3,03	0,09	0,81	—	—	0,16	—	—	0,69	—	—	0,87	100,32	9,250	9,207
33	63,98	12,59	15,40	2,32	0,28	0,23	—	—	2,61	—	—	—	1,34	—	0,49	99,24	9,240	9,206
34	62,78	12,15	14,90	2,48	0,41	0,33	—	—	3,82	—	—	—	1,78	—	0,62	99,27	9,250	9,207
35	62,69	12,82	18,44	1,64	0,11	0,63	—	—	1,44	—	—	—	2,07	—	0,63	100,47	9,229	9,199
36	62,38	12,80	18,40	1,38	0,08	0,48	—	—	0,95	—	—	—	2,16	—	0,64	99,27	9,231	9,210
37	63,90	12,68	14,47	3,71	0,27	0,60	—	—	1,09	—	0,07	—	—	1,17	1,25	99,21	9,242	9,197
38	65,23	13,74	16,89	1,97	—	—	—	—	—	—	—	0,05	—	1,19	0,44	99,56	9,226	9,193
39	63,17	13,56	15,81	2,82	—	—	—	—	0,14	0,04	—	0,05	—	3,52	0,38	99,49	9,240	9,193
40	62,88	12,76	15,98	2,36	0,45	1,28	—	—	1,13	—	—	—	—	2,56	0,39	99,79	9,240	9,200
41	63,08	12,74	16,25	2,26	0,30	0,13	—	—	2,11	—	—	—	—	2,21	0,31	99,39	9,235	9,208
42	65,29	13,00	17,39	1,64	—	0,10	—	—	0,73	0,17	0,23	0,03	—	—	1,18	99,76	9,226	9,203
43	64,74	13,11	17,39	2,02	0,04	0,35	0,02	—	0,42	0,14	—	0,22	—	0,05	1,53	100,03	9,228	9,202
44	64,41	12,71	16,85	1,91	—	0,52	0,03	—	0,98	0,12	—	—	0,87	0,01	1,22	99,63	9,230	9,202
45	65,28	12,06	17,42	1,43	—	—	—	—	0,23	0,65	0,05	0,04	—	2,39	0,80	100,35	9,220	9,215
46	62,83	12,70	16,64	2,33	0,05	0,10	0,05	—	0,11	0,16	—	—	—	3,90	0,10	98,97	9,233	9,203
47	63,68	13,29	17,11	1,54	0,09	0,62	—	—	1,04	0,07	0,53	0,12	—	—	1,88	99,97	9,237	9,200
48	64,61	13,32	15,53	4,72	—	—	—	—	—	—	0,54	0,35	—	—	1,25	100,32	—	—
49	62,60	12,15	15,74	2,04	0,06	0,66	0,02	—	1,81	0,02	0,12	—	1,40	0,23	1,18	98,03	9,237	9,120
50	62,84	13,00	16,11	2,59	0,06	0,72	0,04	—	0,16	—	0,14	—	—	3,25	0,16	99,07	9,240	9,203
51	61,58	12,04	16,25	1,78	0,08	0,72	—	—	3,75	—	0,03	0,11	1,49	—	0,80	98,62	9,242	9,210
52	62,30	12,86	16,30	2,76	0,06	0,71	0,07	—	0,09	—	0,02	0,06	—	3,87	0,21	99,31	9,241	9,202
53	61,76	12,69	15,00	3,12	0,06	1,38	0,05	—	0,77	—	0,06	—	1,07	3,47	0,18	99,61	9,251	9,201
54	61,26	12,15	16,94	1,98	0,02	0,66	0,04	—	0,51	0,08	0,08	0,12	0,54	2,89	0,63	98,00	9,245	9,217
55	65,39	13,24	17,39	1,64	—	0,07	—	—	0,14	0,14	0,19	0,02	—	—	1,08	99,30	9,225	9,196
56	62,27	11,63	16,74	1,86	—	0,18	—	—	2,36	0,22	0,19	0,02	—	4,09	0,32	99,88	9,235	9,219



Р и с. 2. Термографические кривые потери массы бесщелочного берилла и берилла с различными щелочными катионами. (Данные о составе образцов N_1 , N_2 приведены в табл. 4.)

У росли быстрее * и продолжительнее, чем беспримесные кристаллы. При этом в продуктах синтеза уменьшается количество фаз, образующихся попутно с бериллом. Ранее [Lebedev et al., 1983] уже рассматривалось влияние f_{O_2} на вхождение ионов различных d -элементов в O_2 -позицию бериллов, синтезируемых во фторсодержащих растворах. В частности, ионы Fe в количестве более 0,5 мас. % и Mn в количестве более 0,2 мас. % входят в кристаллы во всем охваченном интервале f_{O_2} . Никель в количестве более 0,1 мас. % входит в бериллы, полученные при f_{O_2} выше равновесия Ni — NiO, а Cu в количестве более 0,1 мас. % при f_{O_2} выше равновесия CuO — Cu₂O. Поэтому все кристаллы, выращенные в автоклавах при f_{O_2} выше равновесия CuO — Cu₂O, содержат значительное количество Fe, Ni, Cu **, а в кристаллах, выращенных при режимах f_{O_2} ниже равновесия Ni — NiO, никель и медь практически отсутствуют, как и в природных бериллах. Проведенные авторами ранее спектроскопические исследования чистых разновидностей гидротермальных бериллов, содержа-

Т а б л и ц а 3

Оценка относительного содержания ионов Fe³⁺, Ni²⁺, Ni³⁺ и Cr³⁺ в бериллах с различными щелочными катионами

№ обр.	Атомное содержание в формуле						α , см ⁻¹		
	Щелочной катион	Fe _{общ}	Fe _{зпр} ³⁺	$\Delta = Fe_{общ}^{3+} - Fe_{зпр}^{3+}$	Ni _{общ}	Cr _{общ}	Ni ²⁺ 390(σ)	Ni ³⁺ 460(σ)	Cr ³⁺ 420(π)
22	Li 0,34	0,07	0,06	0,01	0,02	0,01	Слабая	2,2	Слабая
23	Li 0,46	0,08	0,07	0,01	0,02	0,01	Не измерялась		»
25	Na 0,07	0,20	0,17	0,03	0,02	0,01	1,3	2,4	2,1
26	Na 0,10	0,19	0,15	0,04	0,03	0,01	Слабая	3,0	2,2
29	K 0,11	0,21	0,15	0,06	0,04	0,01	»	4,3	2,4
31	K 0,10	0,12	0,07	0,05	0,03	0,01	0,7	4,0	2,0
34	Rb 0,11	0,18	0,10	0,08	0,02	0,02	Не измерялась		12,0
36	Rb 0,14	0,10	0,07	0,03	0,03	0,01	2,0	1,3	3,2
40	Cs 0,12	0,17	0,13	0,04	0,10	0,03	6,1	1,6	9,5
41	Cs 0,16	0,16	0,12	0,04	0,01	0,02	0,8	Слабая	10,2

* О скорости кристаллизации берилла и длительности его роста позволила судить периодическая зональность в кристаллах, введенная в ряде опытов.

** Cu попадает в систему с медного уплотнения в замке автоклава.

Данные по термогравиметрии и интенсивность обертонных пиков двух типов H_2O для бериллов с различными щелочными катионами

№ обр.	Щелочной катион (атомное количество)	Потери при прокаливании, мас. %		α , cm^{-1}	
		до 1000°C, 0,6 ч (данные табл. 2)	до 1400°C (данные рис. 2)	H_2O (1) 1894 нм (π)	H_2O (2) 1897 нм (σ)
4	Li 0,02	1,29	1,28	20,9	3,6
23	Li 0,46	1,97	1,94	18,4	10,1
26	Na 0,10	1,39	1,46	17,8	7,0
29	K 0,11	0,69	1,41	19,0	5,7
36	Rb 0,14	0,63	0,88	18,7	4,2
41	Cs 0,16	0,31	1,07	26,9	6,6
56	Na 0,03; Cs 0,16	0,32	1,08	28,0	7,3
N ₁	Na 0,02	0,87	0,87	—	—
N ₂	Li 0,37; Na 0,10; Cs 0,07	2,12	2,37	—	—

Примечание. $N_1(Al_{1,96}Fe_{0,03})_{1,99}Be_3Si_5O_{18} \cdot Na_{0,02} \cdot (H_2O)_{0,28}$ — берилл из пегматитов Украины, $N_2(Al_{1,92}Fe_{0,04})_{1,96}(Be_{2,55}Li_{0,37})_{2,92}(Si_{5,96}Al_{0,04})_6O_{18} \cdot Li_{0,37} \cdot Na_{0,1} \cdot Cs_{0,07} \cdot H_2O_{0,68}$ — берилл из Казахстана.

щих Cr, Mn, Fe, Co, Cu, показали, что в кристаллах, полученных при высоких f_{O_2} , имеются интенсивные ЭПР-центры ионов Cr_{Al}^{3+} , Fe_{Al}^{3+} [Солнцев, 1981], Cu^{2+} [Солнцев и др., 1976], а также полосы поглощения, отнесенные к Mn^{3+} [Солнцев и др., 1981], Ni^{2+} , Ni^{3+} [Солнцев, 1981] и Fe_{Al}^{2+} [Prise et al., 1976]. В железосодержащих бериллах, выращенных при f_{O_2} ниже равновесия Ni — NiO, увеличивается интенсивность полос в области

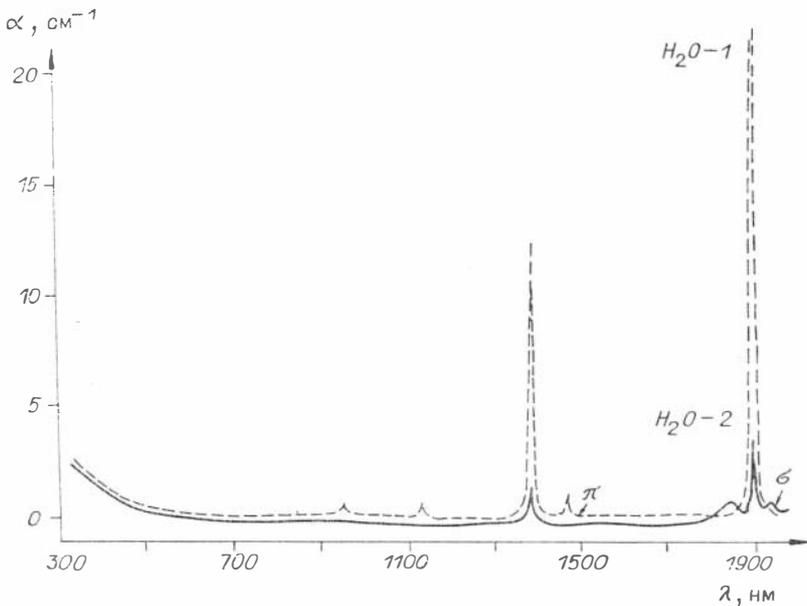
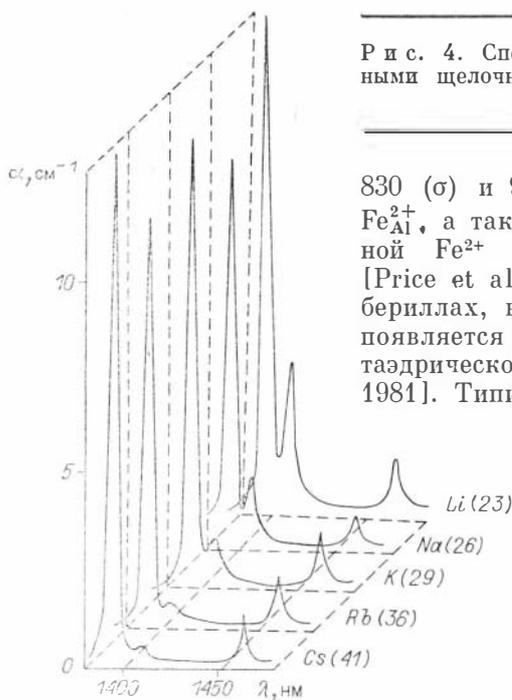


Рис. 3. Спектр поглощения Li-содержащего берилла. Линия π — необыкновенный луч; линия σ — обыкновенный луч.

Р и с. 4. Спектры поглощения бериллов с различными щелочными катионами в области 1400 нм (π -поляризация).



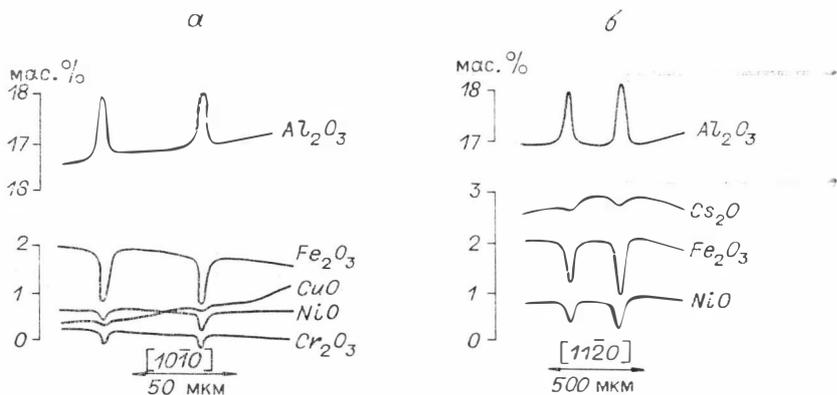
830 (σ) и 970 (π) нм, приписываемых ионам $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$, а также полосы 820 (σ) нм, приписанной Fe^{2+} в тетраэдрической координации [Price et al., 1976]. В марганецсодержащих бериллах, выращенных при этих параметрах, появляется интенсивный ЭПР-центр Mn^{2+} в октаэдрической координации [Солнцев и др., 1981]. Типичные спектры поглощения гидро-

термальных бериллов, выращенных при высокой (а) и низкой (σ) фугитивности кислорода непосредственно в стальных автоклавах, приведены на рис. 1.

По аналогичным спектрам оценивалось относительное содержание Ni^{2+} , Ni^{3+} и Cr^{3+} в бериллах с различными щелочными катионами (табл. 3). Судя по этим данным и материалам оценки содержания Fe^{3+} по интенсивности

спектров ЭПР, относительное количество ионов Ni^{2+} и Cr^{3+} увеличивается в ряду от Li- к Cs-содержащим образцам, а количество ионов Fe^{3+} уменьшается. В целях получения дополнительных сведений по термогравиметрии бериллов с различными щелочными катионами были сняты термографические кривые, приведенные на рис. 2.

Изменение массы растертых образцов фиксировалось в процессе нагревания со скоростью 10 град/мин до 1000°C. При этой температуре образцы выдерживались 2 ч и снова нагревались до 1450°C с той же скоростью. Оценка относительного количества двух типов молекул H_2O , различающихся ориентацией протон-протонного вектора относительно оси c (табл. 4), проводилась по интенсивности обертоновых пиков в области 1894 (π) и 1897 (σ) нм (рис. 3). При этом положение пика 1894 ± 1 нм не зависело от типа щелочного катиона в кристалле. Для пика 1897 (σ) нм, приписанного обертону H_2O (2), имел место небольшой сдвиг максимума от 1893 нм у Cs- и Rb-содержащих бериллов до 1896 нм у Li-содержащих образцов. Кроме полос поглощения, приписанных обертонам молекул H_2O , в спектрах изученных кристаллов имелись пики 1404 (π) нм, которые, по данным работы [Никольская, Самойлович, 1979], могут являться обертонами OH^- , замещающих анионы кислорода. Интенсивность пика 1404 (π) нм увеличивается от 0,2—1,0 см^{-1} у Cs-, Rb-, K-, Na-содержащих бериллов до 4 см^{-1} у Li-содержащих. Положение этой полосы также зависит от типа щелочного катиона: 1408—1409 нм (Li); 1406—1407 нм (Na); 1405 нм (K) и 1404—1405 нм (Rb, Cs) (рис. 4). Данные распределения Al, Cr, Fe, Ni, Cu (а) и Al, Fe, Ni, Cs (б) в пирамидах роста призматических граней кристалла с искусственной зональностью из опыта 54 даны на рис. 5. Кривые распределения получены в



Р и с. 5. Изменение относительного содержания некоторых элементов в зональных кристаллах берилла (а — Al, Cr, Fe, Ni, Cu; б — Cs, Ni, Fe).

процессе непрерывного микроанализирования шлифов. Пики на кривых распределения отвечают условиям периодического снижения температуры синтеза.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Развернутые кристаллохимические формулы синтезированных гидротермальных бериллов приведены в табл. 5. Они были получены путем пересчета данных химического анализа кристаллов на 18 атомов кислорода с последовательным заполнением T_6^- , O_2^- и T_3^- -позиций [Бакакин и др., 1967]. Основанием для преимущественного размещения Cr, Ni, Mn, Fe в O_2^- -позиции; Cu, Li, в T_3^- -позиции и Al в T_6^- -позиции послужили упомянутые ранее данные по рентгеноструктурным и спектроскопическим исследованиям берилла. Микрорентгеноспектральный анализ зональных кристаллов берилла подтвердил наличие отчетливой обратной корреляции между Al и замещающими его катионами Fe, Cr, Ni (см. рис. 5). Обратная корреляция между Al и Cu также локально проявляется в зональных образцах с высоким содержанием Cu. Однако в общем распределение Cu по профилю среза не коррелирует с содержанием Al. Так как ЭПР-центры Cu^{2+} в O_2^- -позиции в изученных кристаллах не обнаружены, можно только предполагать возможность размещения в O_2^- -позиции непарамагнитных ионов Cu.

Пересчеты данных химических анализов на формульные коэффициенты (см. табл. 5) приводят к некоторому дефициту Be и Al во всех кристаллах, выращенных без 3d-элементов. Частично его удается восполнить за счет размещения избытка Si в T_3^- -позиции. Избыток положительного заряда, связанный с гетеровалентным изоморфизмом $Be^{2+} \leftarrow Si^{4+}$, может быть скомпенсирован параллельным замещением $Be^{2+} \leftarrow Li^+$. При отсутствии в растворе Li и дефиците Si возможность таких замещений ограничена. Это может являться причиной уменьшения скорости роста беспримесного берилла и прекращения его синтеза при создании дефици-

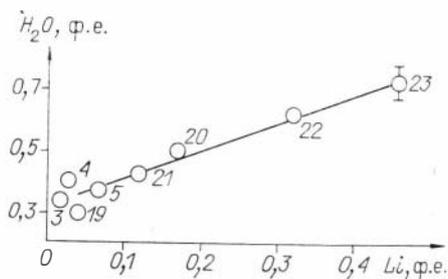
Кристаллохимические формулы

№ п/п	Щелочной катион	Позиция O ₂									Позиция T' ₃		
		Al	Be	Fe	Cr	Ni	V	Mn	Cu	Σ	Be	Al	Si
1	—	1,99	—	—	—	—	—	—	—	1,99	2,95	—	0,02
2	—	1,99	—	—	—	—	—	—	—	1,99	2,99	—	0,01
3	Li	1,97	0,03	—	—	—	—	—	—	2,0	2,95	—	0,03
4	Li	1,99	—	—	—	—	—	—	—	1,99	2,99	—	—
5	Li	1,96	0,03	0,01	—	—	—	—	—	2,0	2,97	—	—
6	Na	1,99	—	0,01	—	—	—	—	—	2,0	3,01	—	—
7	Na	2,01	—	—	—	—	—	—	—	2,0	2,98	—	—
8	Na	1,99	—	0,01	—	—	—	—	—	2,0	3,0	—	—
9	Li, Cs	1,99	—	—	—	—	—	—	—	1,99	2,97	—	—
10	Cr	1,86	0,07	—	0,07	—	—	—	—	2,0	2,92	—	0,05
11	Na, Cr	1,97	—	0,01	0,03	—	—	—	—	2,01	3,0	—	—
12	Li, Fe	1,91	0,02	0,07	—	—	—	—	—	2,0	3,0	—	—
13	Li, Fe	1,97	—	0,03	—	—	—	—	—	2,0	2,94	—	—
14	Li, Ni	1,96	0,01	0,01	—	0,02	—	—	—	2,0	2,99	—	—
15	Li, Cu	1,96	—	—	—	—	—	—	0,04	2,0	2,90	—	0,01
16	Na, V	1,93	—	—	—	—	—	—	0,07	2,0	2,93	—	—
17	Na, V	1,91	0,03	—	—	—	0,06	—	—	2,0	3,02	—	—
18	Na, V	1,74	—	—	—	—	0,26	—	—	2,0	3,02	—	—
19	Li	1,85	—	0,11	—	0,02	—	—	0,02	2,0	2,88	—	0,02
20	Li	1,8	0,02	0,17	—	—	—	—	—	1,99	2,87	—	0,04
21	Li	1,92	—	0,06	—	0,01	—	0,01	—	2,0	2,92	0,03	—
22	Li	1,91	—	0,07	—	0,02	—	—	—	2,0	2,76	—	—
23	Li	1,84	—	0,08	—	0,02	—	0,01	0,04	1,99	2,90	—	—
24	Na	1,76	0,03	0,17	—	—	0,03	—	—	1,99	3,0	—	—
25	Na	1,77	—	0,20	0,01	0,02	—	—	—	2,0	2,87	—	—
26	Na	1,78	—	0,18	0,01	0,03	—	—	—	2,0	2,89	—	—
27	Na	1,79	—	0,16	—	0,03	—	0,02	—	2,0	2,97	—	—
28	Na	1,77	0,02	0,13	—	—	0,05	0,01	—	1,98	3,0	—	—
29	K	1,72	—	0,21	0,01	0,04	—	—	—	1,98	2,88	—	0,01
30	K	1,83	—	0,13	0,01	0,02	—	—	—	1,99	2,96	—	—
31	K	1,84	—	0,12	0,01	0,03	—	—	—	2,0	2,90	0,01	—
32	K	1,77	—	0,16	0,01	0,06	—	—	—	2,0	2,93	—	—
33	Rb	1,71	0,01	0,16	0,02	0,02	—	—	0,06	1,98	2,84	—	0,03
34	Rb	1,68	—	0,18	0,03	0,02	—	—	0,08	1,99	2,79	—	—
35	Rb	1,90	—	0,06	0,01	0,03	—	—	—	2,0	2,89	—	—
36	Rb	1,87	—	0,10	—	0,03	—	—	—	2,0	2,89	0,04	—
37	Cs	1,62	—	0,26	0,02	0,04	—	—	0,04	1,98	2,88	—	0,05
38	Cs	1,83	0,03	0,13	—	—	—	—	—	1,99	3,0	—	—
39	Cs	1,76	—	0,20	—	—	—	—	—	2,01	3,01	—	—
40	Cs	1,70	—	0,17	0,03	0,10	—	—	0,01	2,01	2,90	0,03	—
41	Cs	1,75	—	0,16	0,02	0,01	—	—	0,03	1,97	2,88	—	—
42	Li, Na	1,88	—	0,11	—	0,01	—	—	—	2,0	2,87	—	0,01
43	Li, K	1,86	—	0,12	—	0,02	—	—	—	2,0	2,91	—	—
44	Li, Rb	1,83	—	0,11	0,01	0,03	—	—	—	1,98	2,91	—	—
45	Li, Cs	1,91	—	0,10	—	—	—	—	—	2,01	2,69	—	0,06
46	Li, Cs	1,82	—	0,16	0,01	0,01	—	—	—	2,0	2,90	—	—
47	Na, K	1,81	—	0,11	0,01	0,04	—	—	0,04	2,01	2,97	—	—
48	Na, K	1,68	—	0,29	—	—	—	—	—	1,97	2,97	—	—
49	Na, Rb	1,78	—	0,15	0,01	0,05	—	—	—	1,99	2,80	—	0,02
50	Na, Cs	1,75	—	0,18	—	0,06	—	0,01	—	2,0	2,96	0,01	—
51	K, Rb	1,76	—	0,13	0,01	0,05	—	—	0,04	1,99	2,78	—	—
52	K, Cs	1,72	—	0,19	0,01	0,06	—	0,01	—	1,99	2,94	0,03	—
53	Rb, Cs	1,64	—	0,23	0,01	0,10	—	0,01	—	1,99	2,93	—	—
54	Li, Na, K, Rb, Cs	1,78	—	0,14	—	0,06	—	—	—	1,98	2,83	0,07	—
55	Li, Na, K	1,88	—	0,11	—	0,01	—	—	—	2,0	2,92	—	0,01
56	Li, Na, Cs	1,84	—	0,14	0,01	0,01	—	—	—	2,0	2,68	0,02	—

Примечание. В обр. 39 содержится 0,05 ф. е. Mg.

синтетических бериллов $O_2 T'_3 T''_6 X_{18} \cdot (R_n)$

Позиция T'_3				Позиция $T''_6 X_{18}$				Позиция R_n					
Li	Cu	Fe	Σ	Si	Al	Be	Σ	Li	Na	K	Rb	Cs	H ₂ O
—	—	—	2,97	6,0	—	—	6,0	—	—	—	—	—	0,45
—	—	—	3,0	6,0	—	—	6,0	—	—	—	—	—	0,44
0,02	—	—	3,0	6,0	—	—	6,0	—	—	—	—	—	0,34
0,01	—	—	3,0	6,0	—	—	6,0	0,02	—	—	—	—	0,40
0,03	—	—	3,0	5,99	0,01	—	6,0	0,04	—	—	—	—	0,37
—	—	—	3,01	5,97	—	0,03	6,0	—	0,02	—	—	—	0,32
—	—	—	2,98	5,97	0,03	—	6,0	—	0,04	—	—	—	0,36
—	—	—	3,0	5,95	0,03	0,02	6,0	—	0,12	—	—	—	0,39
0,01	—	—	2,98	5,99	0,01	—	6,0	—	—	—	—	0,03	0,37
—	—	—	2,97	6,0	—	—	6,0	—	—	—	—	—	0,29
—	—	—	3,0	5,96	—	0,04	6,0	—	0,02	—	—	—	0,41
—	—	—	3,0	5,95	0,05	—	6,0	0,04	0,01	—	—	—	0,31
0,06	—	—	3,0	5,98	0,02	—	6,0	0,02	—	—	—	—	0,43
0,01	—	—	3,0	5,94	0,06	—	6,0	0,04	0,07	—	—	—	0,51
0,01	0,08	—	3,0	6,0	—	—	6,0	0,04	—	—	—	—	0,46
—	0,07	—	3,0	5,99	0,01	—	6,0	0,01	—	—	—	—	0,31
—	—	—	3,02	6,0	—	—	6,0	—	0,01	—	—	—	0,32
—	0,01	—	3,03	5,93	0,07	—	6,0	—	0,02	—	—	—	0,29
0,03	0,07	—	3,0	6,0	—	—	6,0	0,01	—	—	—	—	0,30
0,09	—	—	3,0	6,0	—	—	6,0	0,08	—	—	—	—	0,50
0,04	0,01	—	3,0	5,96	0,04	—	6,0	0,08	—	—	—	—	0,43
0,12	0,12	—	3,0	5,94	0,06	—	6,0	0,22	—	—	—	—	0,61
0,10	—	—	3,0	5,86	0,14	—	6,0	0,36	—	—	—	—	0,73
—	—	—	3,0	6,0	—	—	6,0	—	0,05	—	—	—	0,39
—	0,12	0,01	3,0	6,0	—	—	6,0	—	0,07	—	—	—	0,30
—	0,08	0,02	2,99	5,98	0,02	—	6,0	—	0,10	—	—	—	0,43
—	0,03	—	3,0	5,97	0,03	—	6,0	—	0,10	—	—	—	0,41
—	—	—	3,0	5,93	—	0,07	6,0	—	0,24	—	—	—	0,34
—	0,10	—	2,99	6,0	—	—	6,0	—	—	0,11	—	—	0,55
—	0,04	—	3,0	5,97	0,03	—	6,0	—	—	0,07	—	—	0,22
0,01	0,06	—	2,98	5,96	0,04	—	6,0	—	—	0,10	—	—	0,25
—	0,01	0,05	2,99	5,93	0,07	—	6,0	—	—	0,08	—	—	0,26
—	0,13	—	3,0	6,0	—	—	6,0	—	—	—	0,08	—	0,15
—	0,20	—	2,99	6,0	—	—	6,0	—	—	—	0,11	—	0,20
—	0,10	0,01	3,0	5,89	0,11	—	6,0	—	—	—	0,12	—	0,20
—	0,07	—	3,0	5,87	0,13	—	6,0	—	—	—	0,14	—	0,20
—	0,04	—	2,97	6,0	—	—	6,0	—	0,01	—	—	0,04	0,39
—	—	—	3,0	6,0	—	—	6,0	—	—	—	—	0,04	0,44
—	—	—	3,01	5,95	—	0,05	6,0	—	0,01	—	—	0,44	0,38
—	0,07	—	3,0	5,95	0,05	—	6,0	—	—	—	—	0,12	0,12
—	0,12	—	3,0	5,95	0,05	—	6,0	—	—	—	—	0,16	0,10
0,05	0,05	—	2,98	6,0	—	—	6,0	—	0,04	—	—	—	0,36
0,04	0,03	0,02	3,0	5,97	0,03	—	6,0	0,01	—	0,02	—	—	0,47
0,02	0,07	—	3,0	6,0	—	—	6,0	0,03	—	—	0,05	—	0,40
0,22	0,02	0,01	3,0	6,0	—	—	6,0	0,03	—	—	—	0,09	0,25
0,06	0,01	—	2,97	5,96	0,04	—	6,0	—	—	—	—	0,16	0,03
—	0,03	—	3,0	5,93	0,07	—	6,0	0,01	0,09	0,01	—	—	0,58
—	—	0,03	3,0	5,99	0,01	—	6,0	—	0,10	0,04	—	—	0,38
—	0,13	—	2,95	6,0	—	—	6,0	—	0,02	—	0,08	0,01	0,38
—	0,01	—	2,98	5,96	0,04	—	6,0	—	0,02	—	—	0,44	0,05
—	0,23	—	3,01	5,92	0,08	—	6,0	—	—	0,01	0,09	—	0,25
—	0,01	—	2,98	5,93	0,07	—	6,0	—	—	0,01	—	0,16	0,07
—	0,06	—	2,99	5,94	0,06	—	6,0	—	—	—	0,07	0,14	0,06
0,05	0,05	—	3,0	5,92	0,08	—	6,0	—	0,03	0,01	0,02	0,12	0,20
0,04	0,01	—	2,98	6,0	—	—	6,0	0,07	0,03	0,01	—	—	0,33
0,08	0,17	—	2,95	5,97	0,03	—	6,0	—	0,03	—	—	0,16	0,10



Р и с. 6. Корреляция содержания Li и H₂O в бериллах.

$$H_2O = 0,88[Li] + 0,32; \quad k = 0,98.$$

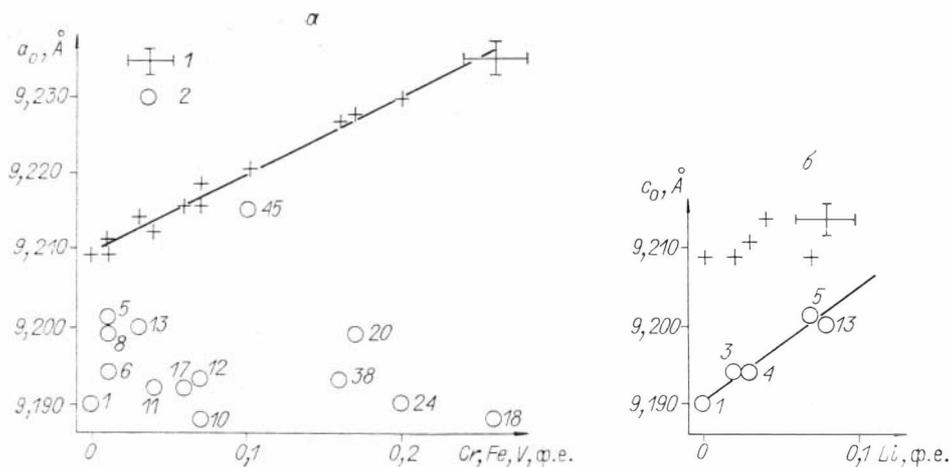
та Si. Кристаллы берилла (обр. 23; 28; 32; 36; 41) с максимальным (0,14—0,36 ф. е.) содержанием отдельных щелочных катионов были получены в системах с примесями 3d-элементов при максимальном дефиците Si в зоне роста. Очевидно, что вхождение щелочных катионов в эти кристаллы связано с необходимостью компенсации дефицита положительного заряда, возникающего при гетеровалентном замещении по схеме $Si^{4+} \leftarrow Al^{3+} + (R^+ + H_2O)$ и $Si^{4+} \leftarrow Be^{2+} + (2R^+ + H_2O)$. С другой стороны, вхождение более 0,08 ф. е. щелочных катионов в кристаллы обр. 20; 25; 29; 34 и др., которые не имеют дефицита Si в T_6 -позиции, требует иного объяснения. По данным, приведенным в табл. 3, в бериллах с K, Rb, Cs значительная часть октаэдрических катионов Fe и Ni представлена двухзарядными ионами, несмотря на высокий окислительно-восстановительный потенциал кристаллообразующей среды. Поэтому вхождение щелочных катионов в эти кристаллы можно представить схемой $Al^{3+} \leftarrow Fe^{2+}, Ni^{2+} + (R^+ + H_2O)$. Это подтверждает наличие локальной корреляции между распределением Ni, Fe и Cs в зональных кристаллах синтетического берилла (см. рис. 5, б). В то же время для обр. 20—23, содержащих Li в R_n -позиции, появление большого количества Fe^{2+} и Ni^{2+} не характерно. Анализ кристаллохимических формул этих образцов показывает, что реальные масштабы замещений в матрице структуры по схемам $Al^{3+} \leftarrow Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}; Be^{2+} \leftarrow Li^+$ и $Si^{4+} \leftarrow Al^{3+}, Be^{2+}$ не могут обеспечить компенсацию зарядов катионов Li^+ в R_n -позиции. Сохранение электронейтральности структуры этих образцов может быть объяснено тем, что Li, обладающий наибольшим ионным потенциалом, не только сильнее других R^+ -катионов поляризует молекулы H₂O, но и может находиться в структуре в виде молекул щелочного гидроксида. Это в какой-то мере подтверждают и данные ИК-спектроскопии. Они указывают на то, что в ряду бериллов, содержащих различные R^+ -катионы от Cs к Li, уменьшается интенсивность полос 1894 нм (приписываемый обертону H₂O (1)) и увеличивается интенсивность пика 1404(л) нм, который может быть обусловлен присутствием молекул щелочного гидроксида. Кроме этого, для Li-содержащих бериллов характерна четкая корреляция между потерей массы при прокаливании и содержанием Li₂O в кристалле (рис. 6), которая слабо выражена для Na₂O и не наблюдается в кристаллах, содержащих K, Rb и Cs.

Результаты термогравиметрического исследования бериллов с различными щелочными катионами показывают, что количество летучих примесей в кристаллах с Li(Na) больше, чем в K-, Rb-, Cs-содержащих образцах. В то же время данные, полученные на дериватографе (см. рис. 2) и при прокаливании по стандартной химической методике (см. табл. 2), явно не совпадают для Rb- и Cs-содержащих образцов.

Уменьшение общего количества H_2O , а также $H_2O(1)$ (см. табл. 4) в бериллах с K, Rb, Cs по отношению к Li- и Na-содержащим кристаллам, можно объяснить их различным расположением в каналах структуры [Hawtorne, Černý, 1977; Шацкий и др., 1981]. С каждым катионом Li, Na, уместающимся в 2b-позиции, могут быть связаны две молекулы H_2O в соседних 2a-позициях. Более крупные катионы (K), Rb, Cs могут разместиться только в тех же 2a-позициях, что и молекулы H_2O . Поэтому соседние с (K), Rb, Cs 2b-позиции остаются незаселенными, а расстояние от этих катионов до ближайшей молекулы H_2O увеличивается по сравнению с Li и Na.

Данные по термогравиметрии бериллов (см. рис. 2) показали, что из бесщелочных бериллов и бериллов, содержащих Li, Na, K и Rb, основная масса воды выделяется в интервале 600—1000°C. При этом процесс обезвоживания K- и Rb-содержащих образцов протекает несколько медленнее. Обезвоживание же Cs-содержащих бериллов интенсивно происходит при температуре выше 1200°C, что, по-видимому, обусловлено закупоркой полых каналов в структуре крупными катионами Cs [Гинзбург, 1955]. При этом молекулы воды некоторое время могут удерживаться в структуре Cs-содержащего берилла вплоть до температуры, при которой начинается ее разрушение. В кристаллах с умеренным количеством дефектов эта температура определяется началом интенсивного взаимодействия щелочного катиона с алюмокремнекислородным каркасом структуры в присутствии H_2O . По данным температурного исследования природного берилла, содержащего 4,6 мас. % Cs_2O [Рылов, 1970], такое взаимодействие фиксируется по истечении нескольких суток уже после 900°C. В результате образуется стекло с кристаллической фазой, идентифицированной рентгенотопографически как поллуцит — $CsAlSi_2O_6$. Очевидно, что после прокаливания Rb- и Cs-содержащих образцов до 1000°C в течение 40 мин часть молекул воды остается в структуре, и поэтому данные, приведенные в табл. 2, оказались в той или иной степени занижены. Анализы атомных количеств различных щелочных катионов, показали, что в них преимущественно входят Cs и Li, количество которых достигает более 0,1 ф. е. Бериллы, содержащие более 0,09 ф. е. Na (46,47) и 0,08 ф. е. Rb (49, 51), выращены только при отсутствии в растворе Cs и Li. Такие же содержания K в бериллах обр. 29—32 получены только в системах, вообще не содержащих других щелочных катионов.

Эти данные подтверждают мнение В. В. Бакакина и Н. В. Белова о неустойчивом положении K и Rb в R_n -позиции структуры совместно с другими щелочными катионами и молекулами H_2O из-за несоответствия их геометрических размеров. По-видимому, именно в этих позиций следует рассматривать широкую распространенность в природе воробьевитов (Li- и Cs-бериллов) и ростеритов (Li- и Na-бериллов) по отношению к K-содержащим разновидностям, для образования которых требуются специфические условия. Заметной корреляции между содержанием Li и Cs, отмеченной [Бакакин, Белов, 1962] на основании изучения природных бериллов, в синтезированных кристаллах не наблюдается. Образцы 39; 41; 52 с максимальным (0,16) содержанием Cs получены с K и вообще без примеси других щелочных катионов. Их общей чертой является замещение Si^{4+} в T_6'' -позиции и Al в O_2 -позиции катионами с меньшим зарядом. Это свидетельствует о ведущей роли замещений по схемам $Si^{4+} \leftarrow$



Р и с. 7. Корреляция параметров элементарной ячейки берилла с содержанием Cr, Fe, V (а) и Li (б).

1 — a_0 -параметр ($a_0 = 0,091 [\text{Cr, Fe, V}] + 9,209$; $k = 0,98$); 2 — c_0 -параметр ($c_0 = 0,133[\text{Li}] + 9,190$; $k = 0,98$).

$\leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{R}^+$ и $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+} + \text{R}^+$ по отношению к схеме $\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + \text{R}^+$, при достаточно высокой активности Be в системе.

Анализ синтетических кристаллов с ограниченным содержанием примесей подтвердили данные работы [Бакакин и др., 1967] о линейном увеличении параметра a_0 элементарной ячейки берилла с примесью V, Cr, Fe, Ni (см. рис. 7, а). При этом в образцах без примеси Li, содержащих 0,07 ф. е. Cr (10) и 0,26 ф. е. V (18), действительно наблюдается слабое уменьшение параметра c_0 по сравнению с чистыми беспримесными образцом (1). Вхождение в кристаллы Li и Si приводит к увеличению параметра c_0 (рис. 7, б). Но если вхождение Li, замещающего T'_3 в R_n -позиции, не влияет на параметр a_0 , то в чистом Si-содержащем берилле (16) параметры a_0 и c_0 увеличиваются одновременно. Это может служить подтверждением того, что ионы Si занимают не только T'_3 , но и O_2 -позицию. Как было показано выше, заметное вхождение щелочных катионов в R_n -позиции выращиваемых бериллов происходит только при одновременном замещении Al 3d-элементами в O_2 -позиции. Поэтому оценить влияние R^+ -катионов на параметр a_0 элементарной ячейки берилла в явном виде не удастся. В малопримесных кристаллах (обр. 6—8), содержащих Na, наблюдается заметное увеличение параметра c_0 . Однако значительный размер ионного радиуса Na^+ в тетраэдрической координации ($r = 1,13 \text{ \AA}$) и отсутствие дефицита Be^{2+} ($r = 0,41 \text{ \AA}$) в T'_3 -позиции пока не позволяют рассматривать вхождение иона Na^+ в бериллиевый тетраэдр по аналогии с Li^+ ($r = 0,73 \text{ \AA}$). Судя по данным анализа малопримесного кристалла 9, а также кристаллов 38 и 39, которые не содержат примеси Li, Ni и Si, вхождение в берилл 0,03—0,14 ф. е. Cs не оказывает заметного влияния на параметр c_0 его элементарной ячейки.

Авторы весьма признательны Г. М. Рылову, Б. А. Фурсенко и В. Г. Томасу за ценные советы при обсуждении рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия берилла // Геохимия.— 1962.— № 5.— С. 420—433.
- Бакакин В. В., Рылов Г. М., Белов Н. В. О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки бериллов // Докл. АН СССР.— 1967.— Т. 173, № 6.— С. 1404—1407.
- Бакакин В. В., Рылов Г. М., Белов Н. В. Рентгенографическая диагностика изоморфных разновидностей берилла // Геохимия.— 1970.— № 11.— С. 1302—1311.
- Белов Н. В. Развернутые формулы берилла // Геохимия.— 1959.— № 8.— С. 734.
- Бершов Л. В. Об изоморфизме титана в природных минералах // Изв. АН СССР. Сер. геол.— 1970.— № 12.— С. 47—54.
- Беус А. А. О положении щелочных катионов в структуре берилла // Геохимия.— 1959.— № 3.— С. 278.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М., Кропотов В. С., Степанов В. Г. Изучение изоморфизма Mn^{2+} в бериллах методом ЭПР // Геохимия.— 1965.— № 1.— С. 104—109.
- Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе берилла // Труды Минералогического музея АН СССР.— 1955.— Вып. 7.— С. 56—69.
- Емельянова Е. Н., Грум-Гржимайло С. В., Бокша О. Н., Варина Т. М. Об искусственных бериллах, содержащих V, Mn, Co и Ni // Кристаллография.— 1965.— Т. 10, № 11.— С. 46—49.
- Заварзина Н. И., Габуда С. П., Бакакин В. В., Рылов Г. М. ЯМР-анализ воды в бериллах // Журн. структур. химии.— 1969.— Т. 10, № 5.— С. 804—807.
- Зорина М. А., Гордиенко В. В. О возможности диагностики Li—Be замещения в бериллах по их ИК-спектрам поглощения // Вести. ЛГУ.— 1981.— № 9, вып. 4.— С. 77—80.
- Лебедев А. С., Кляхин В. А. Фазовые взаимоотношения в системе $Al_2O_3-3BeO-6SiO_2-HF-KF-H_2O$ при 400°C и 1 кбар // Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления.— М.: Наука, 1982.— С. 209—214.
- Никольская Л. В., Самойлович М. И. Спектры поглощения бериллов в ближней инфракрасной области // Кристаллография.— 1979.— № 5.— С. 1056—1059.
- Плюенина И. И. Инфракрасные спектры поглощения бериллов // Геохимия.— 1964.— № 1.— С. 31—41.
- Рылов Г. М. Фазовые превращения Cs-содержащего берилла при высокой температуре // Исследование особенностей структуры минералов современными физико-химическими методами.— Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1970.— С. 63—65.
- Самойлович М. И., Новожилов А. И. Спектр ЭПР радикалов (H_3C) (H_2O), (HO) и атомарного водорода в берилле // Журн. неорганич. химии.— 1970.— Т. 15, вып. 1.— С. 84—86.
- Солнцев В. П. Природа окраски и ЭПР в берилле и хризоберилле // Проблемы теоретической и генетической минералогии.— Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1981.— С. 92—140.
- Солнцев В. П., Букин Г. В., Кляхин В. А., Пугачев А. И. Природа окраски и ЭПР-центров в Fe-содержащем берилле // Физико-химические исследования сульфидных и силикатных систем.— Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1984.— С. 109—114.
- Солнцев В. П., Харченко Е. И., Лебедев А. С. и др. Центры меди в искусственном берилле // Физика твердого тела.— 1976.— Т. 18.— С. 1396—1398.
- Солнцев В. П., Харченко Е. И., Лебедев А. С. и др. Природа центров окраски и ЭПР берилла, активированного марганцем // Журн. прикл. спектроскопии.— 1981.— Т. 34.— С. 144—149.
- Соседко Т. А., Франк-Каменецкий В. А. По поводу структурного типоморфизма щелочных бериллов // Минерал. сб. Львов. ун-та.— 1972.— № 26, вып. 2.— С. 159—170.
- Томас В. Г., Лебедев А. С. Кинетика кристаллизации гидротермального берилла из оксидов // Физико-химические исследования минералообразующих систем.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1982.— С. 98—104.
- Фекличев В. Г. О химическом составе минералов группы берилла, характере изоморфизма и положения в кристаллической структуре главных примесей // Геохимия.— 1963.— № 4.— С. 391—401.
- Франк-Каменецкий В. А., Соседко Т. А. О характере изоморфизма в щелочных бериллах // Докл. АН СССР.— 1958.— Т. 118.— С. 815—817.

- Шацкий В. С., Лебедев А. С., Павлюченко В. С. и др. Исследование условий вхождения щелочных катионов в структуру берилла // Геохимия.— 1981.— № 3.— С. 351—360.
- Aines R. O., Rossman G. B. The high temperature of water and carbon dioxide in cordierite and beryl // Am. Miner.— 1984.— V. 69.— P. 319—327.
- Almeida Shampaio Filho H., Sighinolfi G. P., Galli E. Contribution to the crystal chemistry of beryl // Contrib. Mineral. Petrol.— 1973.— V. 38.— P. 279—290.
- Bechwith P. J., Troup G. J. The optical and infrared absorption of V^{3+} in beryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) // Phys Status Sol.— 1973.— N 16.— P. 181—186.
- Dvir M., Low W. Paramagnetic resonance and optical spectrum in beryl // Phys. Rev.— 1960.— V. 119.— P. 1587—1591.
- Eugster H. P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressure and temperature // J. Chem. Phys.— 1957.— V. 26.— P. 1760—1767.
- Geusic J. E., Peter M., Schulz duBois O. E. Paramagnetic resonance spectrum of Cr^{3+} in emerald // Bell System — Technical J.— 1959.— V. 38.— P. 291—296.
- Hawtorne F. G., Cerny P. The alkali-metal position in Cs—Li beryl // Can. Miner.— 1977.— V. 15.— P. 414—420.
- Huebner J. S. Buffering techniques for hydrostatic system at elevated pressures // Research techniques for high pressure and temperature.— Springer-Verlag, 1971.— P. 123—177.
- Lebedev A. S., Ilyin A. G., Klyakbin V. A. Variétés de béryl «gemme» hydrothermal // // Revue de Gemmologie a. f. g.— 1983.— N 76.— P. 4—6.
- Price O. C., Vance E. R., Smith G. et al. Mössbauer effect studies of beryl // J. Phys. Colloq.— 1976.— C6, Suppl. 12.— V. 37.— P. 811—817.
- Sugitani Y., Nagashima K., Fugivara S. The NMR analysis of the water of crystallization in beryl // Bull. Chem. Soc. Japan.— 1966.— V. 4, N 39.— P. 672—674.
- Schmetzer K., Berdezinski W., Bank H. Über die Mineralart Beryll, ihre Farben und Absorptionsspektren // Z. Dt. Gemmol. Ges.— 1974.— Bd 23.— S. 5—39.
- Wichersheim K. A., Buchanan R. A. The near infrared spectra of beryl // Am. Miner.— 1959.— V. 44.— P. 440—445.
- Wichersheim K. A., Buchanan R. A. The near infrared spectra of beryl // Am. Miner.— 1959.— V. 44.— P. 440—445.
- Wood D. L., Nassau K. Infrared spectra of foreign molecules in beryl // J. Chem. Phys.— 1967.— V. 47.— P. 2220—2228.

Г. Г. Храненко, В. П. Солнцев

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ИСКУССТВЕННЫХ БЕРИЛЛАХ

Берилл характеризуется большой изоморфной емкостью и разнообразием по составу и валентности примесных элементов в зависимости от условий образования. Это позволяет при воспроизведении природных условий выращивать кристаллы определенного цвета.

В данной работе рассматриваются условия реализации схем изоморфных замещений и связанная с ними окраска минерала при выращивании кристаллов берилла флюсовым методом.

В общем случае состав бериллов выражается обобщенной формулой $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Основу структуры берилла составляют шестерные кольца $[Si_6O_{18}]$ кремнийкислородных тетраэдров, связанные друг с другом Be-кислородными тетраэдрами и Al-кислородными октаэдрами [Mogosiñ, 1972]. При этом отличительной особенностью структуры берилла является наличие полых структурных каналов, образованных гексагональными кольцами $[Si_6O_{18}]$, в которых могут размещаться крупнозарядные (Rn)

катионы. Изменения состава для бериллов связаны как с изовалентным $Al^{3+} - Me^{3+}$, так и с гетеровалентным изоморфизмом типа $Al^{3+} \rightarrow Me^{2+}(R^+, H_2O)$ или $Be^{2+} \rightarrow Li(R^+, H_2O)$.

Щелочные катионы (R^+), как правило, компенсируют дефицит положительных зарядов и входят в каналы структуры. Поскольку подобные каналы для многих катионов велики, одновременно с ними появляются «подпорки» из молекул воды. Щелочи в бериллах отсутствуют очень редко и оба варианта гетеровалентного изоморфизма в природных условиях реализуются довольно часто.

Исследование причин окраски бериллов показало [Платонов и др., 1984], что все многообразие окраски бериллов — от бесцветной до голубой и синей — обеспечивается относительным содержанием примесных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , а от розовой до красной — содержанием ионов Mn в октаэдрической позиции. Если иногда встречаются бесщелочные природные аквамарины, то морганиты обычно содержат большое количество щелочей, особенно цезия. Присутствие ионов разной валентности связано с изменениями щелочности — кислотности среды в процессе роста кристаллов, а возникающая хромофорная окраска служит индикатором такого рода изменений. Так, кристаллы берилла с преимущественным содержанием хромофорных ионов в двухвалентной форме росли в восстановительных условиях, тогда как присутствие ионов Fe^{3+} или Mn^{3+} возможно только в окислительной среде.

При флюсовом методе выращивания кристаллов создание определенных окислительно-восстановительных условий роста затруднено. Кроме того, отсутствие в системе и соответственно в структуре молекул воды ограничивает вхождение щелочных ионов, особенно располагающихся в структурных каналах. Одним из вариантов решения данной проблемы может быть использование в качестве исходных материалов хромофорных добавок химических соединений, которые обычно ассоциируют с бериллами в природных условиях. С синими бериллами ассоциируют кислородсодержащие соединения — гематит, вольфрамит, ферберит, с розовыми — литиевые силикаты, содержащие марганец. Кроме того, в ряде экспериментов для обеспечения вхождения примесных ионов в максимальном количестве и определенной валентности создавался избыток или недостаток составляющих компонентов на берилл.

Для подтверждения схем изоморфизма, выявленных по величинам атомных коэффициентов в формулах, структурное положение элементов-примесей оценивалось по спектрам поглощения и электронного парамагнитного резонанса.

Судя по данным химических анализов (табл. 1), в синтетических бериллах в структурных позициях отсутствуют крупные щелочные катионы, такие как Na, K, Rb, и только в розовых отмечено небольшое количество Cs и в некоторых аквамаринах — Li. Исследование центров окраски голубых образцов показало присутствие ионов Fe^{2+} в позиции Al^{3+} , характеризующееся π -поляризованными полосами поглощения 830 и 970 нм [Солнцев и др., 1984]. Предполагается, что ионы Li локализуются в междоузлиях, способствуя стабилизации Fe^{2+} в октаэдрической позиции и часть в позиции Be вместе с избытком Si^{4+} . Присутствие ионов Li в октаэдрической позиции не подтвердилось. На основе установленных закономерностей расположения ионов по координациям и данных химического анализа образцов составлены кристаллохимические формулы некоторых характерных составов (табл. 2). Для литийсодержащих аквама-

Данные химического анализа образцов берилла, мас. %

№ обр.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	SnO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Li ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	Na ₂ O	П.п.п.	Σ
1	65,8 (6,02)	17,30 (1,87)	13,04 (2,87)	2,18 (0,15)	—	—	—	—	—	0,25 0,09	0,01	—	0,02	0,13	99,62 (11,0)
2	66,41 (5,99)	19,18 (2,03)	13,61 (2,94)	0,58 (0,04)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99,78 (11,0)
3	66,5 (6,08)	16,7 (1,80)	12,4 (2,72)	3,2 (0,22)	—	—	—	—	—	0,45 0,16	—	—	—	0,45	99,90 (11,0)
4	66,76 (6,01)	18,13 (1,93)	13,54 (2,92)	1,4 (0,10)	—	—	0,10 (0,00)	—	—	—	—	—	—	—	99,95 (10,96)
5	66,30 (5,98)	18,29 (1,94)	13,51 (2,93)	1,77 (0,12)	—	—	0,13 (0,00)	0,08 (0,01)	—	—	—	—	—	—	100,03 (10,98)
6	66,61 (6,00)	18,56 (1,97)	13,51 (2,92)	1,08 (0,07)	—	—	0,08 (0,00)	—	0,1 0,01	—	—	—	—	—	99,94 (10,97)
7	63,38 (6,07)	17,74 (2,00)	10,84 (2,49)	0,03	0,01	—	—	—	—	1,06 (0,41)	0,05	3,68 (0,15)	0,79 (0,15)	2,43	100,06 (11,27)
8	63,5 (6,06)	17,55 (1,97)	11,28 (2,58)	0,09 (0,01)	0,01	—	—	—	—	1,01 (0,13)	0,07	3,35 (0,13)	0,75 (0,09)	2,07	99,72 (11,23)
9	66,05 (5,93)	19,86 (2,10)	13,59 (2,93)	0,04 (0,00)	0,02 (0,00)	0,02	—	—	—	0,02 (0,01)	—	—	0,02 (0,00)	—	99,89 (11,0)
10	66,13 (5,98)	19,25 (2,05)	13,55 (2,94)	0,03 —	0,01 (0,00)	0,16 (0,02)	0,08 (0,00)	— —	— —	— —	— —	— —	— —	0,65 —	99,86 (11,0)
11	65,5 (5,92)	19,48 (2,07)	13,62 (2,96)	0,07 (0,00)	0,06 (0,00)	0,24 (0,03)	— —	— —	0,19 (0,01)	0,09 (0,03)	—	0,27 (0,01)	—	—	99,70 (11,03)
12	66,5 (5,98)	19,27 (2,04)	13,49 (2,91)	0,07 (0,00)	0,02 (0,00)	0,26 (0,03)	0,09 (0,00)	— —	0,12 (0,01)	— —	— —	— —	— —	— —	99,76 (10,97)
13	66,2 (5,96)	19,14 (2,03)	13,71 (2,96)	0,07 (0,00)	0,02 (0,00)	0,3 (0,04)	—	—	0,11 (0,01)	0,02 (0,01)	—	—	—	—	99,73 (11,0)

14	65,75 (5,96)	48,92 (2,02)	13,63 (2,97)	0,06 (0,00)	0,05 (0,00)	0,5 (0,05)	—	—	—	0,55 (0,02)	—	—	99,67 (11,02)
15	66,65 (6,0)	19,0 (2,0)	13,47 (2,92)	0,06 (0,00)	0,06 (0,01)	0,47 (0,06)	—	—	—	—	0,02 (0,01)	—	99,88 (11,0)
16	66,77 (6,00)	18,98 (2,0)	13,45 (2,90)	0,06 (0,00)	0,06 (0,01)	0,05 (0,06)	—	—	—	—	—	—	99,87 (10,99)

Примечание. 1 — природный аквамарин, 7, 8 — природные морганиты; остальное — синтетические образцы. Обр. 2—4 — светло-голубые, 4, 5 — голубые, 6 — синий; 9, 11, 14 — бесцветные, 7, 8, 10, 12 — светло-розовые, 13, 16 — розовые, 15 — ярко-розовые бериллы, здесь и в табл. 2 титре — не определялось.

ринов в целом схему изоморфизма можно представить так: $Al^{3+} \rightarrow Me^{2+}(Li^+)$; $Be^{2+} \rightarrow Li^+(Si^{4+})$.

В тех же кристаллах наблюдается широкая полоса поглощения в области 600—750 нм, связанная с ионнообменной парой $Fe_{Al}^{2+} - Fe_{Al}^{3+}$. Отмечена зависимость интенсивности голубой окраски от соотношения $Fe_{Al}^{2+}/Fe_{Al}^{3+}$ (табл. 3). При приблизительно равном содержании Fe_{Al}^{3+} в образцах берилла голубая окраска усиливается с увеличением количества центров Fe_{Al}^{2+} . Компенсацию дефицита заряда от данного центра в силу ограниченного вхождения щелочных ионов легче осуществлять катионами с большими, чем у хозяев, зарядами, используя в качестве исходных веществ вольфрамит или ферберит или добавки соединений титана, олова и фосфора. Ионы P^{5+} входят в позицию кремния в незначительном количестве, которое недостаточно для компенсации заряда ионов Fe^{2+} в позиции Be (обр. 5). Желаемый эффект достигается при непосредственном вхождении в позицию алюминия Sn^{4+} или Ti^{4+} , когда осуществляется изоморфизм по схеме $Al^{3+} \rightarrow Me^{2+}(Me^{4+})$; $P^{5+} \rightarrow Si^{4+}$, $Me^{2+} \rightarrow Al^{3+}$. Ионы же титана усиливают голубую окраску, возможно, еще и за счет образования дополнительных центров $Ti^{4+} - Ti^{3+}$.

Розовая окраска бериллов (морганитов) обусловлена широкой полосой поглощения с двумя четко выраженными максимумами в области 490 и 570 нм [Солицев, 1981], расщепление которой определяется тригональным искажением MnO_6 -октаэдра. Для природных морганитов характерно большое содержание в структуре примесей Cs и Li при значительном недостатке бериллия (см. табл. 1). Щелочные катионы при этом распределяются в структуре берилла по совершенно различным положениям: Li замещает Be в тетраэдрах, а Cs располагается в больших структурных каналах [Hawthorne, Cerny, 1977].

Относительно присутствующих в структуре Li и Cs выдвигались предположения [Фекличев, 1964] о влиянии их на розовую окраску, так как морганиты всегда обогащены тем или другим элементом. Экспериментальные данные показывают, что розовая окраска связана только с ионами Mn^{3+} в позиции алюминия. Получена четкая корреляция зависимости окраски кристаллов от соотношения Mn^{2+}/Mn^{3+} в октаэдрической позиции и условий выращивания кристаллов (см. табл. 3). При одинаковом содержании Mn в структуре розовую окраску имеют кристаллы, выращенные в окислительных условиях фторидной среды. В спектрах ЭПР этих кристал-

Кристаллохимические формулы синтезированных бериллов

№ •бр.	Al-координация	Be-координация	Si-координация	R _n
1	Al _{1,87} (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) _{0,13}	Be _{2,87} (Li, Fe ²⁺ , Si) _{0,13}	Si ₆ O ₁₈	Na
2	Al _{1,97} (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) _{0,03}	Be _{2,94} (Fe ²⁺ , Al) _{0,06}	Si _{5,99} Al _{0,01} O ₁₈	—
3	Al _{1,8} (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) _{0,14} Si _{0,04}	Be _{2,72} Li _{0,16} (Fe ²⁺ , Si) _{0,12}	Si ₆ O ₁₈	—
4	Al _{1,92} (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Sn) _{0,08}	Be _{2,93} (Fe ²⁺ , Si) _{0,03}	Si ₆ O ₁₈	—
5	Al _{1,91} (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Sn) _{0,08}	Be _{2,93} (Fe ²⁺ , Al) _{0,06}	Si _{5,98} P _{0,006} O ₁₈	—
6	Al _{1,94} (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Sn, Ti) _{0,06}	Be _{2,92} (Fe ²⁺ , Al) _{0,05}	Si ₆ O ₁₈	—
7	Al _{2,0} Mn _{сл}	Be _{2,49} Li _{0,41} Si _{0,07}	Si ₆ O ₁₈	Cs _{0,15} Na _{0,15}
10	Al _{1,98} (Mn, Sn, Mg) _{0,02}	Be _{2,94} Al _{0,05}	Si _{5,98} Al _{0,02} O ₁₈	—
11	Al _{1,96} (Mn, Mg, Ti) _{0,04}	Be _{2,96} (Li, Al) _{0,04}	Si _{5,92} Al _{0,08} O ₁₈	Cs _{0,01}
12	Al _{1,96} (Mn, Ti, Mg) _{0,04}	Be _{2,91} Al _{0,06}	Si _{5,98} Al _{0,02} O ₁₈	—
13	Al _{1,95} (Mn, Ti, Mg) _{0,05}	Be _{2,96} (Li, Al) _{0,04}	Si _{5,96} Al _{0,04} O ₁₈	Na
14	Al _{1,95} (Mn, Mg, Sn) _{0,05}	Be _{2,97} (Al) _{0,03}	Si _{5,96} Al _{0,04} O ₁₈	Cs _{0,02}
15	Al _{1,93} (Mn, Mg, Fe) _{0,07}	Be _{2,92} (Li, Al) _{0,08}	Si ₆ O ₁₈	Cs _{0,03}

П р и м е ч а н и е. Образцы расположены по тому же принципу, что и в табл. 1.

Соотношение интенсивностей центров ЭПР

№ обр.	Тип центра, отн. ед. ЭПР		
	Fe_{Al}^{3+}	Fe_2O_3/Fe_{Al}^{3+}	Mn_{Al}^{2+}
4	110	1,27	
5	66	2,68	
6	56	1,93	
11			828
13			295
14			424
15			41
16			25

лов интенсивность центра почти на два порядка меньше, чем у бесцветных. Отсутствие других центров окраски свидетельствует о наличии марганца в октаэдрической позиции в трехвалентном состоянии. Ионы Li и Cs не могут давать вклада в окраску в связи с особенностью их структурного положения, тем более что Cs и Li присутствуют также в бесцветных кристаллах и выполняют роль компенсаторов недостатка заряда при замещении Mn^{2+} октаэдрического алюминия. При изовалентном изоморфизме $Al^{3+} - Mn^{3+}$ отклонения от стехиометрического состава минимальны: небольшой избыток Al компенсирует недостающие катионы в двух других структурных позициях. Избыточное содержание ионов Li и Cs в природных морганитах, вероятнее всего, объясняется тем, что эти элементы являются неотъемлемой частью сопутствующих минералов, так как розовые бериллы типичны для альбитизированных и лепидолитизированных гранитных пегматитов.

Установленная В. Г. Фекличевым [1964] связь особенности окраски бериллов от условий образования подтверждается и экспериментально, т. е. розовые бериллы образуются при низких температурах. В условиях эксперимента температуры выше $1000^{\circ}C$ приводят к изменению валентности марганца. Фторидная атмосфера стабилизирует марганец в трехвалентном состоянии.

Таким образом, ряд характерных для берилла хромофорных центров, а точнее, их соотношения $Fe_{Al}^{2+}/Fe_{Al}^{3+}$ и $Mn_{Al}^{2+}/Mn_{Al}^{3+}$ реализуются в условиях, отвечающих определенному режиму PO_2 , что соответствует формированию их в природных условиях. В зависимости от условий роста меняется схема изоморфных замещений в связи с изменением возможных вариантов компенсации заряда: в водных системах преимущество составляют щелочные ионы Li, Cs, Na, K, Pb; в сухих системах эту роль выполняют крупнозарядные катионы Sn^{4+} , Ti^{4+} , P^{5+} в соответствующих структурных позициях.

ЛИТЕРАТУРА

- Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. — М.: Недра, 1984. — 196 с.
- Соливец В. П. Природа центров окраски и ЭПР в берилле и хризоберилле // Проблемы теоретической и генетической минералогии. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. — С. 92—140.
- Соливец В. П., Букин Г. В., Кляхин В. А. и др. Природа центров окраски и ЭПР железосодержащих бериллов // Физико-химические исследования сульфидных и силикатных систем. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1984. — С. 109—119.
- Фекличев В. Г. Берилл. — М.: Наука, 1964. — 125 с.
- Hawthorne F. C., Cerny P. The alkalimetal position in Cs-beryl // Can. Miner. — 1977. — V. 15, N 3. — P. 414—421.
- Morosi V. Structure and thermal expansion of beryl // Acta Crystallogr. — 1972. — V. B28. — P. 1899—1903.

В. П. Солнцев,
А. Я. Родионов, Г. Г. Храненко

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ИОНОВ ТИТАНА В БЕРИЛЛЕ

ВВЕДЕНИЕ

Берилл ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) имеет гексагональную структуру ($P6/mcc$), в которой доминирующими структурными единицами были Si_6O_{18} -кольца, образованные из SiO_4 -тетраэдров. Эти кольца расположены одно над другим, образуя полые каналы или колонки, ориентированные вдоль c -оси. Ионы Be^{2+} и Al^{3+} , занимающие соответственно тетраэдрические и октаэдрические позиции, расположены в слоях между кольцами и стягивают их.

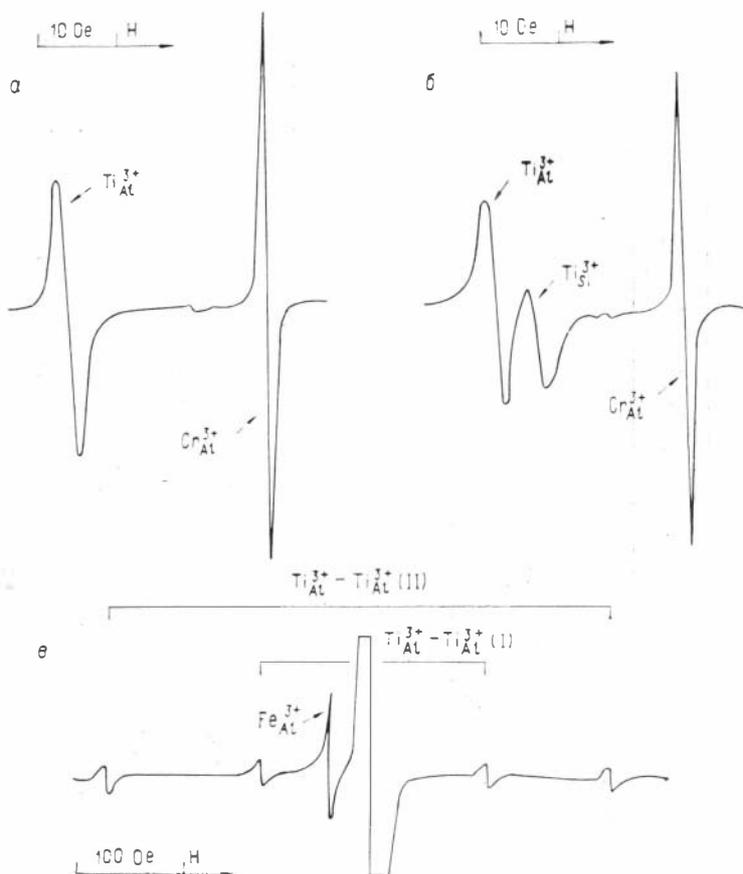
Известно, что примесные ионы в берилле могут занимать как октаэдрические позиции Al^{3+} , так и тетраэдрические позиции Be^{2+} [Солнцев, 1981]. ЭПР ионов Ti^{3+} в октаэдрических позициях Al^{3+} в природном берилле впервые наблюдал Л. В. Бершов [1969]. В предлагаемой ниже работе проведено исследование спектров ЭПР и электронных спектров оптического поглощения ионов Ti^{3+} в синтетических бериллах. Кристаллы выращены методами газотранспортных реакций [Родионов, Павлюченко, 1980] и раствора в расплаве. Содержание титана в образцах составляло 0, n — 2,1 в газотранспортных и 0, n — 0,3 мас. % во флюсовых бериллах. Спектры ЭПР изучены на частоте 9,3 ГГц при 300 и 77 К. Поляризованные спектры поглощения записаны при 300 К с пластинок, вырезанных параллельно грани $(10\bar{1}0)$, на спектрофотометре СФ-8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При небольшом содержании титана в образце (TiO_2 до 0,1 мас. %) спектр ЭПР представлен одиночной линией тонкой структуры ($S = 1/2$), относительно которой симметрично расположены линии СТС от $^{47,49}\text{Ti}^{3+}$ (рис. 1).

В элементарной ячейке наблюдается один магнитный комплекс аксиальной симметрии с осью Z спектра вдоль $[0001]$. Анализ g -факторов и сверхтонкого расщепления позволяет отождествить наблюдаемый спектр с ионами Ti^{3+} (см. рис. 1) в позиции Al^{3+} . Параметры спектра представлены в таблице ($\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$). Константа A_{II} , приведенная ранее в работе В. П. Солнцева [1981], получена из угловой зависимости СТС без учета квадрупольных вкладов. Оценка A_{II} из экспериментально наблюдаемых перегибов на концах линии тонкой структуры показывает, что оно не более $2,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

В γ -облученных (Co^{60} , 2 Мрад, 77 К) кристаллах (TiO_2 —0,1—0,15 мас. %), выращенных из раствора в расплаве, при 77 К кроме отмеченного $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$ наблюдались дополнительные центры: $\text{Al}_{\text{Be}}^{2+}$, O_{II}^- и центр,



Р и с. 1. Спектры ЭПР Ti^{3+} в берилле при Н/С и 77 К (а — до облучения, б — после γ -облучения, в — спектры пар ионов $Ti_{Al}^{3+} - Ti_{Al}^{3+} -$ — Ti_{Al}^{3+} после γ -облучения).

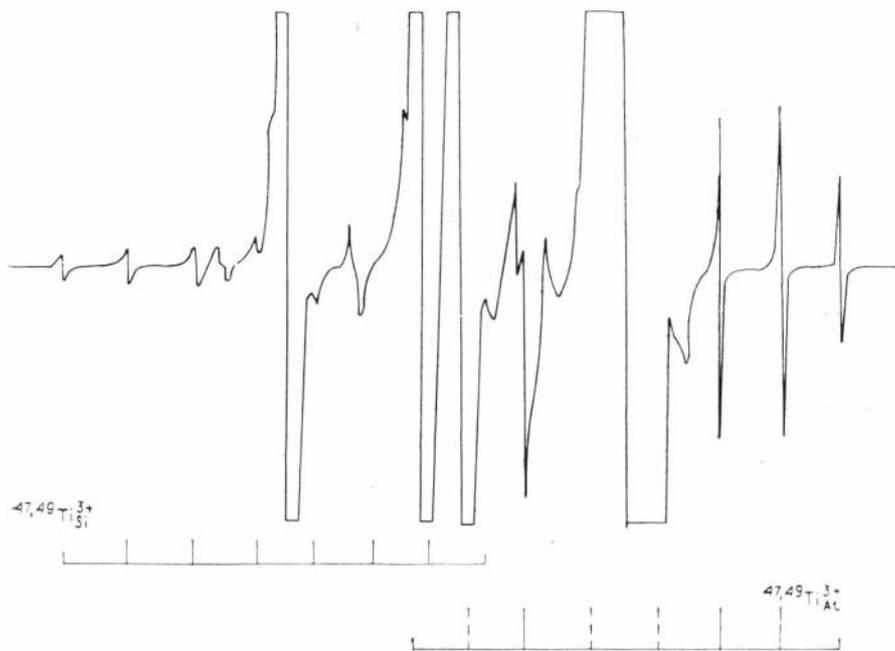
имеющий 12 магнитно неэквивалентных комплексов в элементарной ячейке. Детальный анализ центров Al_{Be}^{2+} и O_{II}^- проведен ранее [Солнцев, 1981]. При нагревании образца до 300 К наблюдалось малиновое свечение. При этом центры Al^{2+} и O^- уменьшались по интенсивности в 2—3 раза. Цвет кристалла после нагревания желтовато-коричневый. В спектре поглощения выделяются широкие полосы с максимумами в области 360—390 нм и вблизи 530 нм. Нагревание кристалла до 430 К приводило к отжигу центров Al^{2+} , O^- и исчезновению желтовато-коричневой окраски образцов. После отжига полосы 360—390 и 530 не наблюдались. В то же время интенсивность центров Ti_{Al}^{3+} и дополнительного центра с $K_M = 12$ (см. рис. 1) уменьшилась в 1,1 и 1,5 раза соответственно.

Дополнительный центр с $K_M = 12$ (см. рис. 1; рис. 2) описывался спиновым гамма-гильбертоном ромбической симметрии с $S = 1/2$. Направления главных значений g -тензора одного из комплексов приведены в таблице. Этот центр наблюдался только во флюоресцентных кристаллах после облучения γ -лучами или электронами. При этом с увеличением дозы об-

Параметры спектров ЭПР в кристаллах, активированных титаном

Центр	g_z	g_y	g_x	$A \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	Занимаемая позиция	Расчетное ν в приближении, см^{-1}		Литература
						слабого тригонального поля	сильного тригонального поля	
Б е р и л л								
300 К								
$\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$	1,9887		1,8423		$\text{Ti}_6^{3+} \rightarrow \text{Al}_6^{3+}$			
77 К								
$\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$	1,9895		1,8416	$A_{\parallel} = -2,0$	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Al}_6^{3+}$	-1780	-2560	Солицев и др., 1985
$\text{Ti}_{\text{Si}}^{3+}$	1,9880	1,9073	1,8656	$A_{\perp} = 19,5$	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Si}_4^{4+}$			
$\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+} - \text{Ti}_{\text{Al}}^{3+} (\text{I})$	1,9910		1,8420	$A_y = 20,5$	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Al}_6^{3+}$			
$\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+} - \text{Ti}_{\text{Al}}^{3+} (\text{II})$	1,842		1,991	$D(\text{I}) = 204,6$ $D(\text{II}) = 184,3$	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Al}_6^{3+}$			
К о р д и е р и т, 77 К								
$\text{Ti}_{\text{Mg}}^{3+}$	1,972	1,805	1,782		$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Mg}_6^{1+}$	-1280	-1980	
$\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$	1,9947	1,9135	1,9010	$A_y = 21,4$	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Al}_4^{3+}$			
Х р и з о б е р и л л, 77 К								
$\text{Ti}^{3+}(\text{Cs})$	1,932	1,748	1,710		$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Al}_6^{3+}$	-740	-1500	Солицев и др., 1982

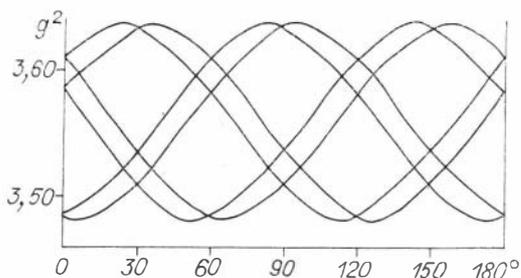
Примечание. Индекс 6 или 4 означает координационное число замещаемого иона; $\text{Ti}^{3+}(\text{Cs})$ — Ti^{3+} замещает позицию Al^{3+} с зеркальной симметрией — Cs; $g_{\parallel} \pm 0,0005$, $g_{\perp} \pm 0,0005$.



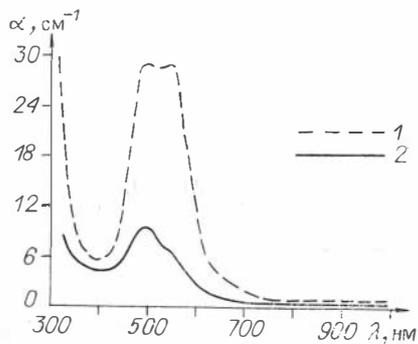
Р и с. 2. Сверхтонкая структура спектра ЭПР Ti_{Si}^{3+} и Ti_{Al}^{3+} при Н//С.

лучения наблюдалось уменьшение интенсивности центра Ti_{Al}^{3+} , которое коррелировало с увеличением интенсивности дополнительного центра. Такой процесс продолжался до определенной дозы — 10^{16} э/см², а затем интенсивность центров практически не изменялась. При нагревании облученных кристаллов процесс шел в обратном направлении: Ti_{Si}^{3+} — уменьшался, а Ti_{Al}^{3+} возрастал и при $550 \pm 50^\circ C$ полностью отжигался.

Из анализа угловой зависимости g -тензора (рис. 3) дополнительного центра, а также его температурной зависимости следовало, что наиболее вероятной позицией для Ti^{3+} является Si^{4+} . Однако для Ti^{3+} в положении Si^{4+} ожидалась C_1 -симметрия центра ($K_m = 6$). Оси Z комплексов совпадали с $[0001]$, а X_1 и Y_1 в плоскости (0001) под углами 196 и 106° от $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Оси X и Y остальных комплексов получались поворотом первого на $\pm 60^\circ$; 120 и 180° . Экспериментальные направления g_z ($\theta = 7^\circ$, $\varphi = 6^\circ$), g_x ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 186^\circ$), g_y ($\theta = 83^\circ$, $\varphi = 96^\circ$) довольно близки к ожидаемым. Понижение симметрии SiO_4 -тетраэдра от C_1 до C_i при замещении $Ti^{3+} \rightarrow Si^{4+}$, по-видимому, вызвано локальной компенсацией заряда ионом Ti^{4+} в ближайшей ($r_{Si-Al} = 3,2787 \text{ \AA}$) позиции Al^{3+} , т. е. образованием пар $Ti_{Al}^{4+} - Ti_{Si}^{3+}$. Заметим, что присутствие в Ti -содержащих бериллах примеси Cr^{3+} привело к более сложной зависимости центров Ti_{Al}^{3+} , Ti_{Si}^{3+} и Cr^{3+} от дозы облучения или температуры отжига, хотя общий характер процесса не изменился. Это указывало на возможность образования также пар $Cr_{Al}^{4+} - Ti_{Si}^{3+}$. В бериллах с большим содержанием Ti ($0,3$ мас. % и более) наблюдались слабые дополнительные центры, описываемые $S = 1$ (см. рис. 1). Наибольшей интенсивностью



Р и с. 3. Угловая зависимость линий ЭПР центра Ti_{Si}^{3+} в плоскости (0001).



Р и с. 4. Спектр поглощения Ti_{Al}^{3+} в берилле в поляризованном свете при 300 К. 1, 2 — σ - (1) и π -поляризация (2).

из них обладали два центра. Центр I имел один магнитный комплекс в элементарной ячейке, центр II — три магнитных комплекса. Анализ угловой зависимости этих центров, а также характерная зависимость их от концентрации Ti показывают, что они обусловлены различными парами ионов Ti_{Al}^{3+} , связанных диполь-дипольным и обменным взаимодействиями. Центр I обусловлен парами $Ti_{Al}^{3+} - Ti_{Al}^{3+}$, расположенными по оси с на расстоянии $r = 4,597 \text{ \AA}$. Симметрия такой пары — C_{3h} . Центр II обусловлен перпендикулярными парами $Ti_{Al}^{3+} - Ti_{Al}^{3+}$ (ионы Ti^{3+} занимают две ближайшие в плоскости (0001) позиции Al — ($r = 5,319 \text{ \AA}$, $\theta = 90^\circ$, симметрия пары D_2)). Радиус-векторы таких пар развернуты относительно друг друга на 120° в плоскости (0001).

Спектры ЭПР центров I и II описываются спиновым гамильтонианом вида $\hat{H} = \hat{H}_0(I) + \hat{H}_0(II) + J\bar{S}_1\bar{S}_2 + D(3\bar{S}_{1z}\bar{S}_{2z} - \bar{S}_1\bar{S}_2) + H_{\text{СТС}}$, где $S_1 = S_2 = 1/2$; $H_0(1) + H_0(2)$ — часть гамильтониана, описывающая энергию изолированных ионов; $J\bar{S}\bar{S}$ — изотропное обменное взаимодействие. Последние два члена представляют соответственно анизотропное и сверхтонкое взаимодействия. Обменное взаимодействие приводит к образованию синглетного и триплетного состояний. Магнитные резонансные переходы разрешены только внутри триплета [Абрагам, Блинн, 1972], который можно рассматривать как состояние с полным эффективным спином $S = 1$. Наличие анизотропного взаимодействия обуславливает существование начального расщепления триплет в нулевом поле, поэтому в спектре ЭПР наблюдаются два перехода, из интервала между которыми можно найти значения D. Величины D, посчитанные для пар I и II по формуле $D_{\text{дип}} = -\frac{\beta^2(2g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2)}{2r^3}$ в предположении только диполь-дипольного взаимодействия ($D_{\text{дип}}(I) = 271,4 \text{ Гс}$; $D_{\text{дип}}(II) = 179 \text{ Гс}$), несколько отличаются от экспериментальных $D(I) = 220$, $D(II) = 191 \text{ Гс}$. Эти различия можно объяснить существованием анизотропного обмена $D_{\text{обм}} = D - D_{\text{дип}}$. Величины постоянной анизотропного ($D_{\text{обм}}$) и изотропного (I) обмена нами не определены, так как не определен знак D и не исследовались температурные зависимости центров.

Спектры пропускания в поляризованном свете при 300 К записаны с пластинок толщиной 0,2—0,5 мм, вырезанных параллельно $\{10\bar{1}0\}$ на спектрофотометре СФ-8. В видимой области спектр представлен двугорбой полосой поглощения (рис. 4) с максимумами при 495 и 545 нм. В области 0,6—4 мк никаких линий поглощения не обнаружено. Спектр является характерным для иона Ti^{3+} в октаэдрическом окружении, у которого верхний дублетный уровень расщепляется за счет эффекта Яна—Теллера и спин-орбитального взаимодействия в тригональном поле (берилл, корунд) или эффектов низкой симметрии и спин-орбитального взаимодействия (хризоберилл-двугорбая полоса с максимумами при 497 и 542 нм) [Солнцев и др., 1982].

Интенсивность этой полосы коррелирует с интенсивностью спектра ЭПР Ti_{Al}^{3+} и плотностью розовато-красной окраски образцов. Из-за малой интенсивности центров Ti_{Si}^{3+} (по сравнению с Ti_{Al}^{3+}) влияние их на окраску не обнаружено. Поляризационные свойства спектра Ti_{Al}^{3+} объясняются переходами ${}^2E_{1/2} \rightarrow {}^2E_{1/2}(\pi + \sigma)$ и ${}^2E_{1/2} \rightarrow {}^2E_{3/2}(\sigma)$.

АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭПР

В тригональном поле D_3 симметрии 2D терм иона Ti^{3+} расщепляется на верхний дублетный — ${}^2E(e)$, нижний дублетный — ${}^2E(t)$ и синглетный ${}^2A_1(t)$ уровни. По аналогии с Cr^{3+} в берилле, у которого константа тригонального расщепления отрицательна ($V = -2000 \text{ см}^{-1}$ [Macfarlane, 1970]) для Ti^{3+} можно ожидать, что V отрицательна. Тогда нижним уровнем будет 2A_1 . Оптические переходы ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E$ будут разрешены только в σ -поляризации. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению 2E -уровней на $E_{1/2} + E_{3/2}$. При этом переходы ${}^2E_{1/2}({}^2A_1) \rightarrow {}^2E_{1/2}$ разрешены в $\pi + \sigma$, а ${}^2E_{1/2} \rightarrow {}^2E_{3/2}$ в σ -поляризации. Так как спин-орбитальное взаимодействие для Ti^{3+} невелико ($\lambda = 154 \text{ см}^{-1}$), то расщепление ${}^2E(e)$ полосы (расстояние между максимумами $\approx 1850 \text{ см}^{-1}$), очевидно, связано с динамическим эффектом Яна—Теллера [Macfarlane et al., 1968].

Подтверждение отрицательного значения ν , а следовательно и нижнего ${}^2A_1({}^2E(t))$ уровня, следует также из анализа g -факторов иона Ti^{3+} в тригональном поле. Действительно, для положительного ν и нижнего $E_{3/2}$ уровня g -факторы определяются формулой [Рэй, 1961] $g_{\parallel} = 2(1 - P)$, $g_{\perp} = 0$. Это противоречит экспериментальным данным: $g_{\parallel} = 1,9895$, $g_{\perp} = 1,8416$. Для отрицательного ν и нижнего $E_{1/2}$ уровня $g_{\parallel} = 2|\sin^2\alpha - (1 - P)\cos^2\alpha|$, $g_{\perp} = 2|\sqrt{2}Q \sin \alpha \cdot \cos \alpha + \sin^2\alpha|$. Тот факт, что спектр ЭПР в берилле наблюдается при 300 К, указывает на значительную удаленность возбужденных уровней от основного. Оценка величины ν из формулы $\text{tg } \alpha = -\frac{1}{2\lambda} \left[\nu + \frac{\lambda}{2} + \left(\nu^2 + \frac{9}{4} \lambda^2 - \nu\lambda \right)^{1/2} \right]$

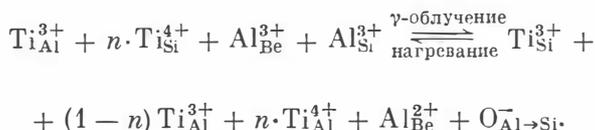
[Рэй, 1961, (22)], проведенная в предположении сильного тригонального поля ($P = -1$; $Q = \sqrt{3}$), дает $\nu = -2564 \text{ см}^{-1}$. При расчетах λ принята равной 120 см^{-1} . Для сравнения даны параметры спектров ЭПР и аналогичные оценки ν для октаэдрических комплексов Ti^{3+} в кордиерите и хризоберилле (см. таблицу). Полученные значения, очевидно, должны рассматриваться как верхний предел. Оценка ν в приближении слабого

тригонального поля с учетом примешивания в волновую функцию основного состояния вкладов от верхнего дублета приводит к следующим значениям ν для Ti^{3+} в берилле, кордиерите и хризоберилле: -1780 , -1280 и -740 cm^{-1} соответственно. Эти результаты качественно объясняют большую ширину линий ЭПР Ti^{3+} в кордиерите (~ 50 Гс) и хризоберилле ($70-100$ Гс). Заметим, что последние два значения получены в приближении усредненного аксиального поля ($1/2(g_x + g_y) = g_1$), поэтому для установления более точных значений ν необходим расчет в приближении ромбического поля. Используя формулы (20) из работы [Рэй, 1961] для Ti^{3+} в берилле была проведена оценка расстояний между основным и возбужденным уровнями в триплете для двух значений $\nu = -1780$ и -2564 cm^{-1} . Эти значения, $\delta_1(E_{1/2} - E_{1/2}) = 1848-2529$ cm^{-1} и $\delta_2(E_{3/2} - E_{1/2}) = 1709-2507$ cm^{-1} , попадающие в область собственных колебаний решетки, качественно объясняют предлагаемую схему расщепления и факт наблюдения спектра ЭПР Ti^{3+} при комнатной температуре.

В рамках метода кристаллического поля трудно объяснить появление изотропного сверхтонкого взаимодействия $y d^1$ ионов, поэтому для анализа констант СТС от $^{47,49} Ti^{3+}$ были использованы формулы, полученные в рамках метода молекулярных орбиталей для случая, когда энергетическое расстояние между основным (dz^2) и возбужденным (dxz, dyz) уровнями было сравнимо или больше спин-орбитального параметра λ $A = -K + 4/7\beta^2 P - 1/7(g_x - 20023)P$, $B = -K - 2/7\beta^2 P - 15/14 \times$
 $\times (g_x - 20023)P$. Здесь β^2 -доля времени, проводимого электроном на dz^2 -орбите металла; $P = g_e \beta_e g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle$; K —константа изотропного сверхтонкого взаимодействия, cm^{-1} . Величина изотропного контактного взаимо-

действия $\kappa = -\frac{3}{2} \left(\frac{h \cdot C \cdot a_0^3}{g_e \beta_e g_N \beta_N} \right) K$ для Ti^{3+} определяется поляризацией внутренних ns электронов неспаренным d^1 -электроном и равна -2 а. е. Значительное уменьшение этой величины для Ti^{3+} в берилле ($\kappa = -1,44$ а. е.) объясняется небольшим примешиванием $4s$ орбитальных вкладов ($\sim 2,3\%$) в волновую функцию основного состояния. Такая примесь ожидалась, так как dz^2 и $4s$ орбитали принадлежат одному и тому же неприводимому представлению A_1 и, следовательно, могут смешиваться.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что титан замещает в берилле Al^{3+} в состоянии Ti^{3+} . Стабилизация ионов Ti^{3+} в позиции Si^{4+} связана с образованием пар $Ti_{Si}^{3+} + Ti_{Al}^{4+}$ (Cr_{Al}^{4+}). Появление ионов Ti^{3+} в позиции Si^{4+} обусловлено, по-видимому, нестехиометричностью состава берилла. Действительно, во всех образцах, где обнаружен центр Ti_{Si}^{3+} , наблюдался избыток Al . Типичный состав из таких бериллов следующий: $BeO - 2,97$; $Al_2O_3 - 2,05$; $SiO_2 - 5,92$; $TiO_2 - 0,05$. Кроме того, центр Ti_{Si}^{3+} появляется в тех образцах, где часть ионов Be и Si замещена Al^{3+} . Последнее подтверждалось наблюдением после облучения центров Al_{Be}^{2+} и $O_{11}^- = O_{Al \rightarrow Si}^-$ (ион O^- , стабилизированный вблизи позиции Si^{4+} , занятой ионом Al^{3+} [Солицев, 1981]), т. е. облучение или отжиг кристалла приводят к перезарядке центров по схеме



ЛИТЕРАТУРА

- Бершов Л. В. ЭПР Ti^{3+} в бериллах // Журн. структур. химии. — 1969.— Т. 10.— С. 141—142.
- Мак-Гарви В. Р. Электронный парамагнитный резонанс комплексных соединений переходных металлов // Магнитный резонанс и его применение в химии.— М.: Мир, 1970.— С. 346.
- Родионов А. Я., Павлюченко В. С. Кристаллизация окрашенных разновидностей берилла в газотранспортных условиях // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980.— С. 62—70.
- Рэй Д. К. Теоретический анализ g -факторов Ti^{3+} в некоторых соединениях // Физика твердого тела.— 1961.— Т. 3, № 9.— С. 2525—2534.
- Солнцев В. П. Природа центров окраски и ЭПР в берилле и хризоберилле // Проблемы теоретической и генетической минералогии.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд.-ние, 1981.— С. 92—140.
- Солнцев В. П., Демина Т. В., Михайлов М. А. Изоморфизм некоторых ионов группы железа в соединениях со структурой берилла по данным ЭПР // Рентгенография и молекулярная спектроскопия минералов.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд.-ние, 1985.— С. 121—128.
- Солнцев В. П., Матросов В. Н., Цветков Е. Г. Центры окраски и ЭПР в хризоберилле с примесью ионов Mn и Ti // Журн. прикл. спектроскопии.— 1982.— Т. 37.— С. 839—843.
- Hawthorne F. C., Corhy F. The alkalimetal position in Ce—Li beryl // Can. Miner.— 1970.— V. 15, N 3.— P. 414—421.
- Macfarlane R. M. Perturbation methods in calculation of Zeeman interaction and magnetic dipole line strengths for d^3 trigonal — crystal spectra // Phys. Rev.— 1970.— V. 1, N 3.— P. 989—1004.
- Macfarlane R. M., Wong J. Y., Sturge M. D. Dynamic Jahn-Teller effect in octahedrally coordinated d^1 impurity systems // Phys. Rev.— 1968.— V. 166.— P. 250—258.

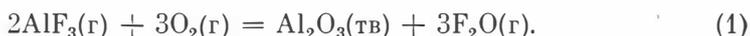
*А. Я. Родионов, Т. И. Коновалова, В. Г. Махов,
В. А. Симонов, Н. А. Тестова*

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КОРУНДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ОТКРЫТОЙ И ЗАКРЫТОЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

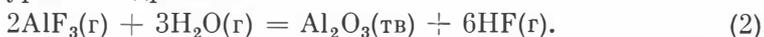
ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы корунда выращивают из газовой фазы в системах с галогенидами при введении пара $AlBr_3$ в кислород-водородное пламя [Jack, Stephanson, 1963], с помощью контролируемой реакции между хлоридом алюминия, водородом и двуокисью углерода [Schaffer, 1965], при гидролизе летучих фторидов алюминия на воздухе над раствор-расплавами $MnF_2—Al_2O_3$ [Franke et al., 1968], $PbF_2—Al_2O_3$ [Тимофеева, Восканян, 1963; Тимофеева, 1964; Butcher, White, 1965], над смесью кристаллического Al_2O_3 с KF , MgF_2 [Тимофеева, Ямзин, 1956], а также при реакциях паров фторида алюминия с парами воды [Штернберг, Кузнецов, 1964] и оксида бора [Lee, Wold, 1966]. В большинстве методов получают в основном вискерсы или пластинки корунда. За исключением методики П. Шаффера [Schaffer, 1965] кристаллизация осуществляется непосредственно на воздухе в присутствии кислорода и паров воды. Предполагается, что в системах с фторидами алюминий переносится в паровой фазе в виде фторида алюминия и совместных соединений с другими элементами (оксофториды, двойные фториды и т. д.).

В. А. Тимофеева [1964] считает, что кристаллизация корунда из паровой фазы возможна без участия паров воды по реакции



В. Франк с сотрудниками [Franke et al., 1968] провели эксперименты с сухим потоком воздуха в замкнутой системе и не получили кристаллизацию корунда по реакции (1). На этом основании ими сделано заключение о кристаллизации корунда на воздухе в системах с фторидами по реакции высокотемпературного гидролиза:



Открытым остается вопрос о механизме кристаллизации корунда из паровой фазы во фторсодержащих системах. Считается, что пластинчатые кристаллы корунда образуются из газовой фазы по механизму пар — кристалл [Тимофеева, 1964; Lee, Wold, 1966]. Однако, исходя из фактического материала, представленного в работах данных авторов, можно объяснить кристаллизацию корунда по механизму пар — жидкость — кристалл, предложенному Р. Вагнером и В. Эллисом [Wagner, Ellis, 1964, 1965].

Данные о кристаллизации корунда в закрытых системах методом химических транспортных реакций (ХТР) в литературе отсутствуют. А. В. Новоселовой с сотрудниками [Новоселова и др., 1966] методом ХТР с использованием добавок криолита Na_3AlF_6 в качестве источника фтора был получен перенос оксида алюминия из шихты через газовую фазу с кристаллизацией силлиманита Al_2SiO_5 в более «холодной» зоне ампул из кварцевого стекла. В предыдущих работах [Соболев, Новоселова, 1959; Новоселова, Бабин, 1961] эти исследователи показали, что для силикатных систем ($\text{BeO}-\text{SiO}_2$, $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ и др.) двойные фториды транспортируемого и щелочного элемента (Me_2BeF_4 , MeZnF_3) обеспечивают наиболее полный перенос соответствующего оксида (ZnO , BeO). Эти транспортирующие агенты были взяты нами для проведения экспериментов по кристаллизации корунда методом ХТР в закрытой системе.

Данная работа посвящена экспериментальным исследованиям кристаллизации корунда методом ХТР в закрытых и открытых фторсодержащих системах при контролируемых реакциях паров фторида алюминия с кислородом, парами воды и оксида бора. Для оценки возможности кристаллизации корунда из газовой фазы выполнен термодинамический анализ системы $\text{Al}-\text{O}-\text{F}-\text{Ag}$ для температуры $1000-1500^\circ\text{C}$ и общего давления 1 атм.

На основании изучения микроморфологии пластинчатых кристаллов корунда и исследования поведения включений при нагревании кристаллов в термокамере до температуры 1300°C сформированы представления о механизме кристаллизации выращенных кристаллов.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КОРУНДА МЕТОДОМ ХТР В ЗАКРЫТОЙ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЕ

Методика проведения экспериментов. Для экспериментов использовались толстостенные ампулы из кварцевого стекла и металлические контейнеры из жаропрочных сплавов. Применялись ампулы внешним диаметром 20—30 мм и длиной 100—120 мм. Ампулы с шихтой запаивались

Результаты экспериментов по кристаллизации корунда в закрытых фторсодержащих системах

№ опыта	Исходные реагенты в шихте	Р в контейнере при $T_{комн}$, мм рт. ст.	«Горячая» зона	«Холодная» зона	Продукты кристаллизации в «холодной» зоне
			Т, °С		
А м п у л а					
1	$Al_2O_3 + SiO_2^* + Na_3AlF_6$	10^{-2}	1200	1150	Топаз, стекло
2	$Al_2O_3 + SiO_2^* + Li_2BeF_4$	10^{-2}	1200	1150	Фенакит
3	$Al_2O_3 + SiO_2^* + AlF_3$	10^{-2}	1150	1100	Топаз
4	$Al_2O_3 + SiO_2^* + Na_3AlF_6$	10^{-2}	1500	1100	Топаз, стекло
5	$Al_2O_3 + SiO_2^* + Na_3AlF_6$	10^{-2}	1100	1050	» »
6	$Al_2O_3 + SiO_2^* + AlF_3$	10^{-2}	1050	1000	» »
7	$Al_2O_3 + SiO_2^* + Na_3AlF_6$	10^{-2}	1050	1000	» »
8	$Al_2O_3 + SiO_2^* + Na_3AlF_6$	760	1100	1050	» »
9	$Al_2O_3 + SiO_2^* + AlF_3$	760	1100	1050	Топаз
10	$AlF_3 + SiO_2$	760	1100	1050	»
11	$Na_3AlF_6 + SiO_2^*$	760	1100	1050	»

Металлический контейнер

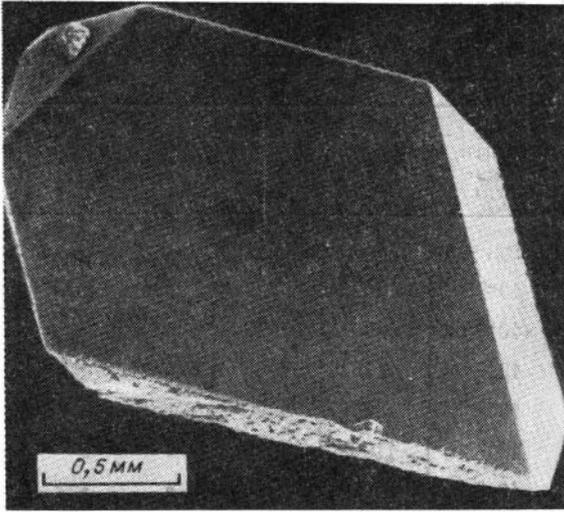
12	$Al_2O_3 + Na_3AlF_6$	760	1150	1050	Корунд, хлоит, криолит
13	$Al_2O_3 + AlF_3$	760	1150	1050	То же
14	$Al_2O_3 + Na_3AlF_6(80\%)$	760	1150	1050	»
15	$Al_2O_3 + Na_3Al_2F_6$	760	1100	1000	»

Примечание. Звездочкой помечены реакции, в которых участвует оксид кремния из стенок ампулы.

при атмосферном или остаточном давлении 10^{-2} — 10^{-1} мм рт. ст. Металлические контейнеры из жаропрочных сплавов диаметром 40 мм, длиной 120 мм герметизировались привариванием крышек электросваркой без откачки в атмосфере аргона или с помощью ножевого уплотнения через никелевую прокладку. В качестве шихты применялись реактив Al_2O_3 и электрокорунд фракции 0,5—1 мм, криолит Na_3AlF_6 , фторбериллат лития Li_2BeF_4 и пересублимированный фторид алюминия AlF_3 . Использовалась навеска Al_2O_3 массой 5 г. Количество фторидов в шихте составляло 5 и 80 мас. % от всей навески.

Загруженные герметизированные ампулы и контейнеры помещались вертикально в шахтную печь сопротивления с регулируемым распределением температуры по высоте в рабочем объеме печи. Температурные условия поддерживались с помощью системы ВРТ-2. Длительность экспериментов составляла 1—5 сут.

Результаты экспериментов. Результаты экспериментов, направленных на изучение условий кристаллизации корунда из газовой фазы, приведены в табл. 1. Первые пять опытов повторяют эксперименты



Р и с. 1. Спонтанный кристалл корунда, выращенный методом ХТР в закрытой системе.

А. В. Новоселовой [Новоселова и др., 1966] при температуре «горячей» зоны на 50—100°С ниже и без добавок оксидов цинка, бериллия, кремния. Два следующих опыта проведены при более высоком перепаде температуры (100°С). Остальные восемь опытов выполнены в ампулах из кварцевого стекла в металлических

контейнерах, герметизированных при атмосферном давлении.

Результаты экспериментов, проведенных в ампулах из кварцевого стекла с добавками криолита и фторида алюминия, показали, что при температуре «горячей» зоны 1100—1200°С происходит извлечение кремния и кислорода из стенок ампулы в газовую фазу с кристаллизацией игольчатых кристаллов фтортопаза $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$ в более «холодной» части ампулы. В системах с добавками криолита, в шихте и горловине ампулы после окончания опытов присутствует фторидно-силикатное стекло в виде сплошной корки, вкраплений в объеме шихты и сферолитов величиной 1—2 мм. По данным рентгеновского микроанализа, стекло содержит 50—80 мас. % SiO_2 , 20—40 — Al_2O_3 , 0,2—1 — Na_2O , 1—5 мас. % F.

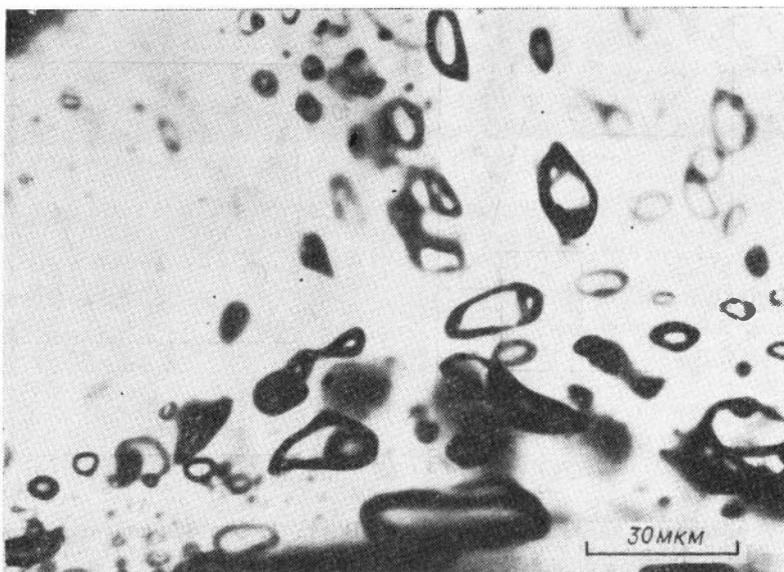
В отличие от опытов с криолитом (№ 7), в системе с добавкой фторида алюминия (№ 6) кристаллизация топаза прекращается при температуре «горячей» зоны 1050—1100°С.

Кристаллизация топаза в системах с криолитом и фторидом алюминия происходит и без добавок оксида алюминия в шихту (№ 10, 11).

В экспериментах, выполненных в металлических контейнерах с добавками 5 и 80 мас.% криолита, на крышках контейнеров получены спонтанные кристаллы корунда ромбоэдрического габитуса (рис. 1). Зерна электрокорунда в шихте образуют хромсодержащим газотранспортным корундом.

На крышке контейнера после окончания опытов присутствуют сферолиты и крупные натежные образования (до 5 мм). Форма натеков свидетельствует об их образовании при затвердевании расплава. Показано, что натеки представляют смесь криолита, хиолита и в ряде случаев еще какой-то неидентифицированной фазы. В опыте № 14 спонтанные кристаллы корунда образовались на крышке контейнера над раствор-расплавом Al_2O_3 — Na_3AlF_6 . В опыте с фторидом алюминия (№ 13) на зернах электрокорунда в шихте отмечаются фигуры растворения.

Микроморфология граней и включения в кристаллах корунда. Ромбоэдрические спонтанные кристаллы корунда величиной до 3 мм растут, прикрепляясь одной из блоковых граней к крышке контейнера. Кристаллы уплощены по грани (0001). Микроморфология кристаллов корунда ис-

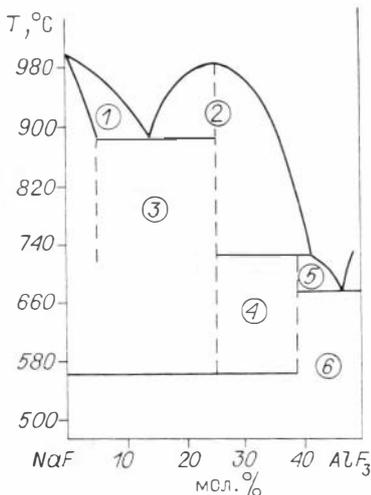


Р и с. 2. Твердогазовые включения в кристаллах корунда, выращенных методом ХТР в закрытой системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_3\text{AlF}_6$.

следовалась методом фазового контраста на микроскопе Nu-2E фирмы «Карл Цейс». Для увеличения отражательной способности граней корунда на них в вакууме наносился слой серебра толщиной 200—300 Å. Наблюдение граней (0001) на отражение при увеличениях до 500 крат показало отсутствие на них образований слоистой структуры. Грани (0001) представляют безликую поверхность с небольшими бугорками неправильной формы. Боковые грани кристаллов корунда не изучались.

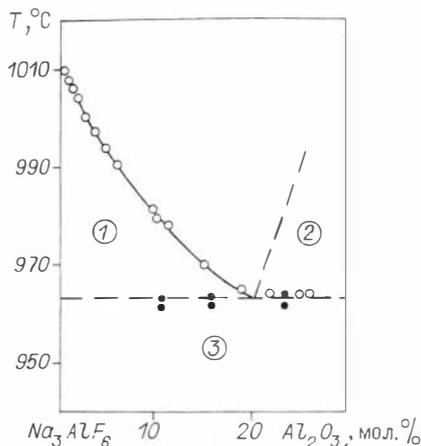
Исследование включений в синтезированных кристаллах корунда проводилось под микроскопом в проходящем свете и нагреванием кристаллов в термокамере при непрерывном наблюдении за включениями. Кристаллы нагревались до температуры 1200—1250°C. Включения в корунде двухфазовые: твердая фаза и газ. Содержание твердой фазы во включениях даже в пределах одного кристалла изменяется от 10—20 до 70—80 об. %. Твердая фаза не ограничена, имеет округлые границы (рис. 2). Плавление твердых фаз во включении начинается при 750—800°C. Гомогенизация включений в расплав или газ происходит при 1150—1200°C.

Обсуждение результатов экспериментов. В экспериментах, выполненных в ампулах из кварцевого стекла с добавками криолита и фторида алюминия, получены спонтанные кристаллы фтортопаза в «холодной» зоне ампул. Отсутствие кристаллов корунда свидетельствует о том, что в присутствии летучих соединений кремния и алюминия определяющей является реакция образования фтортопаза. Кристаллизация силлиманита Al_2SiO_5 в подобных опытах Новоселовой с сотрудниками [Новоселова и др., 1966] связана, по-видимому, с более высокой температурой в их экспериментах. Более высокая температура определяет иные концентрационные соотношения активностей кремния, алюминия, фтора и кислоро-



Р и с. 3. Фазовая диаграмма системы NaF—AlF₃ [Минералы..., 1974].

Цифры в кружках: 1 — NaF + Ж; 2 — 3NaF·AlF₃; 3 — NaF + 3NaF·AlF₃; 4 — 3NaF·AlF₃ + 5NaF·3AlF₃; 5 — 5NaF·3AlF₃ + Ж; 6 — 5NaF·3AlF₃ + AlF₃.



Р и с. 4. Фазовая диаграмма состояния системы Na₃AlF₆—Al₂O₃ по данным Перри и Фостера [Perry, Foster, 1960].

Цифры в кружках: 1 — расплав + Na₃AlF₆; 2 — расплав + Al₂O₃; 3 — Na₃AlF₆ + Al₂O₃.

да в газовой фазе зоны роста. Возможность регулирования активностей данных элементов в газовой фазе за счет температуры зоны роста, перепада температуры, поверхности оксидов в шихте экспериментально показана для системы BeO—Al₂O₃—SiO₂—фторид [Родионов, 1980; Родионов, Махов, 1981]. В этих работах получен практически монофазный переход топаза к муллиту (но не к силлиманиту). Образование фторидно-силикатного стекла при проведении опытов с добавками криолита в ампулах из кварцевого стекла может быть связано, как и в экспериментах по кристаллизации берилла методом ХТР в металлических контейнерах, с взаимодействием расплава фторидов с компонентами шихты (для «горячей» зоны) и конденсацией летучих соединений кремния, алюминия, бериллия с фтором, кислородом в зоне кристаллизации при охлаждении системы [Родионов, 1985; Родионов и др., 1987].

Часть фазовой диаграммы состояния системы NaF—AlF₃ приведена на рис. 3. Из диаграммы следует, что фторид натрия, криолит, хиолит и смеси данных соединений в любых соотношениях при температуре выше 980°C находятся в расплавленном состоянии. Смесь хиолита с криолитом, из которой состоит конденсат, в виде закристаллизованного расплава на крышке контейнера, согласно диаграмме, может находиться в виде расплава при минимальной температуре 700°C.

Согласно данным В. Франка и Л. Фостера [Frank, Foster, 1960], расплав криолита диссоциирует по реакции



Это уравнение дает наилучшее согласие с экспериментальными данными изучения свойств расплавленного криолита. Общее давление и молекулярный состав паровой фазы над различными составами в системе NaF—AlF₃ сильно отличается. Кроме состава конденсированной фазы молеку-

лярный состав паровой фазы зависит от температуры [Шольц, Сидоров, 1972]. В общем случае паровая фаза в данной системе состоит из молекул $(\text{NaF})_r$, $(\text{Na}_2\text{F}_2)_r$, $(\text{AlF}_3)_r$, $(\text{Al}_2\text{F}_6)_r$, $(\text{NaAlF}_4)_r$, $(\text{NaAlF}_4)_{2(r)}$ [Шольц, Сидоров, 1972; Сидоров, Колосов, 1968; Сидоров и др., 1968]. Расплав состава NaAlF_4 испаряется конгруэнтно с преобладанием в паровой фазе прочных молекул $(\text{NaAlF}_4)_r$. Энтальпия диссоциации данной молекулы в паровой фазе по реакции



имеет значение 87,5 ккал/моль [Сидоров, Колосов, 1968].

Следовательно, в закрытой системе в изотермических условиях над расплавом криолита, согласно уравнениям (3) и (4), газовая фаза насыщена различными молекулярными формами фторидов. В зависимости от температуры расплава криолита, перепада температуры в паровой фазе более холодных участков контейнера возникает пересыщение с конденсацией AlF_3 и NaF в различных соотношениях. Таким путем может образовываться жидкая фаза различного состава в градиентных условиях над расплавом криолита.

Часть фазовой диаграммы состояния $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$, по данным А. Перри и Дж. Фостера [Perry, Foster, 1960], приведена на рис. 4. Благодаря высокой растворимости Al_2O_3 в расплаве криолита эту систему использовали для выращивания кристаллов корунда раствор-расплавным методом, в том числе и на затравку [Arlett et al., 1967; Klieber, Fehling, 1965; Watanabe, Sumiyoshi, 1974]. К. Ватанабе при температуре расплава 1000—1120°C в градиентных условиях проводил рост на затравках корунда, расположенных в верхней более холодной части расплава.

Согласно фазовой диаграмме системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$, при содержании 80 мол. % Na_3AlF_6 и температуре выше 1000°C, в шихте имеем гомогенный расплав с полностью растворенным Al_2O_3 . При небольших добавках Na_3AlF_6 и температуре 1050—1200°C в шихте присутствует гетерогенная система расплав — Al_2O_3 . Содержание Al_2O_3 в расплаве криолита при этих температурах заведомо выше 20—25 мол. %.

Исходный криолит достаточно равномерно распределен в объеме шихты Al_2O_3 . Поэтому можно предположить, что и расплав криолита распределен равномерно в объеме шихты, возможно в виде пленки на зернах корунда, поскольку после окончания опытов в донной части контейнеров накопления фторидов не происходит.

Состав паровой фазы над расплавом $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ неизвестен. Однако можно предположить, что перевод алюминия и кислорода из исходного оксида алюминия в газовую фазу с последующей кристаллизацией корунда в более холодной части контейнера происходит в несколько этапов: насыщение расплава криолита оксидом алюминия при температуре 1050—1200°C; испарение части расплава криолита в шихте с образованием некоторого количества расплава фторидов в холодной зоне; перевод некоторого количества Al_2O_3 из расплава в газовую фазу в виде летучих соединений алюминия с кислородом, фтором, натрием (комплексные алюмофториды, оксофториды и т. д.); транспортная реакция переноса летучих соединений алюминия в газовой фазе из шихты в зону кристаллизации по диффузионному или конвективному механизму; гетерогенная реакция кристаллизации оксида алюминия в «холодной» зоне по механизму пар — кристалл (в отсутствии расплава фторидов) или по механизму

пар — жидкость — кристалл с участием конденсированного расплава фторидов.

При таком подходе основное различие между системами с AlF_3 и Na_3AlF_6 состоит в неодинаковой способности этих соединений переводить оксид алюминия из кристаллического состояния в газовую фазу при температуре 1050—1200°C.

Фторид алюминия при нагревании испаряется без плавления. При температуре 1025—1230°C давление насыщенных паров фторида алюминия составляет 10—400 мм рт. ст. [Несмеянов, 1961].

Паровая фаза над AlF_3 при этих температурах на 90—95% состоит из молекул (AlF_3) [Ерохин и др., 1967; Krause, Douglas, 1968]. Согласно данным Б. В. Некрасова [1973], при температуре выше 1000°C возможна реакция



Поскольку зерна корунда в шихте имеют слабые признаки растворения и спонтанные кристаллы корунда в «холодной» зоне контейнера отсутствуют, можно сделать вывод, что лимитирующей стадией этой реакции при температуре до 1200°C является образование газообразного оксофторида алюминия.

По-видимому, при замене AlF_3 на расплав Na_3AlF_6 лимитирующей стадией становится растворение корунда в расплаве, а не отделение летучих соединений алюминия в газовую фазу из расплава. Возможно, что растворение Al_2O_3 в расплаве криолита (этап 1) и отделение летучих соединений алюминия в газовую фазу (этап 3) по реакции



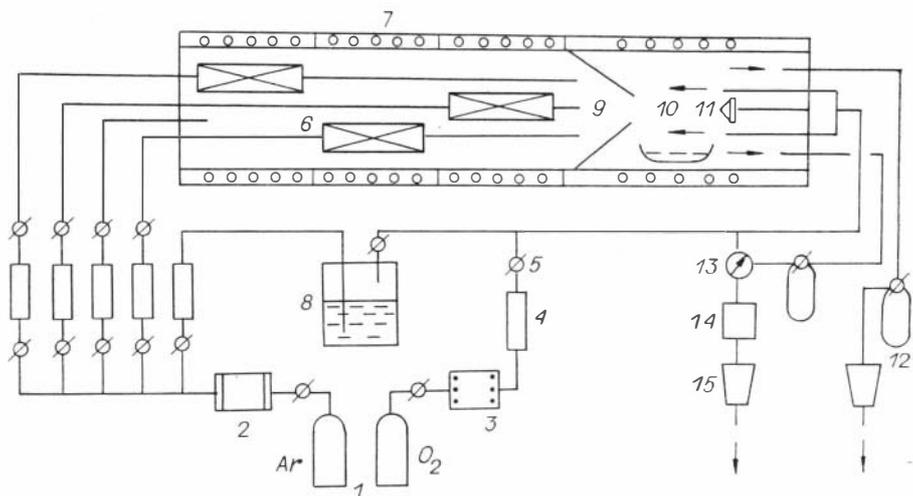
происходит одновременно, а не последовательно.

В этом случае каталитическая роль расплава фторидов в «холодной» зоне может быть связана с облегчением распада оксофторидов алюминия на поверхности расплава с последующим его насыщением оксидом алюминия до равновесных концентраций. Дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 в расплаве фторидов приводит к пересыщению расплава и зарождению корунда в местах контакта жидкой фазы с крышкой контейнера.

Таким образом, отсутствие слоев роста, наличие расплавных включений может быть обусловлено нормальным механизмом роста поверхности кристаллов корунда, покрытой пленкой расплава фторидов. Система Al_2O_3 — Na_3AlF_6 относится к системам с простой эвтектикой, для которых экспериментально показана возможность кристаллизации из газовой фазы по механизму пар — жидкость — кристалл [Гиваргизов, 1977; Кузнецов, 1975].

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КОРУНДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ОТКРЫТОЙ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЕ

Методика проведения экспериментов. Принципиальная схема проточной ростовой установки (ПРУ-1) приведена на рис. 5. Установка состоит из электропечи с четырьмя независимыми нагревателями сопротивления, трубчатого реактора из жаропрочного сплава с водоохлаждаемыми затворами, системы устройств очистки, управления расходом исходных га-



Р и с. 5. Принципиальная схема проточной ростовой установки (ПРУ-1).

1 — баллоны с газами (O_2 и Ar); 2 — блок очистки газа; 3 — колонка для очистки газа; 4 — регулятор потока газа; 5 — запорный вентиль; 6 — металлический источник с AlF_3 ; 7 — трубчатый нагреватель сопротивления; 8 — термостатированный барботер с водой; 9 — воронкообразный смеситель газов; 10 — зона кристаллизации; 11 — затравка корунда на затравкодержателе; 12 — ловушка с нейтрализующими растворами и жидким азотом; 13 — манометр; 14 — вакуумный насос; 15 — фильтры.

зов (Ar, O_2), нейтрализации образовавшихся газообразных фторидов, а также приборов, обеспечивающих задание и регистрацию температуры в процессе кристаллизации.

Принцип работы установки заключается в следующем. В герметизированном реакторе, разогретом независимыми нагревателями (7) до необходимой температуры, находятся источники (6) с летучими соединениями алюминия, кремния, хрома и т. д. Насыщенные пары данных соединений и газы, находящиеся вне реактора (O_2 , пары H_2O), подаются с помощью контролируемых потоков газа-носителя (Ar) или самостоятельно (O_2) в зону реакции (10), где и происходят сложные химические реакции с осаждением кристаллического вещества на подложку (11) или в виде спонтанных кристаллов. Газообразные продукты реакций выводятся из реактора по отводящим капиллярам самотоком или принудительно с помощью вакуумного насоса (14), нейтрализуются в ловушках с растворами и жидким азотом (12), проходят через фильтры (15) и затем в общую вентиляционную систему. Поток аргона насыщается парами воды, барботируя через воду, термостатированную при различной температуре (8). Процесс продолжается до израсходования летучих соединений в источниках внутри реактора.

Реактор установки состоит из корпуса, водоохлаждаемых затворов, уплотняемых с помощью медных колец, источников с завинчивающимися пробками, затравкодержателя, вкладышей из металла, кварцевого стекла, керамики Al_2O_3 . Внутренний диаметр реактора 40 мм, длина — 130 см. Кислород и аргон (газ-носитель) очищаются от воды и от воды с кислородом соответственно проходя через блок очистки газа (2) и очистительную колонку (3). Регулировка расхода и стабилизация потока газов осуществляется с помощью регуляторов потока газов (4). Контроль температуры

Результаты экспериментов по изучению условий кристаллизации корунда из газовой фазы в открытой системе

№ опыта	Т, источник с AlF_3 , °C	Скорость переноса AlF_3 , г/ч	Расход O_2 и Ar с H_2O , л/ч	Длительность процесса, ч	Материал вкладыша	Т зоны роста, °C	Зона роста	
							Поведение затравки Al_2O_3	Синтезированные фазы
AlF_3-O_2-Ar								
1	1100	0,2	0,5	24	Кварцевое стекло	1150	Растворение	Нет
2	1100	0,1	1,0	15	Керамика Al_2O_3	1200	»	»
3	1100	0,5	2,0	20	Металл	1200	»	»
AlF_3-H_2O-Ar								
4	1100	0,2	0,5	36	Кварцевое стекло	1150	Рост затравки	Отдельные кристаллы Al_2O_3 до 3 мм, а друзы — до 5 мм
5	1100	0,4	1,0	24	Керамика Al_2O_3	1200	»	
6	1150	0,5	2,0	12	Металл	1200	»	
$AlF_3-B_2O_3-Ar$								
7	1150	0,5	Не опр.	12	Кварцевое стекло	1150	Растворение затравки	Одиночные кристаллы Al_2O_3 до 15 мм, фаза $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ Стекло, друзы муллита (в системе с SiO_2)
8	1100	0,1	»	24	Керамика Al_2O_3	1200	То же	
9	1100	0,2	»	36	То же	1200	»	
10	1100	0,4	»	12	Металл	1200	»	

в процессе кристаллизации проводится Pt—Pt/Ro термопарами, заведенными внутрь реактора.

Фторид алюминия, просушенный на воздухе при 1000°C, и оксид бора, переплавленный при 500°C, хранились в эксикаторе. Навеска AlF_3 во всех опытах составляла 10 г. Фторид алюминия помещался в лодочку из никеля, лодочка же в источник, который герметизировался с помощью пробок с ножевым затвором. Все сочленения металлических систем (капилляры, источники и т. д.) осуществлялись с помощью специальных переходников из жаропрочных сплавов.

Скорость переноса фторида алюминия определялась путем деления массы фторида алюминия, вынесенного из источника, на продолжительность эксперимента (г/ч).

Навеска оксида бора (5—10 г) загружалась в платиновые, корундовые, кварцевые тигли высотой 3 см или плоские лодочки из этих же материалов. Применяли вкладыши в виде открытых трубок длиной 20—30 см, помещаемых в зону кристаллизации. Открытые источники с оксидом бора размещали во вкладышах под затравкодержателями. Для подводки паров воды в зону роста применяли трубки из керамики Al_2O_3 с внутренним диаметром 4 мм. В качестве затравок использовали неориентированные пластинки из лейкосапфира, выращенного методом Чохральского.

Результаты экспериментов. Исходные условия и результаты экспериментов по кристаллизации корунда из газовой фазы при взаимодействии

Основные термодинамические характеристики веществ, учитывающихся при термодинамическом анализе системы $AlF_3 - O_2 - Ar$

Соединение	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , кал/моль·град	a	b	c	d	e
Al_2O_3 (Тв)	-400,5	12,7	27,43	3,06	0	847000	0
O_2 (Г)	0	49,0045	0,6570	0	851,52	59408,9	0
F_2 (Г)	0	48,4428	9,6083	0	935,875	99922,2	0
FO (Г)	26,0516	51,665	15,29	0	1611,36	40855,1	0
F_2O (Г)	5,8556	59,128	9,332	0	533,016	20461,9	0
AlF (Г)	-63,453	51,398	14,68	0,150	1136,80	0	0
AlF_2 (Г)	-160,561	63,2908	21,34	0,3639	1910,08	0	0
AlF_3 (Г)	-289,191	66,099	22,13	2,1712	0	210885,8	0
Al_2F_6 (Г)	-627,6635	92,5865	48,02	1,3196	4684,05	0	0
AlOF (Г)	-138,7868	57,0865	15,64	0,0854	1334,60	0	0
AlO (Г)	16,016	52,169	7,406	1,65837	0	43392,21	0
AlO_2 (Г)	-19,4213	61,5817	14,52	0,00506	1168,50	0	0
Al_2O (Г)	-34,451	61,4115	15,56	0,128	983,38	0	0
Al_2O_3 (Г)	-131,5504	74,9395	28,411	0,7950	2782,52	0	0

$$c_p = a + bT + cT^{-1} + dT^{-2} + eT^2.$$

Примечание. Для всех соединений, кроме Al_2O_3 (Тв), приведена аппроксимация $c_p = f(T)$ по точечным значениям c_p (кал/град·моль), приведенным в справочнике [Термодинамические свойства..., 1978].

паров фторида алюминия с кислородом, парами воды и оксида бора приведены в табл. 2.

Система $AlF_3 - O_2 - Ar$. С целью определения возможности осаждения корунда на подложку при температуре 1000—1500°C, давлении 1 атм и заданном интервале отношений входных концентраций исходных веществ проведено термодинамическое моделирование фазообразования в системе $Al - O - F - Ar$ для следующей экспериментальной схемы.

В реактор с потоком аргона в газообразном состоянии поступают фторид алюминия и кислород. Осаждение корунда происходит в зоне роста на подложку из корунда. Степень разбавления кислорода аргоном задана в пределах $0,16 \cdot 10^{-5} - 0,625$, а отношение входной концентрации газообразного AlF_3 к O_2 составляет $0,125 \div 8$.

Термодинамический анализ выполнен для квазиравновесной модели процесса кристаллизации. Газовую фазу полагали идеальной.

В системе $Al - O - F - Ar$ в выбранном интервале условий помимо кристаллического корунда возможна сублимация из пара фторида алюминия.

Предварительные расчеты показали, что в равновесии с осаждаемым корундом может находиться газовая смесь состава AlF_2 , AlF , Al_2F_6 , $AlOF$, FO , F_2O , Al_2O_3 (Г), AlO_2 , AlO , Al_2O , F_2 , O_2 , AlF_3 , Ar . Ниже приведены рассчитанные равновесные парциальные давления компонентов га-

Зависимость констант равновесия химических реакций в системе $\text{AlF}_3\text{O}_2 - \text{Ag}$ от температуры, °C

Реакция	a	b	c	d	$e \cdot 10^{-4}$	g
$2\text{AlF}_3 = 2\text{AlF}_2 + \text{F}_2$	15,284	-55786	6491,6	-1,8461	0,46743	-349,74
$2\text{AlOF} = 2\text{AlF} + \text{O}_2$	12,744	-32455	28 300	-1,4556	0,20755	12,700
$\text{Al}_2\text{F}_6 = 2\text{AlF}_3$	17,053	-10222	0,0	-2,6815	0,64657	-435,73
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3 = 3\text{AlOF}$	22,708	-63964	92 551	-0,92146	-3,2260	1053,6
$2\text{FO} = \text{F}_2 + \text{O}_2$	-1,8923	10639	12 955	-0,09357	0,0	3296,5
$2\text{F}_2\text{O} = 2\text{F}_2 + \text{O}_2$	8,5119	2083,6	32 355	-0,76422	0,0	78,323
$\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O} + \text{O}_2$	12,655	-21478	28 300	-1,5596	-0,72872	-62,307
$2\text{AlO}_2 = 2\text{AlO} + \text{O}_2$	13,886	-15326	37 783	-2,2644	3,4500	-332,96
$2\text{AlOF} = 2\text{AlO} + \text{F}_2$	19,724	-65400	15 974	-3,4354	3,6477	-914,66
$4\text{AlO} = 2\text{Al}_2\text{O} + \text{O}_2$	-26,657	25926	9334,6	5,6621	-7,2021	1832,7
$\text{AlF}_3 = \text{AlF} + \text{F}_2$	11,279	-48963	6491,6	-1,1876	0,40814	-276,25

$$\lg K_p^{\text{атм}} = a + bT + cT^2 + d \lg T + eT + g T/T.$$

зовой фазы в системе $\text{AlF}_3 - \text{O}_2 - \text{Ag}$ при $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм, атм:

$\text{AlF}_2 - 10^{-12}$	$\text{AlOF} - 10^{-10}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 10^{-32}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 10^{-38}$
$\text{AlF} - 10^{-17}$	$\text{FO} - 10^{-14}$	$\text{AlO}_2 - 10^{-22}$	$\text{F}_2 - 10^{-17}$
$\text{Al}_2\text{F}_6 - 10^{-7}$	$\text{F}_2\text{O} - 10^{-23}$	$\text{AlO} - 10^{-23}$	$\text{O}_2 - 10^{-3}$
			$\text{Al}_2\text{F} - 10^{-3}$

Для расчета необходимы следующие термодинамические характеристики: $\Delta_f H_{298}^0$ — стандартная энтальпия образования соединения, S_{298}^0 — абсолютная энтропия, $C_p = f(T)$ — зависимость теплоемкости соединений от температуры — взаимосогласованы. Значения этих величин приведены в табл. 3.

Математическая модель системы представлена уравнениями двух типов: уравнениями закона действующих масс и уравнениями материального баланса. Выбор уравнений материального баланса продиктован удобством дальнейшего их использования при анализе закономерностей процесса. В качестве одного из параметров в уравнении материального баланса было выбрано общее давление в системе (для проточной системы оно постоянно), а в качестве остальных взяты соотношения входных давлений исходных компонентов (Q).

Таким образом, для расчета состава газовой фазы, равновесной с корундом, решалась система уравнений $K_j = \prod_{i=1}^g P_i^{\alpha_{ij}}$ (табл. 4), $Q_I = P_{\text{AlF}_3}^{\text{BX}} / P_{\text{O}_2}^{\text{BX}}$, $Q_{II} = P_{\text{O}_2}^{\text{BX}} / P_{\text{Ag}}$, $\sum P_i = P_{\text{общ}} = 1$ атм, где P_i — входное давление i -го компонента, K_j — константа равновесия j -й реакции, α_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го компонента в j -й реакции, g — число неизвестных в системе.

Решение данной системы проводилось на ЭВМ ЕС-1033 по программе, составленной на языке ФОРТРАН, разработанной в ИНХ СО АН СССР.

Результаты расчета представлены в виде графиков в координатах $Q_{II} = P_{\text{AlF}_3}^{\text{BX}} / P_{\text{Ag}}^{\text{BX}} - \lg(Y_I = n_{\text{Al}}/n_{\text{Ag}})$. Линии, изображенные на рис. 6,

соответствуют фиксированным значениям $Q_I = P_{\text{AlF}_3}^{\text{вх}}/P_{\text{O}_2}^{\text{вх}}$. Результаты представлены для постоянных значений температуры и общего давления.

Функция Y представляет собой относительную растворимость осаждаемого элемента. По характеру ее изменения можно судить о направлении процесса. Так, положительный наклон линий, изображенных на рис. 6, свидетельствует о том, что с увеличением параметра Q_{II} (степень разбавления кислорода аргоном) растворимость алюминия в газовой фазе возрастает, т. е. происходит травление затравки корунда.

Таким образом, в системе Al—O—F—Ar в выбранном интервале условий (температура 1000—1500°C, $Q_I = P_{\text{AlF}_3}^{\text{вх}}/P_{\text{O}_2}^{\text{вх}} = 0,125 \div 8$; $Q_{II} = P_{\text{O}_2}^{\text{вх}}/P_{\text{Ar}} = 0,16 \cdot 10^{-3} - 0,625$) осаждение корунда термодинамически невозможно.

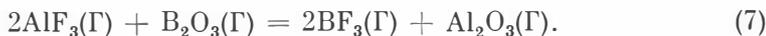
Результаты экспериментов, проведенных в системе $\text{AlF}_3\text{—O}_2\text{—Ar}$, показали, что при температуре зоны кристаллизации 1150—1200°C при использованных соотношениях фторида алюминия, кислорода, аргона затравочные кристаллы корунда растворяются, а спонтанные кристаллы не образуются.

Эти результаты подтверждают данные термодинамического анализа системы Al—O—F—Ar.

Система $\text{AlF}_3\text{—H}_2\text{O—Ar}$. Результаты экспериментов, приведенные в табл. 2, показали, что в проточной системе $\text{AlF}_3\text{—H}_2\text{O—Ar}$ пары воды (10—20 мм рт. ст. в наших экспериментах) эффективно взаимодействуют с газообразным фторидом алюминия с кристаллизацией корунда на затравке и в виде спонтанных кристаллов.

В опытах продолжительностью 36 ч прирост корунда на затравку составил около 1 мм, что вполне согласуется с данными Кузнецова и Штернберга [Штернберг, Кузнецов, 1964]. Спонтанные кристаллы корунда уплощенного габитуса величиной до 1 мм и друзы величиной до 5 мм (рис. 7) образуются на внутренних стенках вкладышей. Полученные данные подтверждают вывод В. Франка [Franke et al., 1969] о каталитическом действии паров воды на реакцию кристаллизации корунда на воздухе.

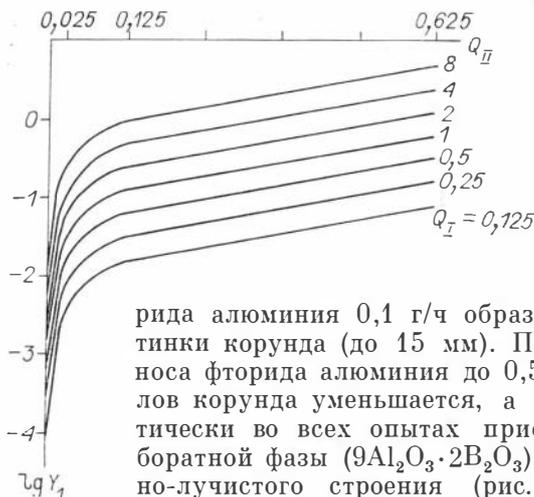
Система $\text{AlF}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ar}$. Х. Ли и А. Уолд [Lee, Wold, 1966] вырастили пластинчатые кристаллы корунда величиной до 1 см, активированные ионами хрома и железа в полугерметичных пробирках из корунда при температуре 1150—1200°C за счет взаимодействия паров AlF_3 и B_2O_3 . Расплав оксида бора в платиновом тигле находился над твердым AlF_3 . Эти исследователи сделали предположение, что в паровой фазе идет реакция образования корунда



Кристаллы корунда образуются при температуре выше 1150°C. Ниже этой температуры на кромке тигля с оксидом бора образуется корочка мелкокристаллического бората алюминия ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$).

Результаты наших экспериментов, выполненных в проточной системе, даны в табл. 2. Эксперименты проведены при температуре зоны кристаллизации 1150—1200°C, скорости подачи паров фторида алюминия 0,1—0,5 г/ч, расходе кислорода 0,5—2,0 л/ч.

Во всех опытах затравки лейкосапфира обрастают спонтанными кристаллами лейкосапфира или хромсодержащего корунда (0,1—0,6 мас. % Cr_2O_3). Источником хрома являются капилляры из нержавеющей стали,



Р и с. 6. Растворимость алюминия в газовой фазе при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм.

$$Q_I = P_{\text{Al}_2\text{F}_3}^{\text{вх}} / P_{\text{O}_2}^{\text{вх}}; \quad Q_{II} = P_{\text{O}_2}^{\text{вх}} / P_{\text{Al}}^*$$

по которым пары фторида алюминия подаются в зону кристаллизации. При расходе фторида

алюминия 0,1 г/ч образуются наиболее крупные пластинки корунда (до 15 мм). При увеличении скорости переноса фторида алюминия до 0,5 г/ч размер отдельных кристаллов корунда уменьшается, а количество — возрастает. Практически во всех опытах присутствуют бесцветные кристаллы боратной фазы ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$); они образуют друзы радиально-лучистого строения (рис. 8). Участки кристаллизации корунда и фазы $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ пространственно разобщены.

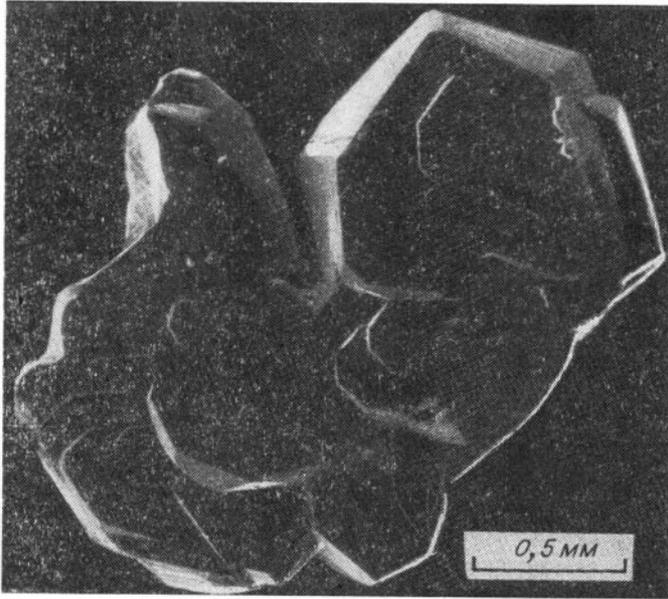
В опытах с вкладышами из кварцевого стекла на нижних внутренних стенках вкладышей растут удлиненные кристаллы хромсодержащего муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ величиной до 5 мм. На внутренних стенках вкладышей, кристаллах корунда и боратной фазы после окончания опытов обнаружено стекло в виде сферолитов или сплошных натеков (рис. 9).

Конденсат белой мелкокристаллической фазы, образующейся на стенках реактора на выходе, после разгерметизации реактора гидролизуются на воздухе.

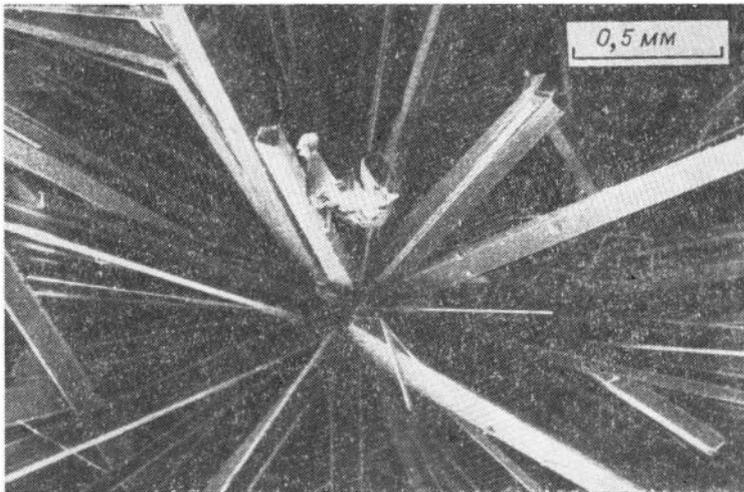
Микроморфология граней кристаллов корунда, выращенных в системе $\text{AlF}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}$. По морфологическим признакам и характеру микроморфологии граней можно выделить три типа кристаллов корунда, выращенных в системе с B_2O_3 .

Тонкие ромбовидные пластинки корунда первых двух типов растут в направлении большей диагонали, прикрепляясь к стенкам вкладышей острым углом ромба (рис. 10). Соотношение толщины и ширины кристалла свидетельствует о практически одномерном росте в плоскости (0001). Средние размеры кристаллов корунда первого типа составляют 6—8 мм при толщине 0,05—0,01 мм и меньше. Получены отдельные пластинки корунда длиной до 15 мм. Пластинки настолько тонкие, что легко изгибаются и сгибаются в трубки. Характерной особенностью кристаллов этого типа является практически полное отсутствие микроморфологии. В редких случаях на грани (0001) наблюдаются изогнутые слои роста очень малой высоты.

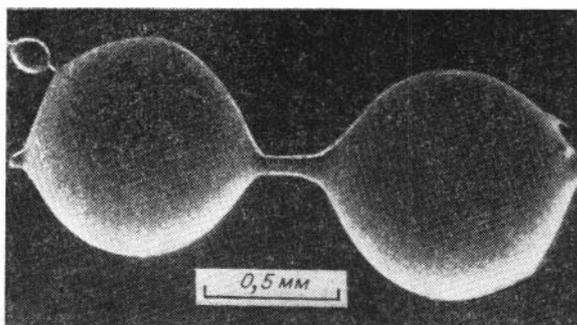
Ко второму типу относятся пластинки корунда, имеющие толщину 0,2—0,05 мм и разнообразные фигуры роста на грани {0001}. У ромбовидных кристаллов этого типа четко выраженные осевые структуры вдоль длинной диагонали роста (рис. 11). Осевая часть соответствует максимальной толщине кристалла. К краям толщина кристаллов заметно уменьшается. Часто осевые структуры имеют округлые ступени роста, направленные выпуклой стороной к острому углу кристалла. В остальных частях кристалла слои роста примерно параллельны сторонам ромба (рис. 12). Характерна изогнутость слоев роста. Обычно слои роста неправильной формы образуют структуру «стекающих капель» от «высокой»



Р и с. 7. Спонтанные кристаллы корунда, выращенные в открытой системе $\text{AlF}_3\text{—H}_2\text{O—Ar}$ при $T = 1150^\circ\text{C}$ и $P_{\text{общ}} = 1$ атм, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20$ мм рт. ст.



Р и с. 8. Спонтанные кристаллы фазы $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_5$, выращенные из газовой фазы в открытой системе $\text{AlF}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ar}$ при $T = 1200^\circ\text{C}$.



Р и с. 9. Конденсат стекла на кристаллах $9\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{V}_2\text{O}_5$.

приурочены к какому-либо направлению и не совпадают с изгибами нижележащих слоев.

Кристаллы корунда третьего типа величиной 1—2 мм имеют изометричный облик с гранями без элементов слоевого роста.

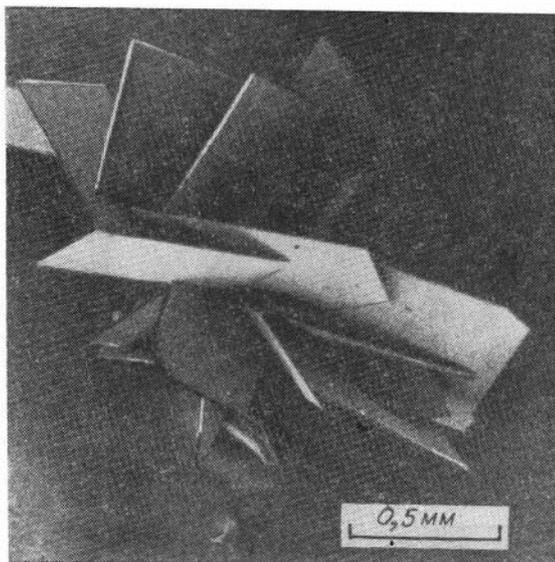
Кроме этих основных трех типов кристаллов в опытах получены пластинки корунда перьевидной формы и разнообразные дендриты.

Включения в кристаллах корунда, выращенных в системе $\text{AlF}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ar}$. В тонких пластинках корунда первого типа включения не обнаружены. В кристаллах второго типа с хорошо выраженными осевыми структурами и особенно в кристаллах с элементами дендритного роста есть пригодные для исследований включения.

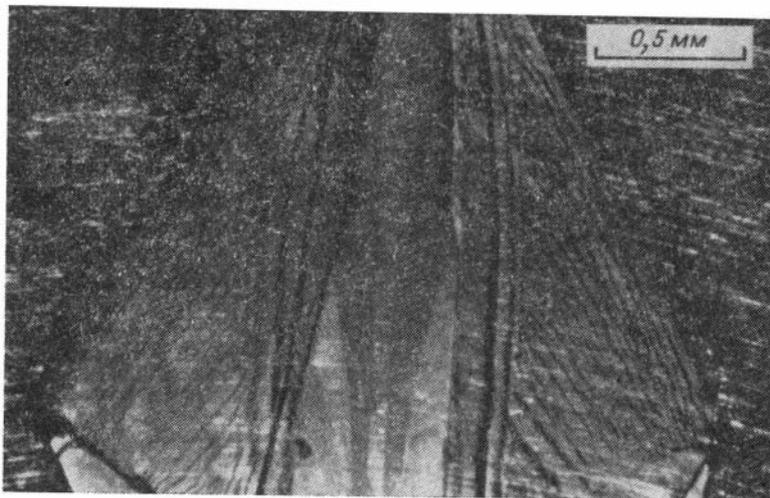
По способу захвата включения четко разделяются на два типа. К первому типу относятся включения, сосредоточенные в осевой структуре кристаллов (рис. 14). Включения вытянуты в цепочку от самого основания кристалла по всей длинной оси ромба. Отмечаются различные случаи расшнуровки включений. Ко второму типу относятся включения, захваченные при дендритном росте боковых граней кристаллов (рис. 15). Направленные удлинения включений однозначно свидетельствует о таком механизме захвата. По фазовому составу раскристаллизованные включения являются двухфазными, т. е. состоят из твердых фаз и газа.

Для наблюдения в термокамере использовались группы хорошо раскристаллизованных включений без призм-

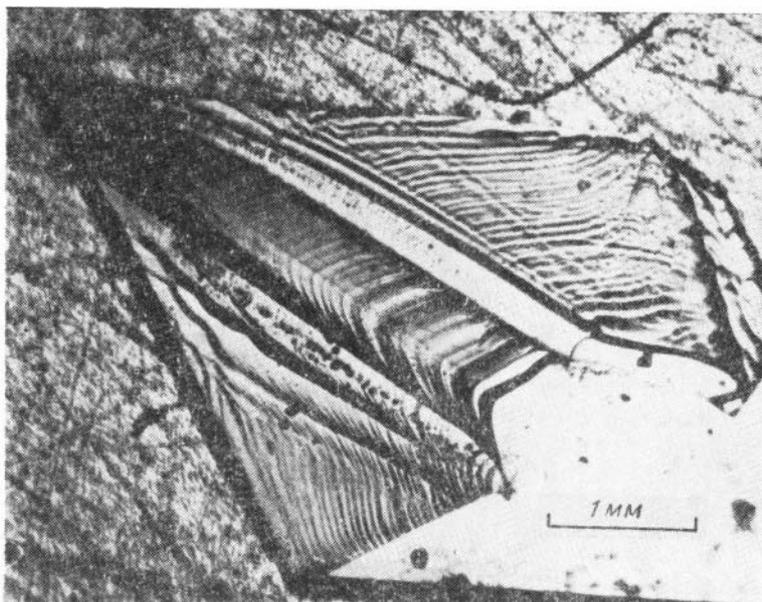
осевой части к «низким» краям кристалла. Подобные протуберанцы имеют и некоторые осевые части кристаллов, образуя при этом «пилообразные» формы. У части кристаллов этого типа микроморфология грани (0001) менее упорядочена. У этих кристаллов грань (0001) покрыта изогнутыми слоями роста различной высоты и длины (рис. 13). Часто изгибы слоев не



Р и с. 10. Друза пластинок корунда, выращенных из газовой фазы в открытой системе $\text{AlF}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ar}$ при $T = 1200^\circ\text{C}$.

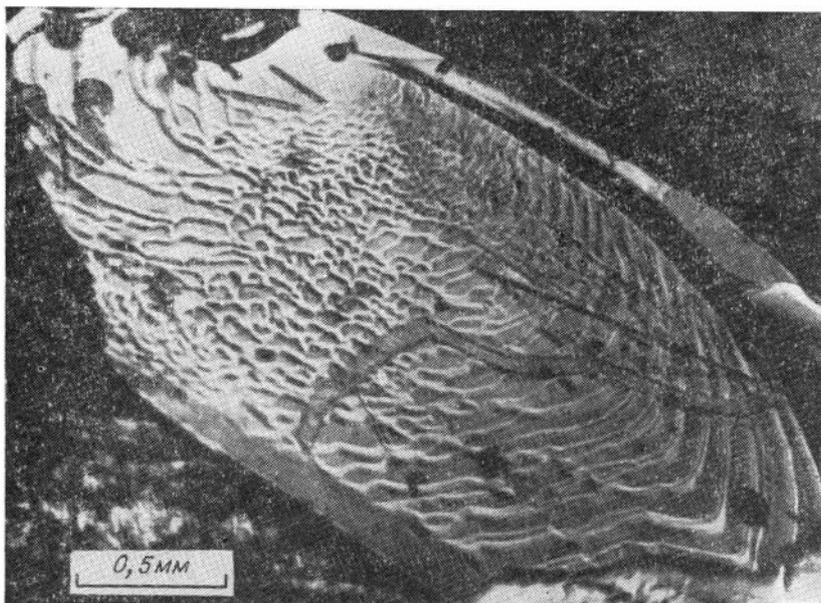


Р и с. 11. Пластинчатый кристалл корунда с четко выраженной осевой структурой и слоями роста, параллельными сторонам ромба. Система $\text{AlF}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ag}$.

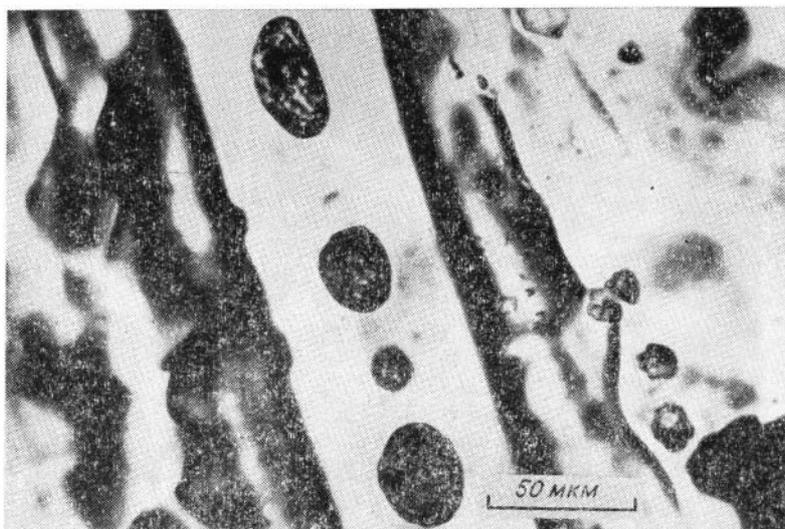


Р и с. 12. Направление слоев роста в осевой и боковых частях пластинчатого кристалла корунда. Система $\text{AlF}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ag}$.

наков аномальных соотношений фаз. Газовая фаза во включениях из центральной части кристаллов корунда занимает 15—20 об.% (см. рис. 14). Объемный газовый пузырек окружен раскристаллизованной твердой фазой. Средний размер включений 20—50 мкм. Первые признаки плавления твердых фаз появляются при температуре 1130—1150°C. Полное расплавление твердых фаз с последующим растворе-

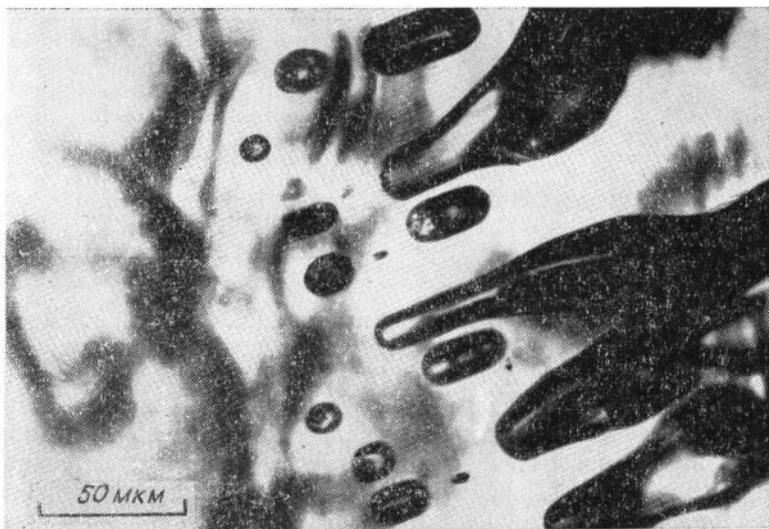


Р и с. 13. Структура «стекающих капель», образованных слоями роста. Система $\text{AlF}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ag}$.

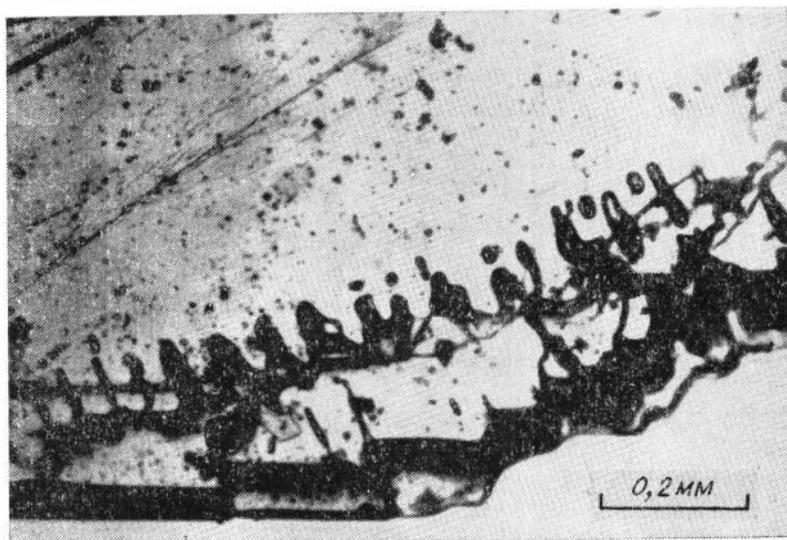


Р и с. 14. Твердогазовые включения в осевой структуре пластинок корунда.

нием газового пузырька в расплаве при небольших выдержках (до 30 мин) происходит при температуре на $30\text{—}50^\circ\text{C}$ выше температуры роста кристаллов. Запоздывание с появлением газового пузырька при охлаждении включений свидетельствует о высокой вязкости маточно-го расплава.

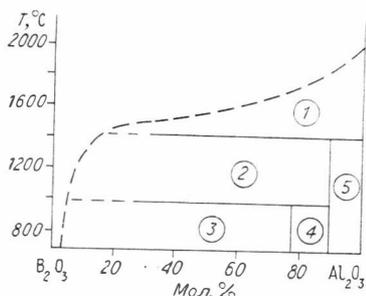


Р и с. 15. Твердогазовые включения в пластинках корунда, захваченные при росте боковых граней кристаллов.



Р и с. 16. Твердогазовые включения, гомогенизирующиеся в расплаве из боковых частей кристаллов корунда.

Во включениях второго типа из краевых частей кристаллов корунда твердая фаза часто не раскристаллизована и газовый пузырек находится среди однородной твердой фазы (возможно, стекла). Включения этого типа более крупные (до 100 мкм), часто с аномальным соотношением фаз (рис. 16). Полная гомогенизация включений в расплав происходит практически при температуре роста кристаллов (1150—1200°C).



Р и с. 17. Фазовая диаграмма системы $B_2O_3-Al_2O_3$ [Минералы..., 1974].

1 — корунд + расплав; 2 — $9Al_2O_3 \times 2B_2O_3$ + расплав; 3 — $2Al_2O_3 \times B_2O_3$ + расплав; 4 — $9Al_2O_3 \times 2B_2O_3 + 2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$; 5 — $Al_2O_3 + 9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$.

Обсуждение результатов экспериментов. Х. Ли и А. Уолд [Lee, Wold, 1966] считают, что рост пластинчатых кристаллов корунда происходит из газовой фазы по реакции (7). Однако присутствие в пластинках корунда твердогазовых включений, гомогенизирующихся в расплав при температуре 1150—1200°C, свидетельствует о том, что во время роста кристаллов на их поверхности присутствовал расплав, насыщенный газами. Температура плавления твердых фаз во включениях дает основания предполагать высокие содержания оксида алюминия в этих фазах.

Согласно фазовой диаграмме системы $Al_2O_3-B_2O_3$ (рис. 17), при температуре 1150—1200°C в кристаллическом состоянии в равновесии с расплавом могут находиться две боратные фазы: $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ и $9Al_2O_3 \times 2B_2O_3$. Область совместного существования корунда и расплава находится при температуре выше 1500°C. В капельках стекла на кристаллах корунда и боратной фазы (см. рис. 11) микрорентгеноспектральным анализом обнаружено 2—5 мас. % фтора и 3—6 мас. % оксида алюминия. Можно предположить, что область равновесного существования корунда и расплава при добавке фтора к системе $Al_2O_3-B_2O_3$ будет находиться при температуре, близкой к температуре кристаллизации корунда в наших опытах. В таком случае взаимодействие паров фторида алюминия с парами оксида бора в атмосфере аргона по реакции (7) может приводить к образованию жидкой фазы, равновесной с корундом.

Согласно данным Дж. Дирсена и Т. Габора [Diersen, Gabor, 1972] для CaS , А. Иванага и Н. Сибата [Iwanaga, Shibata, 1976] для ZnO , пластинчатые кристаллы данных соединений растут путем анизотропного бокового разрастания нитевидных кристаллов при изменении условий роста.

Пластинчатые кристаллы корунда, выращенные в системе с оксидом бора, всегда прикрепляются к вкладышу основанием длинной диагонали ромба, которая часто является осевой структурой кристалла с четко выраженными контурами (см. рис. 11). Первоначальное образование осевой структуры (вискерса) подчеркивается расположением включений в этой части кристалла по отношению к удлинению включений в краевых зонах.

Первоначальные капли жидкой фазы, насыщенные оксидом алюминия, могли генерировать рост вискерсов корунда по механизму пар — жидкость — кристалл с последующим ростом боковых граней ромба. Перовидные кристаллы корунда являются промежуточной формой кристаллов между пластинками и вискерсами корунда. Микроморфологические особенности формы слоев роста (округлые, неправильной формы, присутствие протуберанцев) типичны для роста сингулярных граней по механизму ПЖК [Дукова, Непов, 1972; Tairov et al., 1973; Swiderski, 1976]. Непрерывная

подача паров фторида алюминия в зону роста обеспечивает образование жидкой фазы на растущих пластинках корунда, по-видимому, преимущественно на боковых гранях пластинок корунда и на торцах слоев роста на грани (0001). Поскольку обычно выращенные пластинки корунда имеют зеркально гладкие грани, то накоплению расплава на поверхности кристаллов, по-видимому, препятствует улетучивание растворителя в потоке аргона. Подпитка раствора-расплава на поверхности растущей пленки материалом, подлежащим кристаллизации, и растворителем из газовой фазы лежит в основе предложенного Ф. Кузнецовым с сотрудниками [Kuznetsov, 1972; Федорова и др., 1975] метода комбинированной парожидкостной эпитаксии. В этом методе на последнем этапе кристаллизации жидкий слой удаляется растворением его в газовой фазе. Аналогичный процесс может происходить при прекращении подачи фторида алюминия в зону роста с последующим испарением боратно-фторидного растворителя с поверхности кристаллов корунда.

Таким образом, экспериментальные исследования в закрытых и открытых фторсодержащих системах показали возможность создания управляемого процесса кристаллизации корунда из газовой фазы. Сочетание методических возможностей обоих методов с термодинамическим анализом газовых систем, широким использованием методов термобарогеохимии, оптической микроскопии позволят в будущем вплотную подойти к решению сложных вопросов о механизме кристаллизации и реальном росте кристаллов корунда из газовой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

- Гваргизов Е. Н. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара.— М.: Наука, 1977.— 298 с.
- Дукова Е. Д., Ненов Д. Морфология и кинетика роста выступов в слоях по механизму пар — жидкость — твердое тело // Кристаллография.— 1972.— № 17.— С. 1210—1216.
- Ерохин Е. В., Жегульская Н. А., Сидоров Л. Н., Акишин П. А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств трифторида алюминия // Неорганические материалы.— 1967.— № 5, вып. 3.— С. 873—874.
- Кузнецов Ф. А. Термодинамический анализ систем с несколькими осаждаемыми элементами // Процесс роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1975.— Ч. 1.— С. 58—63.
- Минералы: Справочник. Диаграммы фазовых равновесий.— М.: Наука, 1974.— Вып. 1.— 512 с.
- Некрасов Б. В. Основы общей химии.— М.: Химия, 1973.— Т. 2.— 687 с.
- Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.— 396 с.
- Новоселова А. В., Бабин В. Н., Соболев Б. П. Синтез монокристаллов люминофоров $\text{Be}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$ и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$ // Журн. неорган. химии.— 1961.— № 6.— С. 227—228.
- Новоселова А. В., Бабин В. Н., Соболев Б. П. Получение кристаллов силлиманита в транспортной химической реакции // Кристаллография.— 1966.— № 11, вып. 3.— С. 477—478.
- Родионов А. Я. Синтез и рост кристаллов хризоберилла в газотранспортных условиях // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980.— С. 62—70.
- Родионов А. Я. Кристаллизация $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ методом химических газотранспортных реакций по механизму пар — жидкость — кристалл // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по росту кристаллов.— Ереван, 1985.— С. 232—233.
- Родионов А. Я., Махов В. Г. Кристаллизация бериллиевых минералов в газотранспортных условиях // Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней.— Новосибирск, 1981.— С. 67—75.— (Сборник статей ИГиГ СО АН СССР).

- Родионов А. Я., Солнцев В. П., Вейс Н. С. Кристаллизация окрашенных разнородностей берилла методом химических транспортных реакций // Минералообразование в эндогенных процессах.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1987.— С. 41—53.
- Сидоров Л. Н., Колосов Е. Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы NaF—AlF_3 . I. Расчеты энтальпии и свободной энергии образования NaAlF_4 в газовой фазе // Журн. физ. химии.— 1968.— Вып. 42.— С. 2617—2620.
- Сидоров Л. Н., Колосов Е. Н., Шольц В. Б. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы NaF—AlF_3 . II. Термодинамические свойства конденсированной фазы системы NaF—AlF_3 // Журн. физ. химии.— 1968.— Вып. 42.— С. 2620—2623.
- Соболев Б. П., Новоселова А. В. О роли фтористых соединений в переносе бериллия и образования фенакита // Геохимия.— 1959.— № 1.— С. 20—28.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник: В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1978—1982.
- Тимофеева В. А. Кристаллизация корунда из газовой фазы с участием химической реакции // Кристаллография.— 1964.— Т. 9.— С. 924—943.
- Тимофеева В. А., Восканян Р. А. К вопросу о выращивании кристаллов Al_2O_3 из раствора в расплаве PbF_2 // Кристаллография.— 1963.— Т. 8, вып. 2.— С. 293—296.
- Тимофеева В. А., Ямзин Н. Н. Образование корунда и шпинелей из газовой фазы // Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР.— 1956.— Вып. 12.— С. 67—72.
- Федорова Т. В., Фоминых Н. А., Коковин Г. А., Кузнецов Ф. А. Термодинамический анализ процессов выращивания германия, легированного оловом, по методу комбинированной газожидкостной эпитаксии (КГЖЭ) // Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1975.— Ч. 1.— С. 77—94.
- Шольц В. Б., Сидоров Л. Н. Энтальпии диссоциации, масс-спектры и структуры некоторых комплексных фторидов // Вестн. МГУ.— 1972.— № 4.— С. 371—382.
- Штернберг А. А., Кузнецов В. А. Кристаллизация корунда на затравку из газовой фазы // Кристаллография.— 1964.— № 5.— С. 121—123.
- Arlett R. H., Kobbins M., Herkart P. G. Growth of large Sapphire crystals from cryolite // J. Am. Ceram. Soc.— 1967.— V. 50, N 1.— P. 58.
- Butcher N. M., Wgite E. A. D. Vapor-Phase Growth of Thin Corundum Crystals // J. Am. Ceram. Soc.— 1965.— V. 48, N 9.— P. 492—493.
- Diersen G. H., Gabor T. Growth Mechanism of CdS Platelets // J. Crys. Growth.— 1972.— V. 16.— P. 99—109.
- Frank W. B. Thermodynamic considerations in the Aluminum-producing electrolyte // J. Phys. Chem.— 1961.— V. 65.— P. 2081—2087.
- Frank W. B., Foster L. M. The constitution of cryolite and NaF—AlF_3 melts // J. Phys. Chem.— 1960.— V. 64, N 1.— P. 95—98.
- Franke W., Heimann R., Willgallis A. Bildung von Mn-dotierten einkristallen von α -korund aus der gasphase // J. Cris. Growth.— 1968.— V. 12.— P. 160—164.
- Holm J. L. Diskussion av strukturforholdene i Kryolott—Aluminiumoxyd — Smelte // Tidsk. Kjem. berg. met.— 1962.— V. 22, N 9.— P. 200—202.
- Jwanaga H., Shibata N. Growth mechanism of ZnO Ribbon crystals from ZnO // J. Crys. Growth.— 1976.— V. 35.— P. 159—164.
- Jack K. H., Stephenson G. W. Vapour Phase Production of Refractory Oxide Crystals, Fifth Annual Report., Admiralty Contract NO, RP 9-15, 1963.
- Klieber W., Fehling W. Über die Krystallization von Korund aus Kryolith — Schemzlösungen // Z. Anorg. Allgem. Chem.— 1965.— Bd 338.— S. 134—140.
- Krause F. R., Douglas T. B. The Vapor Pressure, Vapor Dimerization and Heat of Sublimation of Aluminum Fluoride, Using the Entrapment Method // J. Phys. Chem.— 1968.— V. 72, N 2.— P. 475—481.
- Kuznetsov F. A. Chemical Thermodynamic for optimization of Epitaxial Film Deposition Process // Thin Solid Films.— 1972.— V. 13.— P. 303—312.
- Lee H. N. S., Wold A. Vapor Phase Reaction between Anhydrous Aluminium Fluoride and Boron Oxide // Inorg. Chem.— 1966.— V. 5.— P. 1625—1627.
- Mitchell J. C., Samis C. S. Activity of Sodium in the Na—Al System and NaF and AlF_3 Activities in NaF—AlF_3 Melts // Trans. Met. Soc. AJME.— 1969.— V. 245.— P. 1227—1234.
- O'Konnor J. R., Schuffer P. S. Bradbury R. A. Laser properties of vapor-grown ruby // Appl. phys. lett.— 1966.— V. 8, N 12.— P. 336—337.
- Perry A., Foster J. R. Determination of the Cryolite — Alumina Phase Diagram by Quenching Methods // J. Am. Ceram. Soc.— 1960.— V. 43, N 2.— P. 66—68.

- Schaffer P. S. Vapor-Phase Growth of Alpha Alumina Single Crystals // J. Am. Ceram. Soc.— 1965.— V. 48.— P. 508—511.
- Snelson A. Heats of Vaporization of the Lithium Fluoride Vapor Species by the Matrix Isolation Technique // J. Phys. Chem.— 1969.— V. 73.— P. 1919—1928.
- Swiderski J. Preparation of epitaxial silikon carbide layers doped with group III and group V elements on α -SiC crystals // J. Cryst. Growth.— 1976.— V. 32.— P. 350—356.
- Tairov M. Yu., Tsvetkol V. F., Khlebnikov J. J. Growth of silikon carbide crystals by vapour—liquid—solid (VLS) mechanism in the sublimation method // J. Cryst. Growth.— 1973.— V. 20.— 155—157.
- Eagler R. S., Ellis W. C. Vapour-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Appl. Phys. Lett.— 1964.— V. 4, N 5.— P. 89—90.
- Wagner R. S., Ellis W. C. The Vapour-liquid-solid Mechanism of Crystal Growth and its Application to Silicon // Trans. Met. Soc. AJME.— 1965.— V. 233.— P. 1053—1064.
- Watanade K., Sumiyoshi Y. Growth of Corundum Single Crystals from Molten // J. Cryst. Growth.— 1974.— V. 24/25.— P. 666—668.

А. Я. Родионов, Т. И. Коновалова

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕРИЛЛА МЕТОДОМ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ ПО МЕХАНИЗМУ ПАР — ЖИДКОСТЬ — КРИСТАЛЛ

ВВЕДЕНИЕ

Фториды различного состава впервые были применены для кристаллизации силикатов методом химических транспортных реакций (ХТР) А. В. Новоселовой и сотрудниками [Соболев, Новоселова, 1959; Новоселова и др., 1961, 1966]. Эти исследователи выращивали кристаллы фенакита (Be_2SiO_4), виллемита (Zn_2SiO_4), смешанного цинк-бериллийсодержащего силиката ($\text{Zn, Be}_2\text{SiO}_4$), силлиманита (Al_2SiO_5) методом ХТР при 1000—1200°C с помощью NaZnF_3 , Na_2BeF_4 , Na_3AlF_6 , BeF_2 в качестве транспортирующих агентов. Позднее методом ХТР были получены кристаллы форстерита (Mg_2SiO_4), фторфлогопита ($\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) при температуре 1400—1300°C при реакции летучих компонентов фторсиликатного расплава [Голенко и др., 1982; Поротиков, 1966]. Во всех случаях предполагается кристаллизация по механизму пар — кристалл (ПК).

Ранее уже сообщались результаты наших исследований условий кристаллизации из газовой фазы методом ХТР окрашенных разновидностей берилла, хризоберилла и фенакита [Родионов, Павлюченко, 1980; Родионов и др., 1987]. В настоящей работе основное внимание обращено на изучение микроморфологии габитусных граней берилла и исследование включений в кристаллах для выяснения механизма кристаллизации разновидностей берилла методом ХТР.

Методика экспериментальных исследований. Эксперименты проводились в ампулах из кварцевого стекла и контейнерах из жаропрочных сплавов при температуре в зоне растворения и роста соответственно 1150—1000°C и 1100—950°C. Использовались ампулы и контейнеры с внешним диаметром 30—35 мм и длиной 110—120 мм. Контейнеры герметизировались при атмосферном давлении, а ампулы — при давлении 10^{-3} — 10^{-1} ГПа. Ампулы и контейнеры помещались вертикально в элект-

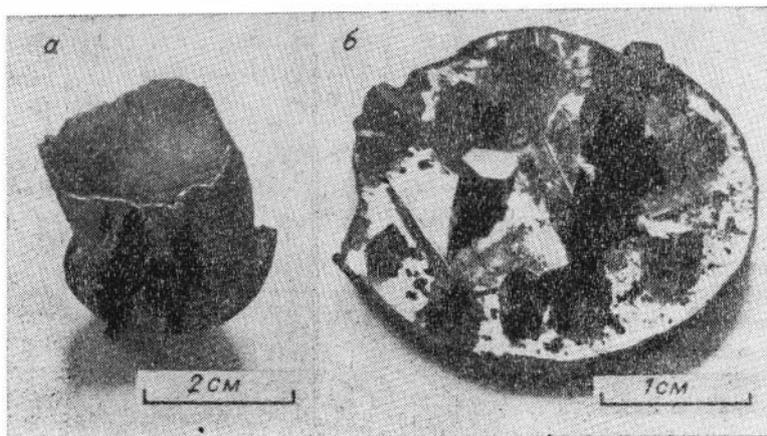
рическую печь, обеспечивающую перепад температуры на контейнере 50—100°C. Длительность экспериментов составляла 5—15 сут. В качестве исходных компонентов применялись различные фракции BeO-керамики, электрокорунда, природного кварца, берилла и порошки оксидов элементов-хромофоров. Транспортирующий агент в виде фторидов различного состава добавляли в шихту в количестве 3—5 мас. %.

Микроморфология граней берилла изучалась методом фазового контраста на микроскопе Nu-2E фирмы «Карл Цейс». Для увеличения отражательной способности граней кристаллов берилла на них напосили в вакууме слой Pt или Ag толщиной 200—300 Å. Включения изучались в проходящем свете при комнатной температуре и при нагревании в термокамере до 1200°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Условия кристаллизации берилла. Спонтанные кристаллы берилла, окрашенные ионами Cr, V, Ti, Co, Ni, Mn, Fe, Cu соответственно в голубовато- и желто-зеленый, сиреневый, красный, яблочно-зеленый, розовый, голубой, бирюзовый цвета, кристаллизуются в верхних более холодных частях ампул и контейнеров. Ширина зоны монофазной кристаллизации берилла может составлять 40—50 мм (рис. 1, а). Обычно берилл образуется в ассоциации с фенакитом и хризобериллом (рис. 1, б). Максимальный размер выращенных кристаллов 5×5×5 мм. Окрашенные бериллы содержат 0,1—8 мас. % оксидов элементов-хромофоров. Спектроскопические характеристики выращенных кристаллов приведены в специальной работе [Родионов и др., 1987].

После окончания экспериментов в продуктах присутствует стекло фторидно-силикатного состава. В шихте оно тонким слоем покрывает зерна берилла, оксидов, а в зоне роста образует сферолиты размером до 4 мм. Однородный расплав при используемых содержаниях исходных компонентов образуется при температуре 1250—1300°C. Берилл из шихты



Р и с. 1. Кристаллы изумруда на стенке ампулы (а) и на крышке контейнера (б).

Р и с. 2. Фторидно-силикатное стекло на кристалле берилла из зоны роста.

и уже выросшие кристаллы из зоны роста растворяются во фторидном расплаве без видимых признаков разложения (рис. 2). В стекле содержится 80—90 мас. % SiO_2 , Al_2O_3 , BeO .

Исследование микроморфологии граней берилла. Кристаллы берилла, выращенные методом ХТР во фторсодержащей системе, обычно образованы только гранями призмы $\{10\bar{1}0\}$ и пинакоида $\{0001\}$. Иногда присут-

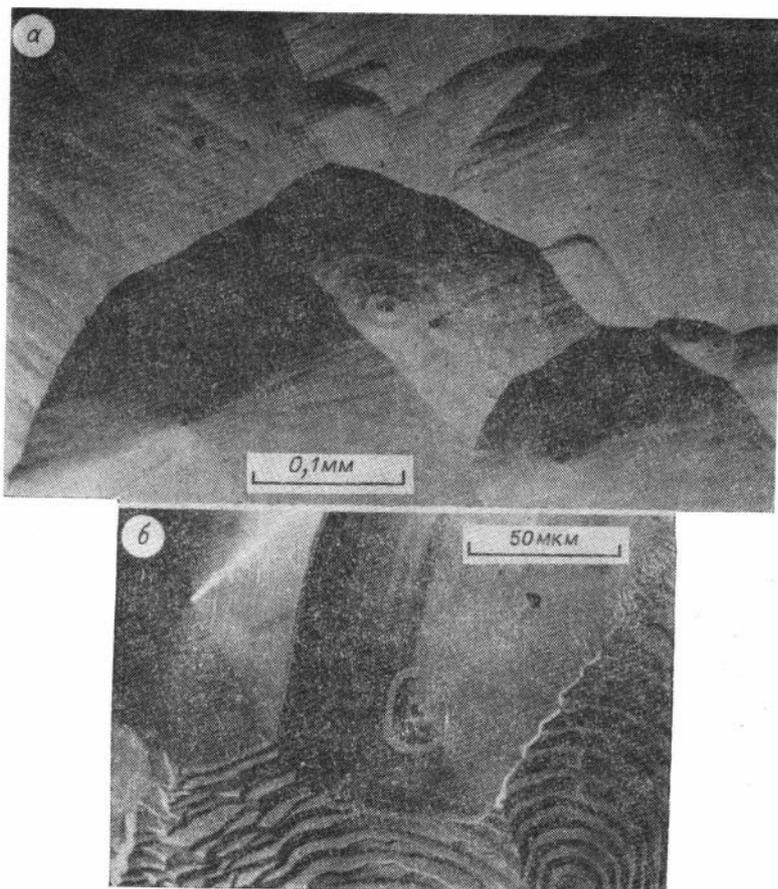


ствуют грани призмы $\{11\bar{2}0\}$ и дипирамиды $\{10\bar{1}1\}$. В зависимости от условий кристаллы берилла имеют сплюснутый, изометричный или призматический облик [Родионов, 1984]. Поверхность граней, как правило, ровная, зеркально-гладкая. На грани $\{10\bar{1}0\}$ при скорости роста 0,05—0,5 мм/сут образуются пирамиды роста слоистого или спирального строения со слоями роста полигональной или овальной формы (рис. 3). Расстояние между ступенями роста 0,5—50 мкм. При незначительном растворении граней $\{10\bar{1}0\}$ в условиях обратного температурного перепада пирамиды роста приобретают отчетливое макрослоистое строение (см. рис. 3).

Основные типы аксессуаров роста на грани $\{0001\}$ таковы: спирали (рис. 4, а), гексагональные пирамиды (рис. 4, б), слои непрерывной формы (рис. 4, в). Аксессуары роста с высотой ступеней и расстоянием между ними в сотни микрон образуются при скорости роста берилла 0,2—0,5 мм/сут в направлении $[0001]$.

Исследование включений. Обнаружено три основных типа включений в кристаллах берилла, выращенных по ХТР-процессу. По фазовому составу все типы включений двухфазные, твердогазовые. Включения первого типа — существенно газовые с небольшим количеством твердой фазы (1—2 об. %), часто образующей выделения округлой формы (рис. 5, а). В большинстве случаев твердая фаза не видна. Уплощенные по (0001) включения иногда ограничены гранями призмы и пирамиды. Включения этого типа образуются по зонам роста, параллельным граням $\{10\bar{1}0\}$, а также в залеченных трещинах.

При нагревании до 1000°C твердые фазы во включениях сначала плавятся, а потом сублимируются в газ. Включения первого типа характерны для кристаллов, выращенных со скоростями роста менее 0,15—0,2 мм/сут. Включения второго типа обычно образуются в залеченных трещинах кристаллов берилла (рис. 5, б). На газовую фазу приходится 10—30% объема. Кристаллические фазы во включениях составляют основной объем и имеют различную морфологию. При температуре 500—600°C отмечается появление расплава. Дальнейшее нагревание приводит



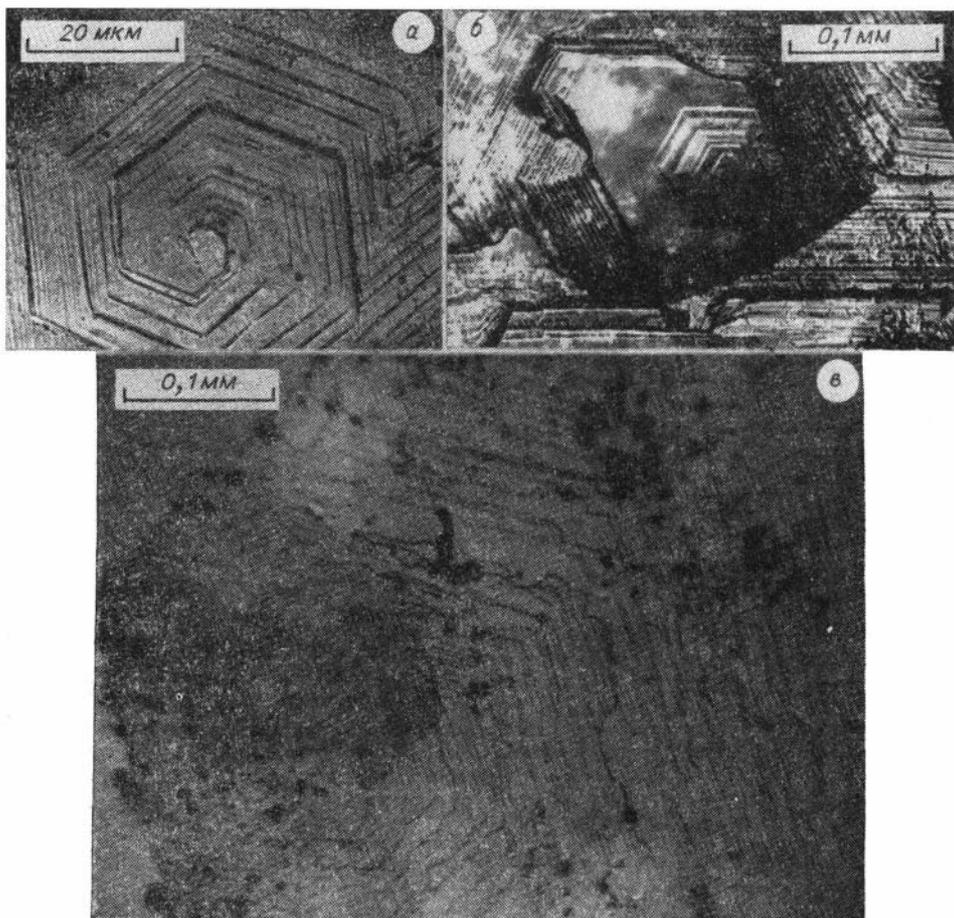
Р и с. 3. Аксессуары роста на грани $\{10\bar{1}0\}$: овальной формы (а) и подвергнутые растворению (б).

к последовательному исчезновению твердых фаз и растворению газового пузырька в гомогенном расплаве при температуре роста кристаллов. Включения второго типа характерны для кристаллов берилла, выращенных со скоростями роста 0,2—0,5 мм/сут. При изменении условий кристаллизации наблюдается смена первых двух типов включений (рис. 6).

Включения третьего типа встречаются редко. Основной объем включений выполнен стеклом. Газовый пузырек хорошо обособлен и занимает 10—20 об. %. Нагревание кристалла до температуры роста при выдержках до 1 ч не приводит к гомогенизации включений этого типа.

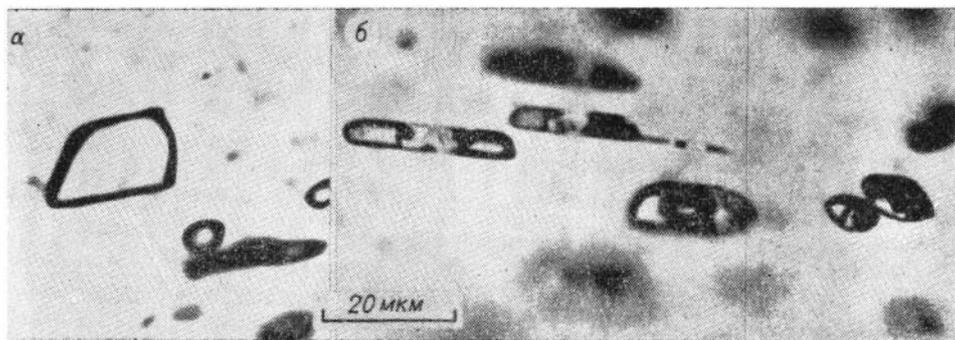
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Высокие содержания оксидов Si, Al, Be в стекле, отсутствие признаков разложения берилла свидетельствуют о конгруэнтном характере растворения берилла в используемых расплавах фторидов. Возможность образования подобных раствор-расплавов при незначительном содержа-

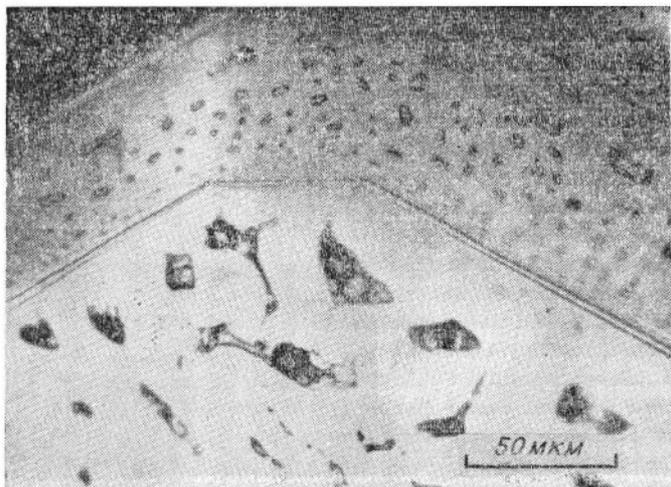


Р и с. 4. Аксессуары роста на грани $\{0001\}$.

a — пирамиды роста спирального строения; *б* — пирамида роста макрослоистого строения;
в — слои роста неправильной формы.



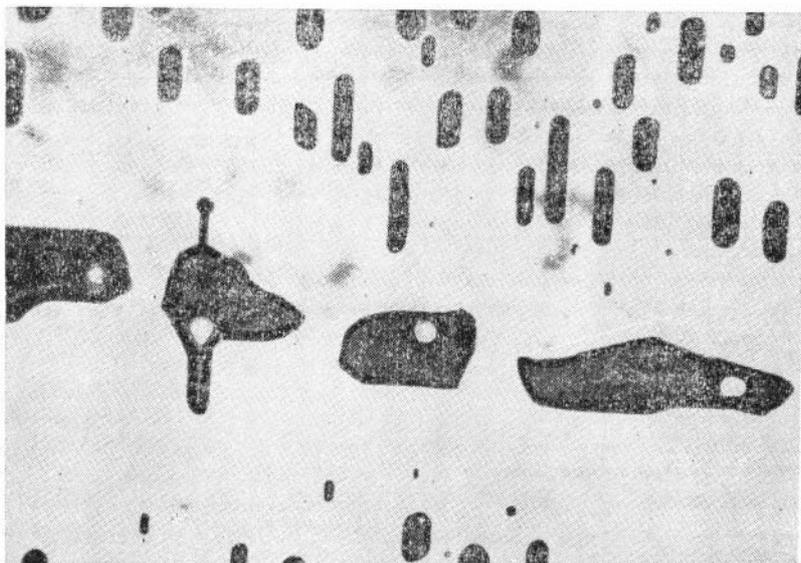
Р и с. 5. Твердогазовые включения в берилле, гомогенизирующиеся при нагревании в газ (первый тип) (*a*) и в расилав (второй типа) (*б*).



Р и с. 6. Два типа твердогазовых включений в берилле. В центральной части кристалла включения, гомогенизирующиеся в расплав.

нии фторидного компонента экспериментально показана для ряда систем с силикатами [Рабенау, 1980; Бобр-Сергеев и др., 1973].

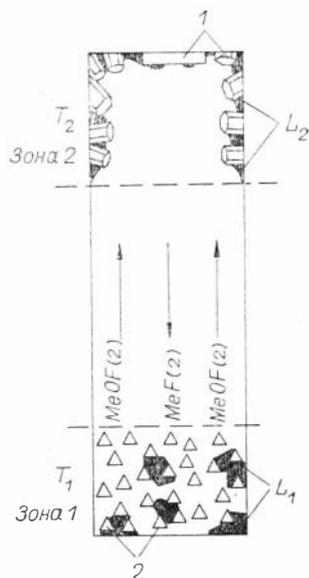
Большие перепады температуры (50—100°C), по-видимому, определяют возможность вторичного формирования фторидного расплава в зоне кристаллизации. Наличие хорошо обособленных твердогазовых включений изометричной формы, гомогенизирующихся в расплав, свидетельствует о значительной растворяющей способности и участии фторидного расплава



Р и с. 7. Расплавные включения во флюсовом берилле (белое — газ, темное — флюс).

Р и с. 8. Схема процесса кристаллизации берилла по механизму пар — жидкость — кристалл.

L_1 и L_2 — фторидно-силикатные расплавы в зонах растворения и кристаллизации; $T_1 = 1000-1150^\circ\text{C}$, $T_2 = 950-1100^\circ\text{C}$; $\text{MeOF}(\Gamma)$, $\text{MeF}(\Gamma)$ — газообразные оксофториды и фториды Al, Be, Si; 1 — затравка и спонтанные кристаллы берилла; 2 — шихты из берилла (перекристаллизация), оксиды Be, Al, Si (синтезная схема) и элементов-хромофоров.



в процессе кристаллизации берилла. Морфологически твердогазовые включения в газотранспортном берилле весьма близки к включениям во флюсовом берилле (рис. 7).

Грубый макрорельеф, изогнутость слоев роста, характерная для граней $\{0001\}$ и $\{10\bar{1}0\}$ кристаллов газотранспортного берилла, выращенных со скоростями роста $0,2-0,5$ мм/сут, также свидетельствует в пользу участия жидкой фазы в процессе кристаллизации.

При более низких скоростях роста, по-видимому, преобладает рост кристаллов берилла непосредственно из газовой фазы по механизму пар — кристалл. Об этом свидетельствует присутствие твердогазовых включений, гомогенизирующихся в газовую фазу, и полное отсутствие включений второго типа. Рост граней $\{10\bar{1}0\}$ и $\{0001\}$ в этих условиях происходит послойно с помощью аксессуариев роста тонкослоистого строения.

Процесс кристаллизации берилла с участием жидкой фазы схематически представлен на рис. 8 [Родионов, 1985].

В зоне 1 при T_1 расплав фторитов реагирует с бериллом или оксидами Be, Al, Si, образуя фторидно-силикатный раствор-расплав L_1 с высоким содержанием компонентов берилла. L_1 локально распределен в объеме шихты в виде отдельных скоплений и на поверхности зерен шихты. Одновременно с растворением компонентов берилла в расплаве часть легколетучего фторидного расплава испаряется и в условиях ΔT конденсируется в зоне 2, где на его основе в дальнейшем формируется фторидно-силикатный раствор-расплав L_2 . Макроскопические объемы L_2 в виде сплошной корки или сферолитов стекла фиксируются в зоне 2 при быстрой закалке опыта.

Перенос Be, Al, Si от зоны 1 к зоне 2 осуществляется в газовой фазе по обратимым транспортным реакциям в виде оксофторидных соединений типа MeOF . В зоне 2 молекулы MeOF частично диссоциируют на поверхности L_2 , образуя перенасыщенный компонентами берилла раствор-расплав при T_2 . Происходит рост берилла из L_2 . Газообразные продукты, полученные при кристаллизации берилла (MeF), переносятся в зону 1, где вновь реагируют с L_1 , образуя оксофториды MeOF .

ВЫВОДЫ

1. Рост кристаллов берилла и его окрашенных разновидностей осуществлен в закрытой фторсодержащей системе путем переноса Be, Al, Si, O и элементов-хромофоров в газовой фазе по обратимым транспортным реакциям (метод ХТР).

2. Экспериментально показана возможность образования фторидно-силикатного расплава с содержанием SiO_2 , Al_2O_3 , BeO до 80—90 мас. % при растворении берилла и конденсации газовой фазы при охлаждении. Исследование показало, что кристаллизация берилла может происходить из газонасыщенного расплава в условиях равновесия газ — жидкость — кристалл (ПЖК-механизм). В процессе кристаллизации может происходить исчезновение жидкой фазы с поверхности кристалла и переход к росту берилла по механизму пар — кристалл.

ЛИТЕРАТУРА

- Бобр-Сергеев А. А., Глюк Д. С., Безделкин В. В., Михайлов Н. А. Ликвационные явления во фторидно-силикатных системах $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{15}\text{O}_{18}$ — MgF_2 и $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ — MgF_2 // Ежегодник-1972 СибГЕОХИ.— Иркутск, 1973.— С. 387—390.
- Голенко В. П., Матвеев С. Н., Смирнова С. А. Кристаллизация форстерита при участии летучих компонентов фторсиликатного расплава // Синтез монокристаллического минерального сырья.— М.: Недра, 1982.— С. 73—74.
- Новоселова А. В., Бабин В. Н., Соболев Б. П. Синтез монокристаллов люминофоров $\text{Be}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$ и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$ // Журн. неорган. химии.— 1961.— № 6.— С. 227—228.
- Новоселова А. В., Бабин В. Н., Соболев Б. П. Получение кристаллов силлиманита в транспортной химической реакции // Кристаллография.— 1966.— № 11, вып. 3.— С. 477—478.
- Поротиков А. П. Кристаллизация фторфлогопита из газовой фазы // Зап. Всесоюз. минер. о-ва.— 1966.— № 3.— С. 338—341.
- Рабенау А. Выращивание кристаллов некоторых новых ионных проводников и их свойства // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1980.— Т. XIII.— С. 296—304.
- Родионов А. Я. Синтез и рост кристаллов хризоберилла в газотранспортных условиях // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980.— С. 71—79.
- Родионов А. Я. Экспериментальное изучение габитуса кристаллов газотранспортных берилла и фенакита // Геохимия, минералогия и петрология, 19.— София, 1984.— С. 52—58.
- Родионов А. Я. Кристаллизация $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ методом химических газотранспортных реакций по механизму пар — жидкость — кристалл // Всесоюзная конференция по росту кристаллов: Тезисы докладов.— Ереван, 1985.— С. 232—233.
- Родионов А. Я., Павлюченко В. С. Кристаллизация окрашенных разновидностей берилла в газотранспортных условиях // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980.— С. 62—70.
- Родионов А. Я., Солнцев В. П., Вейс Н. С. Кристаллизация окрашенных разновидностей берилла методом химических транспортных реакций // Минералообразование в эндогенных процессах.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1987.— С. 41—53.
- Соболев Б. П., Новоселова А. В. О роли фтористых соединений в переносе бериллия и образовании фенакита // Геохимия.— 1959.— № 11.— С. 20—28.

Г. М. Рылов

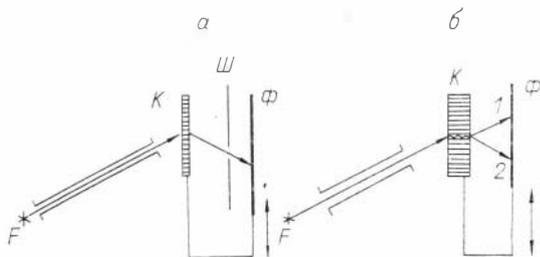
РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ ТОПОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновская дифракционная топография основана на физическом явлении взаимодействия рентгеновских волн с нарушениями идеальной кристаллической структуры. Любые несовершенства, сопровождаемые

Р и с. 1. Схематическое изображение рентгеновских трансмиссионных методов топографии: *а* — по Лангу (тонкий кристалл, кинематический контраст), *б* — по Борману («толстый» кристалл, динамический контраст).

1 — прошедший луч; 2 — отраженный луч, F — фокус рентгеновской трубки; К — исследуемый кристалл; Ш — ширма; Ф — фотопластинка; двойная стрелка обозначает синхронное сканирование.



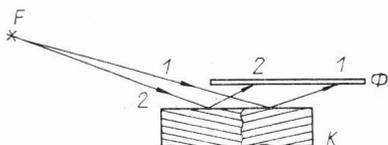
деформацией, такие как дислокации, включения, ростовые полосы, границы секторов роста, двойники, дефекты упаковки, локальные скопления микронарушений типа точечных дефектов и др., так или иначе проявляются на рентгеновских топограммах, причем чувствительность к искажениям (деформациям) очень высока ($\Delta d/d = 10^{-5} - 10^{-8}$).

Топография — это общее название, применяемое к разнообразной технике, как трансмиссионной, так и отражательной, дающей фундаментальную информацию о внутреннем строении кристаллов, их реальной структуре.

Трансмиссионные методы («на прохождение») используют лауэ-геометрию и дают сведения о всем объеме образца. Одним из широко распространенных и информативных является метод Ланга, заключающийся в сканировании пучком рентгеновских лучей по кристаллу и фотографировании дифракционного изображения на ядерную фотопластинку, которая совершает синхронное с образцом поступательное движение (рис. 1, *а*). Отличается от него трансмиссионный метод Бормана при съемке «толстых» пластин (рис. 1, *б*). Схема топографирования здесь формально такая же, как в методе Ланга, однако принцип формирования изображения другой, ибо используется так называемое аномальное прохождение рентгеновских волн сквозь толстый кристалл $\mu t > 10$, где μ — нормальный коэффициент поглощения, t — толщина кристалла. На выходной поверхности кристалла наблюдается уже два луча, несущие идентичную информацию о дефектах.

Методы «на отражение» (геометрия Брегга) применяются в тех случаях, когда тонкие пластинки изготовить трудно, а также при исследовании поверхности кристаллов (рис. 2). Так же как и в трансмиссионной топографии, возможны варианты геометрического расположения фокуса рентгеновской трубки, кристалла, детектора (фотопластинки), а также синхронного сканирования кристалла и фотопластинки [Прямые методы..., 1965; Howand, Dobrott, 1966]. В силу таких причин, как совмещение входной и выходной поверхности, малой глубины проникновения рентгеновских лучей и другие, вид топограмм на отражение значительно отличается от трансмиссионных, но чувствительность этого метода к нарушениям структуры так же высока.

Образцы для исследования представляют собой обычно кристаллические пластинки (для трансмиссионных методов) или массивные элемен-



Р и с. 2. Схема метода на отражение. Падающий и отраженный лучи располагаются с одной стороны кристалла.

F — источник рентгеновских лучей; К — исследуемый кристалл; Ф — фотопластинка; 1 — луч $K\alpha_1$; 2 — луч $K\alpha_2$.

ты и целые ограненные участки (для отражательных методов), вырезанные из тех или иных мест слитка или природного кристалла. Иными словами, изучаются крупные объекты, сравнимые с теми, которые используются при исследованиях под оптическим микроскопом. Однако по сравнению с электронной микроскопией, базирующейся на тех же дифракционных принципах, рентгеновская топография охватывает объемы кристаллов в 10^4 — 10^5 раз большие и тем самым позволяет изучать реально существующие объекты: целые ограненные кристаллы или их крупные фрагменты, блоки без разрушения, т. е. в том состоянии, в каком они находились в природе или в ростовой установке. По сравнению с оптическими микроскопическими методами рентгенотопография обладает значительно более высокой чувствительностью к нарушениям периодичности кристаллической решетки и выявляет такие микродефекты, которые часто не под силу оптике (например, дислокационные петли, антифазные границы, мельчайшие включения и др.).

За последние 10—15 лет пригодность рентгеновской топографии для получения новой информации по основным «отделам» физики твердого тела была продемонстрирована, например, при изучении пластической деформации, в магнитных исследованиях, в характеристике ростовых дефектов и реконструкции истории роста кристаллов, в корреляции процесса индуцирования дефектов при тех или иных физических и химических воздействиях.

Природа информации, которая может быть получена при реконструкции истории роста кристалла, важна как для природных, так и для искусственных кристаллов. Значение топографии базируется на том, что пространственное распределение изолированных дефектов, таких как дислокации, включения, ростовые полосы, границы секторов роста, двойники, дефекты упаковки внутри кристаллов, может быть определено наряду с их характеристиками — вектором Бюргера дислокаций, вектором сдвига дефектов упаковки, природой двойников, наклоном или изменением параметров решетки в ростовых полосах или границах. Другими словами, может быть получена обширная информация о геометрическом положении ростовых образований и не только реконструированы детали всей истории, обычно всегда возникающие во время роста, но и измерены скорости роста на отдельных этапах и объяснена причина появления полос. Вместе с химическим методом локального микроанализа рентгенотопография обеспечивает идеальный инструмент для исследования механизма роста.

Последние достижения рентгеновских топографических методов и родственных им других рентгеновских дифракционных методик нацелены на повышение чувствительности и экспрессности, на исследования *in situ*. Применение совершенных кристаллических многократных монохроматоров, синхротронного излучения, полного внешнего отражения и т. д. позволяет изучать непрерывные процессы, динамику превращений, тончайшие слои поверхности монокристаллов.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Применяемые методы и методические особенности. Диапазон свойств исследованных в нашей работе кристаллов весьма широк. В основном это оптические кристаллы, т. е. прозрачные и достаточно крупные. Выращен-

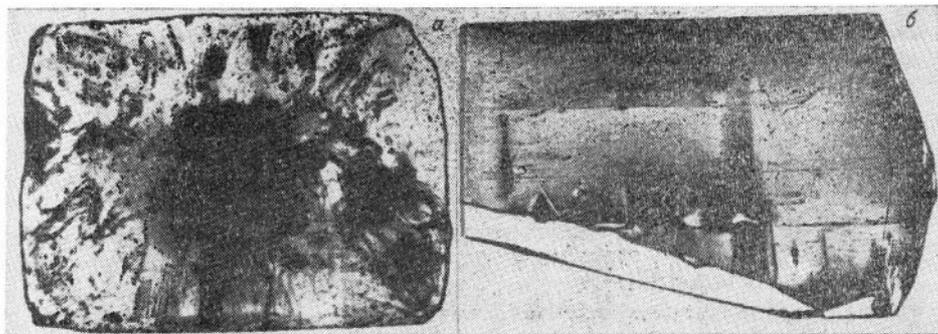


Рис. 3. Рентгеновская топограмма (РТ) по Лангу октаэдрического кристалла алмаза с ребром ~ 6 мм (а) и целого призматического кристалла BeO (б).

а. В центре — внутренние трещины, по периферии — ростовые дислокации, возникающие на более грубых дефектах, мелкие точки — механические повреждения поверхности граней. Ув. 10.
 б. Толщина (t) в направлении лучей ~ 5 мм. В центре видна одиночная винтовая дислокация, выходящая на отрицательной моноздр (справа). Ув. 10.

ные различными методами — по Чохральскому, Стокбаргеру, спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве, или природные из различных месторождений, монокристаллы, естественно, имели совершенно различные условия образования, степень дефектности, морфологию. Степень дефектности определяла выбор методов рентгеновской топографии (РТ) — блочные, с большой плотностью дислокаций и других дефектов кристаллы исследовались методами «на отражение»: Берга — Барретта, Шульца, Ховарда — Добротта, фрагментной съемкой, двухкристалльного спектрометра, а кристаллы достаточно совершенные, имеющие плотность дислокаций меньше, чем 10^5 см^{-2} , исследовались трансмиссионными методами: Ланга, Бормана, Фудживара, секционной топографии, двухкристалльного спектрометра по схеме Бегг — Лауэ, методом профиля интенсивности при линейном сканировании вдоль кристалла.

Для рентгеновской топографии и других рентгеновских дифракционных методов важна степень поглощения рентгеновских лучей в образце, особенно при использовании геометрии на прохождение. Почти прозрачные для рентгеновских лучей ограниченные кристаллы бромеллита и алмаза можно исследовать методом Ланга или секционной топографии при значительной толщине образцов — до 5 мм (рис. 3). Кристаллы со средним коэффициентом линейного поглощения (μ), такие как александрит, берилл, кварц, фенацит (сюда же относятся многие силикаты, алюминаты), готовились в виде пластинок толщиной от 0,2 до 1 мм, при этом в зависимости от толщины, дефектности и длины волны рентгеновских лучей регистрировались топограммы в кинематическом (по Лангу) или динамическом (по Борману) контрасте. Наконец, значительная часть исследованных кристаллов относилась к сильнопоглощающим и вырезанные по определенным плоскостям пластинки приходилось утопать шлифованием и химическим травлением до толщин порядка 100 мкм, чтобы визуализировать дислокации по методу Ланга (черное изображение дефектов) или использовать метод Бормана (белое изображение дефектов) при большей толщине пластинок.

Аналогичные трудности с поглощением встречаются, когда обрабатывается методика исследования в геометрии на отражение. При фотографической регистрации дифракционной картины глубина проникновения

рентгеновских лучей в кристалл со стороны исследуемой поверхности имеет определенное влияние на формирование изображения локальных дефектов и макроискажений [O'Hara et al., 1972]. Поэтому длина волны и действующие рефлексы подбирались для каждого соединения индивидуально с целью получить хороший контраст, что дает большие преимущества, увеличивая разрешение дефектов. Большое поглощение также сокращает разницу в интегральных интенсивностях между идеально мозаичным и идеально совершенным кристаллами, уменьшая чувствительность определения плотности дислокаций методом интегральной интенсивности (в геометрии Брега).

Кристаллическая структура исследованных кристаллов также разнообразна, представлена типами структур от плотной гексагональной упаковки атомов кислорода в бромеллите и несколько искаженной гексагональной упаковки атомов кислорода в хризоберилле до сложных ромбоэдрических и моноклинных многоатомных структур (например, бериллат лантана, прустит) с большими параметрами элементарных ячеек (берилл, фенакит).

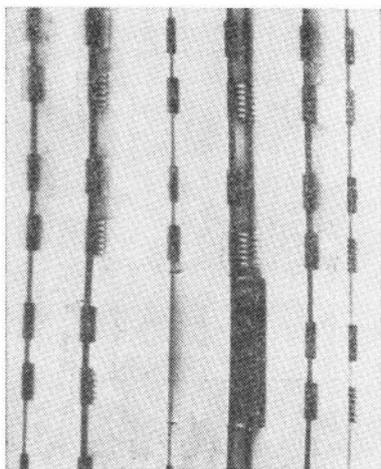
Указанные выше особенности кристаллов, а именно различная степень поглощения, сложная структура и широкий диапазон дефектности, наложили отпечаток на разнообразие методик исследований. Какие конкретно особенности экспериментов имели место в данной работе, указано при описании расшифровки реальной структуры каждого кристалла.

Некоторые общие приемы и методики, успешно примененные в наших работах, будут описаны ниже.

Большая часть трансмиссионных топограмм получена на серийном аппарате УРС-2,0 с рентгеновской трубкой БСВ-22 (проекция фокуса $0,4 \times 0,4$ мм) в камере ДТС-1 с длиной коллиматора 440 мм. В указанной аппаратуре сделаны полезные усовершенствования, например появились светонепроницаемая фотокассета с более удобным креплением в камере и приспособления, позволяющие работать не только в трансмиссионном варианте, но и в геометрии на отражение. Некоторые эксперименты проведены на установке [Рылов и др., 1979], на которой возможно выполнять исследования различными методами без переклейки кристалла. Дифрактометрические исследования выполнены на серийном дифрактометре ДРОИ-2,0, преобразованном в двухкристальный спектрометр с совершенным германиевым монохроматором (отражение 111).

Большие параметры ячейки и сложная структура некоторых кристаллов затрудняют применение традиционных «отражательных» методов Берга — Баррета и Шульца из-за наложений нескольких топограмм друг на друга или очень больших экспозиций. Для получения топограмм на отражение применен прием, который можно назвать методом фрагментной съемки. Заключается он в следующем. От очень острофокусного источника (мы применяли рентгеновскую трубку БСМ-1 с проекцией фокуса в брегговском направлении ~ 4 мкм) расходящийся пучок падает на участок кристалла (фрагмент) и отражается под углом θ_1 для компоненты спектра $K\alpha_1$ и θ_2 — для $K\alpha_2$. При большом расстоянии фокус — кристалл (А) и малом расстоянии кристалл — фотопластинка (Д) отраженные лучи $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ одновременно фотографируются на фотопластинке, причем для совершенного кристалла расстояние между этими линиями будет равно эталонному расстоянию, определяемому междублетным углом $\Delta\theta_{\alpha_1\alpha_2}$. Измерение взаимного наклона участков плоскости кристалла (макроизгиб, разориентированные области, блоки) приводит к изменению

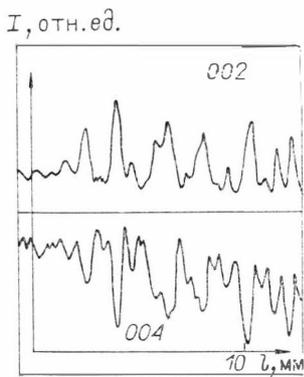
Р и с. 4. РТ на отражение по методу фрагментной съемки (см. схему на рис. 2) совершенного кристалла кремния. На кремний нанесены полоски нитрида кремния толщиной $\sim 2000 \text{ \AA}$. Визуализация полосок нитрида кремния произошла за счет деформации кремния под ними. Вертикальные полосы — дифракционные линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$. Отражение 400. $MoK\alpha_1$ -пзлучение. Ув. 5.



расстояния между линиями или резкому смещению их на границе блоков. Хотя этот способ съемки служит разновидностью традиционных методов, он имеет некоторые преимущества при исследовании плоских почти совершенных кристаллов, а именно: не дает наложений изображений других плоскостей; имеет высокое разрешение из-за малого угла сходимости лучей; применим для любых кристаллов; обладает значительной экспрессностью. Кроме того, особенность этого метода состоит в том, что топограмма фрагмента кристалла является по существу фотографическим подобием кривых качания (линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$), обладающих, как известно, высокой чувствительностью к искажениям решетки.

Для иллюстрации чувствительности метода можно привести снимок кристалла кремния, на поверхность которого нанесен тонкий слой аморфной пленки нитрида кремния в виде узких полосок. Из-за хорошей адгезии кристалла и пленки кристаллическая решетка на границе между ними деформируется, вследствие чего визуализируются полоски аморфной пленки даже шириной $\sim 3 \text{ мкм}$ (рис. 4). Этим методом исследованы субструктурные характеристики многих монокристаллов [Рылов и др., 1977; Рылов и др., 1981].

Монокристаллические монокристаллические элементы с большой плотностью дислокаций (N_d) не могут быть исследованы трансмиссионными методами Ланга и Бормана вследствие, во-первых, большой толщины образцов, во-вторых, по той причине, что изображения дислокаций на фотопластинке сливаются в одно сплошное поле почернения и уже нельзя оценить плотность дефектов в образце. В этом случае применены интегральные методы оценки N_d . Суть их заключается в том, что интегральная интенсивность увеличивается с ростом N_d , причем точность определения тем выше, чем больше разница между коэффициентом отражения идеально мозаичного и идеально совершенного кристаллов, которая, в свою очередь, увеличивается при уменьшении коэффициента линейного поглощения. Анализ показал, что даже в сильнопоглощающих кристаллах N_d может быть определена с точностью до полупорядка, если применять жесткое изучение (например, $AgK\alpha_1$) [Рылов, 1981]. Для доказательства хорошей работоспособности метода интегральной интенсивности была выполнена методическая работа на кристаллах арсенида галлия с известными плотностями дислокаций [Рылов, 1985].



Р и с. 5. Профили интенсивности (I) лауэ-отраженного луча при сканировании вдоль оси роста кристалла александрита, имеющего поперечные ростовые полосы. I зеркально обратно для различных порядков отражения. $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

В ходе исследования трансмиссионными методами в качестве вспомогательного и экспрессного способа оценки распределения неоднородностей в кристаллах на самописце прибора записывался профиль интенсивности (I) при сканировании пучком рентгеновских лучей вдоль сечения образца в направлении вектора дифракции. Так как I в сильной степени зависит от количества дефектов, то, проходя последовательно различные участки образца, лауэ-отраженный луч усиливается или ослабляется в соответствии с характером взаимодействия излучения и кристалла. Несмотря на техническую простоту этого приема он помогает обнаружить ранее не замеченные закономерности и эффекты, связанные с особенностями взаимодействия рентгеновских волновых полей с дефектными областями кристалла в условиях среднего поглощения ($\mu t \geq 4$). Анализ профилей интенсивности привел к экспериментальному обнаружению эффекта обращения цвета контраста дефектов на трансмиссионных топограммах, полученных при использовании различных отражений. Обращение контраста весьма наглядно демонстрируют профили I , полученные на кристаллах александрита (рис. 5).

Исследование сложных как по физическим, так и по кристаллографическим свойствам кристаллов неизбежно приводит к необходимости применения комплекса методов, как бы «освещающих» объект с разных сторон. Для таких целей создан оригинальный прибор [Рылов, 1982], позволяющий без переклейки кристалла получать обзорные трансмиссионные, локальные секционные и локальные фрагментные топограммы, записывать профиль интенсивности и, наконец, измерять параметры элементарной ячейки в выбранной точке по методу Бонда [Bond, 1960] с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ Å.

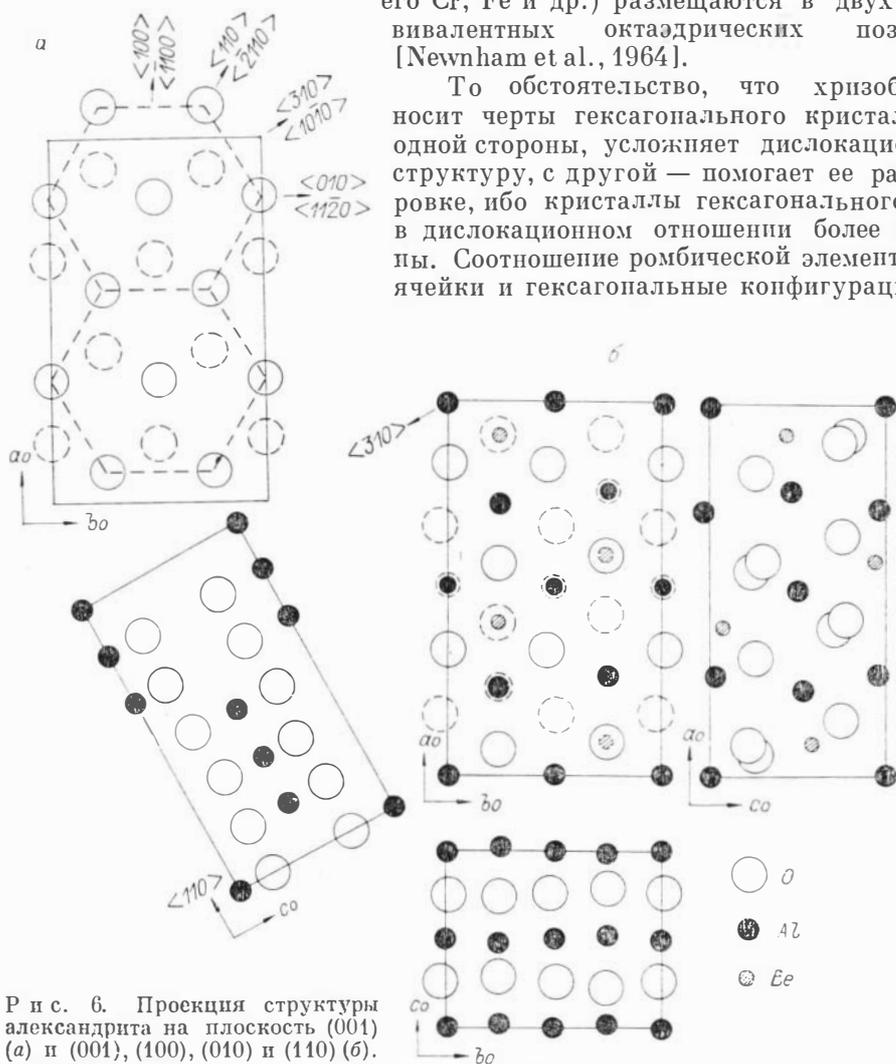
Дислокационная структура александрита. Исследованные образцы хризоберилла (александрита, $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$) выращены методом Чохральского [Матросов, Цветков, 1980] из иридиевых тиглей в контролируемой инертной атмосфере с направлениями вытягивания [001]; [100]; [010]. Распределение дислокаций и дислокационных образований в значительной степени зависит от направления роста кристалла и условий его выращивания. Закономерности образования, распространения и объемного размещения дислокационных ансамблей подробно описаны в наших работах [Рылов и др., 1981; Цветков и др., 1984].

Однако направление и условия выращивания существенно влияют на параметры дислокаций, их тип и конфигурацию, поэтому при описании

дислокационной структуры ниже будет также обращено внимание на условия образования кристаллов.

Характер дислокационной структуры зависит прежде всего от кристаллографических особенностей атомной структуры, а конфигурация дислокационных линий (ДЛ) в некоторых случаях прямо отображает симметрию. Кристаллы хризоберилла относятся к ромбической сингонии [Farrell et al., 1963] с пространственной группой $R\bar{3}m$ (в международном обозначении) $z=2$, изоструктурны ромбическому оливину, но структура может быть представлена как несколько искаженная гексагональная плотнейшая упаковка атомов кислорода. Атомы Be занимают восьмую часть тетраэдрических позиций, а Al (и замещающие его Cr, Fe и др.) размещаются в двух неэквивалентных октаэдрических позициях [Newnham et al., 1964].

То обстоятельство, что хризоберилл носит черты гексагонального кристалла, с одной стороны, усложняет дислокационную структуру, с другой — помогает ее расшифровке, ибо кристаллы гексагонального типа в дислокационном отношении более изучены. Соотношение ромбической элементарной ячейки и гексагональные конфигурации ре-



Р и с. 6. Проекция структуры александрита на плоскость (001) (а) и (001), (100), (010) и (110) (б).

а. Показаны только атомы кислорода. Ромбическая элементарная ячейка выделена сплошной линией, гексагональный мотив — пунктирной. Трехзначные индексы направлений относятся к ромбической ячейке, четырехзначные — к гексагональной.

б. Прослеживается одинаковое (слоистое) строение в проекциях (100) и (110), соответствующих гексагональным (1100) и (1010).

шетки, оказывающие влияние на форму ДЛ, представлены на рис. 6, а. Направления для гексагональной решетки обозначены четырехзначными индексами, а для ромбической трехзначными, при этом, например, направление $\langle 110 \rangle$ соответствует гексагональному $\langle \bar{2}110 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ — эквивалентному гексагональному $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ и $\langle 0001 \rangle$ совпадают, $\langle 310 \rangle$ отвечает $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ отвечает также эквивалентному $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Действующие плоскости скольжения свойственны кристаллам гексагонального типа. Четыре проекции структуры александрита на различные плоскости — (001) , (100) , (010) и (110) — показаны на рис. 6, б. Можно отметить преимущество плоскости (001) для скользящего смещения, так как при этом атомы располагаются слоями. В то же время аналогичная картина вырисовывается и на проекции (110) , ибо направление проектирования $\langle 310 \rangle$ эквивалентно направлению $\langle 100 \rangle$ (при гексагональном рассмотрении). Направления скольжения в плоскости (001) , таким образом, могут быть $\langle 010 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Экспериментальные данные показывают, что большая часть наблюдаемых нами дислокаций имеет вектор Бюргера (\bar{b}) $[010]$ или $[110]$. В кристаллах, выращенных по $[001]$ и $[100]$, подавляющее большинство дислокаций — краевого типа, а в выращенных по $[010]$, кроме краевых, имеются распространяющиеся вдоль оси роста $[010]$ прямолинейные впадины, ибо направление ДЛ совпадает с вектором Бюргера и лежит в плоскости скольжения (001) .

Конфигурации ДЛ различны в разных плоскостях срезов и зависят от того, в каком геометрическом соотношении находятся плоскости скольжения, вектора Бюргера и направления роста кристалла.

Направление роста $[100]$. В продольных срезах по плоскостям (001) и (010) наблюдаем прямолинейные краевые дислокации, большинство из них распространяются вдоль оси роста и являются, по видимому, чисто ростовыми. Встречаются также зигзагообразные и прямые ДЛ, имеющие различный наклон к оси роста. Большинство ДЛ зарождаются в призатравочной области, а также на включениях во время роста. Краевые дислокации, для которых выполняется условие $(\bar{g} \cdot \bar{b} \times \bar{n}) = 1$, имеют раздвоенное изображение, т. е. ДЛ состоят из двух близко расположенных линий. Двойной контраст возникает при особых обстоятельствах. Во-первых, должны выполняться условия чисто кинематического контраста, причем кристалл должен быть очень тонким ($\mu t \ll 1$); во-вторых значения кривой качания ω и модуля вектора Бюргера $|\bar{b}|$ должны быть сравнительно большими. Существующую зависимость эффекта раздвоения от свойств дислокаций мы использовали для определения знака и модуля $|\bar{b}|$, что, вообще говоря, представляет значительную проблему. Для определения модуля $|\bar{b}|$ была применена формула из работы [Authier, 1967], трансформированная для нашего случая чисто краевых дислокаций:

$$W = \frac{1}{2\lambda \cos \theta} \left[b_{\text{кр}} \frac{2 \cos \theta \cos 2\theta + (1 - 2\nu) \cos \theta}{2(1 - \nu)} \right] \frac{1}{x \cdot \omega}, \quad (1)$$

где W — расстояние между максимумами раздвоенного изображения; θ — угол дифракции (Вульфа — Брегга); x — коэффициент кратности; ω — полуширина кривой качания; ν — коэффициент Пуассона; $b_{\text{кр}}$ — модуль вектора Бюргера краевой дислокации.

Так как коэффициент Пуассона ν , входящий в формулу (1), неизвестен, была сделана попытка определить ν из имеющихся у нас экспериментальных данных.

Из теории дислокаций [Хирт, Лоте, 1972] известно, что отношение ширины винтовых и краевых дислокаций связано с ν соотношением

$$m = w_{\text{кр}}/w_{\text{винт}} = \frac{1}{1-\nu}. \quad (2)$$

Отношение m найдено по измеренным полным ширинам краевых и винтовых ДЛ в малодислокационных образцах. Оно оказалось равным $m = 1,25-1,40$, а вычисленное по формуле (2) $\nu = 0,2-0,25$.

Измерение величины раздвоения (расстояния между максимумами) проведены на нескольких изолированных дислокациях и дали среднее значение ~ 13 мкм. Вычисленный по формуле (1) модуль $|\bar{b}|$ оказался равен $5,46 (\pm 0,1) \text{ \AA}$.

Существует также другая формула, связывающая \bar{b} с экстинкционной длиной Λ и вектором дифракции \bar{g} [Tanneret al, 1978]:

$$W' \approx \Lambda(\bar{g} \cdot \bar{b})/2\pi, \quad (3)$$

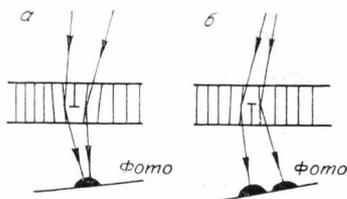
здесь W' — полная ширина дислокации.

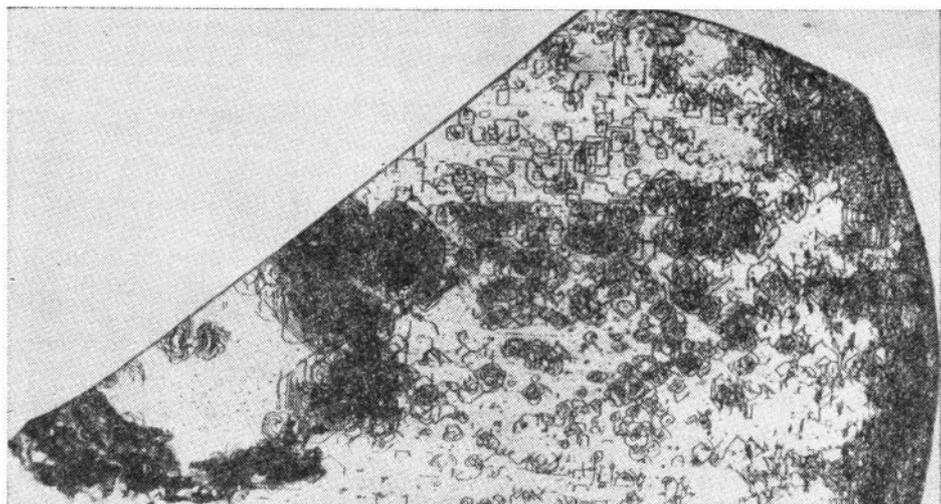
Ввиду того, что в (3) не входит коэффициент Пуассона, она была использована для контрольного определения $|\bar{b}|$. Для отражения 040 ширины ДЛ оказались в пределах $17,2-18,6$ мкм и тогда вычисленный по формуле (3) $|b| \approx 5,4 \text{ \AA}$.

Оба экспериментальных значения $|\bar{b}|$ вблизи к параметру элементарной ячейки александрита $b_0 = 5,476 \text{ \AA}$.

Эффект раздвоения контраста на два максимума можно использовать для определения знака вектора Бюргерса (т. е. знака дислокации). Подобный прием применен в работе [Chikawa, 1965] на тонких кристаллах CdS. Схема, поясняющая принцип формирования изображения, когда краевая дислокация идет параллельно поверхности; справа и слева от ядра — области максимальных искажений, показана на рис. 7. Отрицательные и положительные дислокации вызывают различное отклонение дифрагированных лучей — в одном случае лучи сходятся, а другом расходятся. При получении топограмм, меняя расстояние от кристалла до фотопластинки, можно добиться указанного эффекта. В наших экспериментах расстояние до фотопластинки устанавливалось в 4 мм, 20 и 55 мм, после чего кристалл переклеивался обратной стороной и съемка повторялась при тех же D . При положительном знаке на расстоянии 55 мм максимумы сливались в один, а при отрицательном — разделялись еще больше.

Р и с. 7. Схема формирования контраста положительной (а) и отрицательной (б) дислокации, параллельной поверхности [по Chikawa, 1965].

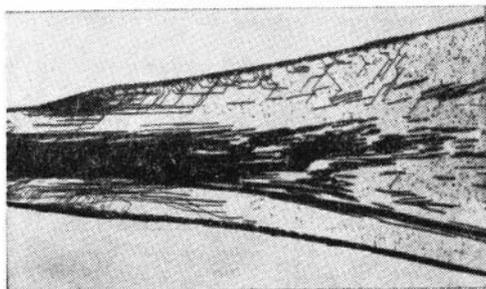




Р и с. 8. РТ пластинки александрита. Срез перпендикулярно оси роста $[100]$. В области А дислокации генерированы крупными пузырями. Б — периферийная часть кристалла с большой плотностью петлеобразных дислокаций. Отражение 040, $\text{MoK}\alpha_1$ -излучение. Ув. 11.

Таким образом, обнаруженный эффект раздвоения изображения ДЛ помог решить задачу определения не только направления, но знака и модуля вектора Бюргерса: $\bar{b} = [010]$ с $|\bar{b}| = 5,476 \text{ \AA}$.

Раздвоенное изображение проявляется не только у прямолинейных, но и у зигзагообразных, спиральных, петлеобразных дислокаций, наблюдающихся в срезах (100) , перпендикулярных оси роста $[100]$ (рис. 8), и частично в срезах, параллельных оси роста $[001]$ (рис. 9, продольный срез). Топограмма, показывающая характерные для александрита дислокационные образования в виде развитых петель и спиралей, дана на рис. 8. Отчетливо видно стимулирующее действие локальных микродефектов (они прослеживаются в середине петель в виде черных точек) на возникновение замкнутых контуров, развитие которых происходило по модели источника Франка — Рида или Бардинга — Херринга [Хирт, Лоте, 1972]. Такие образования возможны, например, при пересыщении вакансиями в «горячей» области только что образовавшегося кристалла. При значительной атомной концентрации вакансий сверх предела растворимости эти вакансии могут коагулировать и образовывать призматич-



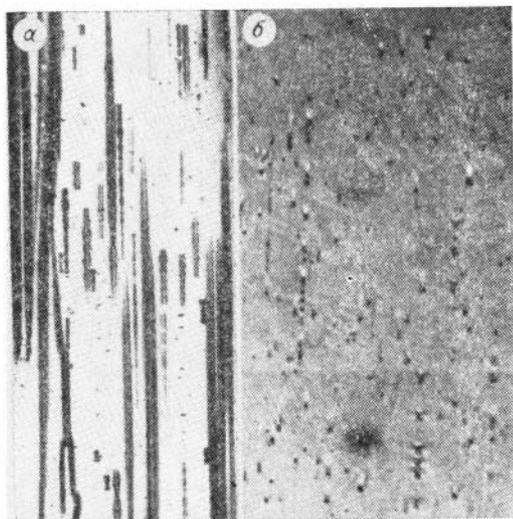
Р и с. 9. РТ продольного среза александрита (100) , выращенного по $[001]$. Отражение 040, $\text{MoK}\alpha_1$ -излучение.

Ув. 7.

Р и с. 10. Фрагмент РТ кристалла александрита, выращенного по [010] в отражении 400 (а) и то же, но в отражении 040 (б).

а. Изображение тонких каналов в виде трубочек с утолщениями. МоК α_1 -излучение. Ув. 15.

б. Видны точки и розетки, соответствующие дислокационным образованиям. МоК α_1 -излучение. Ув. 20.

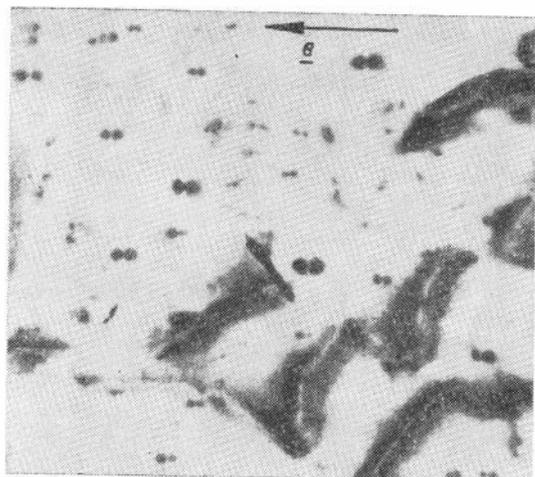


ческие петли, которые, в свою очередь, могут работать как источники дислокаций. Образовавшиеся дислокации размножаются путем переползания при активном взаимодействии с подвижными вакансиями. Забегая вперед скажем, что на пер-

ресыщение вакансиями указывает также наличие значительного количества геликоидальных дислокаций в кристаллах, выращенных по [001].

Характерную сетку гексагонального облика образуют ДЛ, генерированные крупными пузырями (рис. 8), в области Б, примыкающей к внешней поверхности кристалла, плотность таких криволинейных дислокаций значительно возрастает.

Направление роста [010]. Направление роста [010] в некотором смысле является особым для александрита, так как главная плоскость скольжения расположена вдоль оси роста, один из главных векторов Бюргерса, а именно [010], также направлен вдоль этой оси. В таких условиях складывается благоприятная ситуация для образования и распространения вдоль кристалла винтовых ДЛ, вектор Бюргерса которых [010]. Такие дислокации полностью не видны в отражениях типа 400 и слабо проявляются в других отражениях, например 620. Особенностью кристаллов, выращенных по [010], является то, что они содержат особого рода включения, представляющие тончайшие каналы, направленные строго вдоль оси роста. На топограммах эти включения проявляются в виде «трубочек» различного сечения (рис. 10, а) с утолщениями по внешним размерам, однако внутренний размер канала остается постоянным. На топограммах в отражении 040 контраст каналов полностью пропадает, но проявляются изображения локальных дефектов в виде трехлепестковых розеток (рис. 10, б), выстроенных рядами вдоль каналов п, по-видимому, связанных с ними генетически. По нашим предположениям, такие локальные дефекты являются дислокационными образованиями в виде петель, возникающих в местах наибольшего напряжения, создаваемого каналами. Для дислокационной структуры александрита вообще характерно повсеместное присутствие большого числа локальных дефектов. Имеющиеся у нас экспериментальные данные свидетельствуют о дислокационном характере проявляющихся на топограммах темных точек. Центрами зарождения наблюдаемых дислокационных петель могут быть выделения примесей или скопления вакансий. Доказательством присутствия дефектов не дислокационного характера, а скорее всего в виде сферических газовых включений, являются топограммы в отраже-



Р и с. 11. Изображение мелких газовых пузырей в виде двух овальных долек с линией нулевого контраста, перпендикулярной вектору дифракции \bar{g} . Отражение 400. $\text{MoK}\alpha_1$ -излучение. Ув. 15.

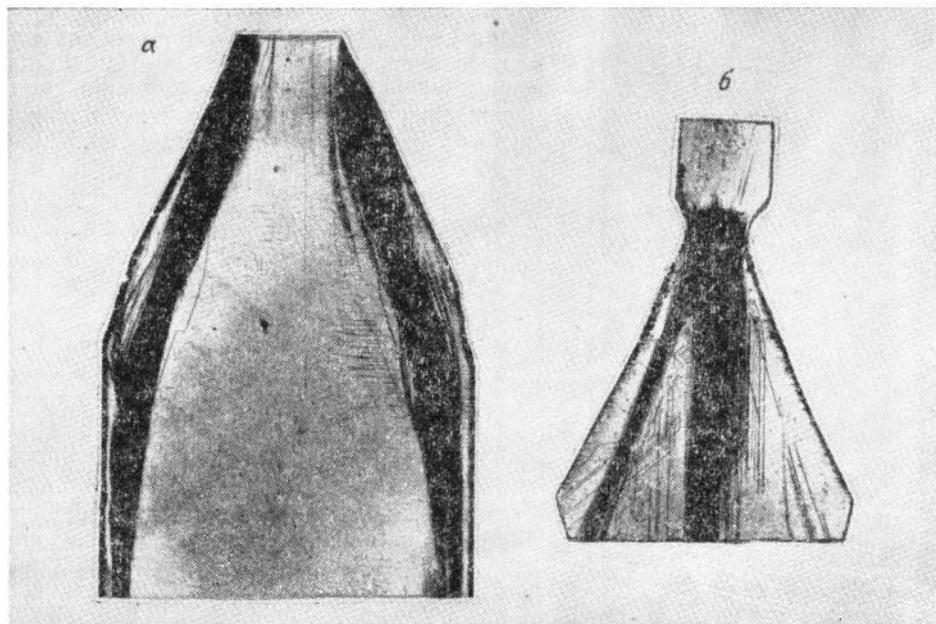
которых проявляется только вдоль вектора \bar{g} [Chikawa, 1967].

В сечениях, перпендикулярных оси роста $[010]$, не обнаружено каких-либо особых образований; топограммы показывают контраст в виде черных, черно-белых точек, розеток и отрезков, свойственных «торчковым» дислокациям [Данильчук, Никитенко, 1967; Миусков, Милевский, 1965].

Направление роста $[001]$. Это направление наиболее важно в практическом отношении. Плоскость скольжения в данном случае перпендикулярна оси роста, оба главных вектора Бюргера — $[010]$ и $[110]$ — лежат в этой же плоскости. Как уже указывалось, в александриде вблизи фронта кристаллизации существует пересыщение вакансиями, имеют место их активная диффузия и взаимодействие с дислокациями. При выращивании александрита по $[001]$ такое взаимодействие приводит к скольжению краевых дислокаций в сторону боковой поверхности кристалла, в результате чего более или менее мощные пучки прямолинейных дислокаций смещаются к периферии [Цветков и др., 1981]. Подвижность ростовых ДЛ в перпендикулярном оси роста направлении создает наиболее благоприятные условия для управления распределением дислокационных ансамблей в объеме кристалла.

Возможность такого управления путем применения «перетяжки» или оптимальной скорости разрачивания кристалла от затравки описана нами ранее [Цветков и др., 1984], а примеры приведены на рис. 12. В средней части кристалла, свободной от основных пучков дислокаций, наблюдается значительная плотность локальных дефектов, а ДЛ представлены в виде криволинейных сегментов, геликоилов и рядов петель. Конфигурация и направления таких дислокационных образований свидетельствуют так же о развитии и трансформации их в послеростовой период, когда температура кристалла еще очень высока, а пересыщение вакансий возрастает. Закручивание краевых ДЛ в геликоиды разного диаметра и шага зависит от локальных термодинамических условий, изменение которых приводит к распаду геликоида на отдельные кольцевые петли.

В перпендикулярных срезах (001) наблюдаются вихреобразные ДЛ, огибающие кристалл и сходящиеся к середине. Такие ДЛ склонны к об-



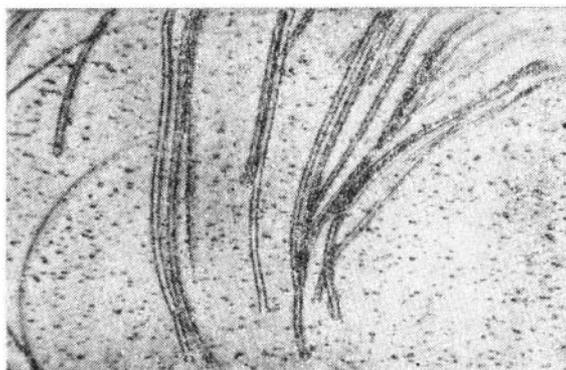
Р и с. 12. Фрагмент РТ кристалла александрита, выращенного по $[001]$ (а) и «фокусировка» основного столба дислокаций путем применения «перетяжки», т. е. заужения диаметра в верхней части (б).

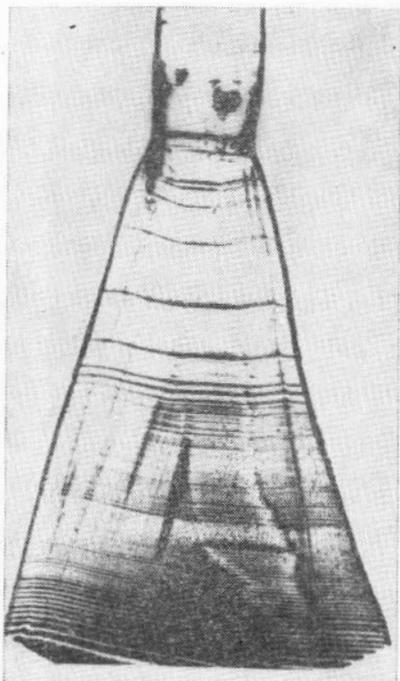
а. Мощные пучки дислокаций сместились к периферии. Отражение 401 , $MoK\alpha_1$ -излучение. Ув. 5
 б. Отражение 040 , $MoK\alpha_1$ -излучение. Ув. 5.

разованию диполей и выглядят на топограммах как близко расположенные параллельные линии (рис. 13).

Ростовые полосы. Помимо протяженных ДЛ, их скоплений и пучков в кристаллах александрита всегда присутствуют почти равномерно распределенные локальные дефекты. Такие дефекты могут также вызывать серьезные помехи в квантовых генераторах, и поэтому необходимо выяснить их природу и, по возможности, ослабить влияние. На топограммах появляются ростовые полосы разных типов — от крупных аperiодичных до очень мелких периодически расположенных вдоль оси

Р и с. 13. Пары дислокаций, наблюдающиеся в срезе (001) , перпендикулярном оси роста александрита. Отражение 040 , $MoK\alpha_1$ -излучение. Ув. 20.



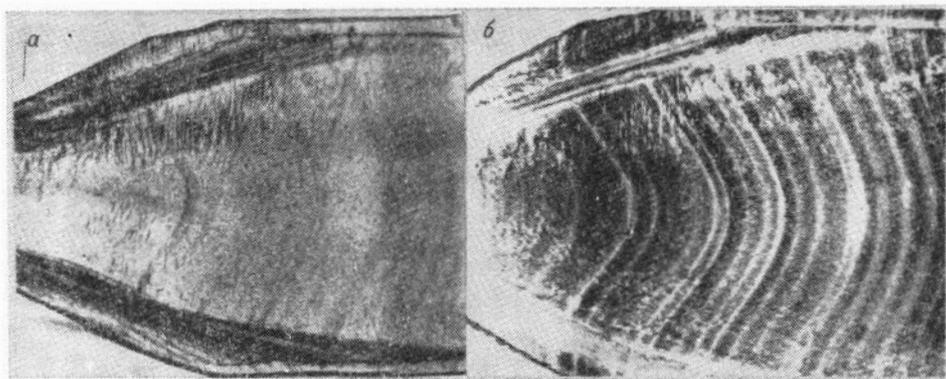


Р и с. 14. Ростовые полосы в александрите, выращенном по [001]. Пластика (100), отражение 004, $\text{MoK}\alpha_1$ -излучение. Ув. 6.

роста (рис. 14). Полный анализ всех ростовых полос выходит за рамки данной статьи; здесь мы остановимся только на тех из них, которые выглядят как протяженные вдоль оси кристалла области, т. е. вызывают равномерное изменение интенсивности на топограммах и состоят, вероятно из субтопографических микродефектов. Доказательством того, что такие ростовые полосы проявляются не за счет изменения параметров ячейки, а вследствие присутствия большого числа псевидимых дефектов, служит изменение интегральной интенсивности в области полос, т. е. отсутствие ориентационного контраста. Субтопографическими дефектами микроскопических размеров могут быть как дислокационные петли, так и преципитаты, однако в настоящее время отдавать предпочтение тем или другим

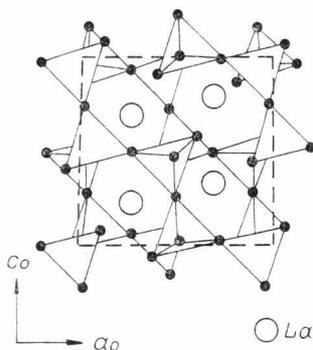
преждевременно, хотя работа в этом направлении ведется. Две топограммы одного и того же участка кристалла, полученные в разных излучениях — $\text{MoK}\alpha_1$ и $\text{CuK}\alpha_1$, приведены на рис. 15, на котором прослеживается значительно большая чувствительность более длинноволнового медного излучения к микродефектам. Этот факт со всей определенностью свидетельствует о значительной роли мелких дислокационных петель (или преципитатов) в формировании контраста ростовых полос на топограммах.

Резюмируя все сказанное, отметим, что хотя дислокационная структура в основных чертах уже расшифрована, в александрите есть еще достаточно много интересных деталей, имеющих значение для понимания



Р и с. 15. РТ одного и того же кристалла александрита в разных излучениях: а — $\text{MoK}\alpha_1$ -, б — $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение. Отражение 004. Ув. 5.

Р и с. 16. Проекция кристаллической структуры бериллата лантана на плоскость (010). Показан каркасный мотив из бериллиевых тетраэдров.



тех процессов, которые формируют реальную структуру, а значит, влияют на качество и свойства кристаллов.

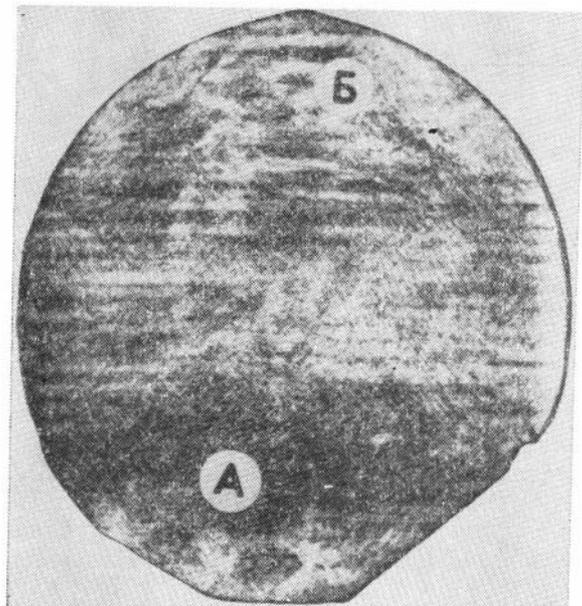
Ростовые дефекты в бериллате лантана. Бериллат лантана ($\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_9$), моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$ ($z = 4$) относится к сильнопоглощающим рентгеновские лучи кристаллам. Дислокационная структура его практически не изучена, и, следовательно, неизвестны пространственная ориентация, распределение по кристаллу и параметры дислокаций, в основном определяющие на данном этапе совершенство (а значит, свойства) крупных безблочных кристаллов. Кристаллы бериллата лантана выращены из расплава методом Чохральского [Матросов и др., 1977] в атмосфере аргона на ориентированные затравки. Направления вытягивания примерно совпадали с кристаллофизическими осями x , y , z , имеющими по отношению к кристаллографическим осям следующие углы отклонения: $a_0 \wedge x$ и $c_0 \wedge z = 31,7^\circ$, ось y совпадает с осью e_0 . Необходимость выращивания кристаллов по кристаллофизическим осям вызвана тем, что бериллат лантана является перспективным материалом для оптических квантовых генераторов [Morris et al., 1975].

Кристаллическая структура уточнена в работе [Harris, Yakel, 1968], и представляет собой трехмерный каркас из бериллиевых тетраэдров (рис. 16). Атомы La занимают большие неправильные полиэдры с координацией 10. Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 7,536 \text{ \AA}$; $e_0 = 7,348 \text{ \AA}$; $c_0 = 7,439 \text{ \AA}$; $\beta = 91^\circ 33'$. Визуально прослеживается диагональный мотив из тетраэдров с небольшим отклонением от оси x (или z).

В настоящей работе кристаллы исследовались трансмиссионными сканирующими топографическими методами с применением $\text{MoK}\alpha$ -излучения в камере ДТС-1, для чего изготавливались тонкие пластинки и после механической обработки полировались химически для удаления нарушенного слоя по методике, описанной в работе [Рылов и др., 1985]. Ввиду большого значения коэффициента поглощения μ , даже для тонких кристаллов $\mu t = 4$, поэтому контраст дислокаций был бормановский (или промежуточный), т. е. дефекты на топограммах изображены белыми линиями на темном фоне.

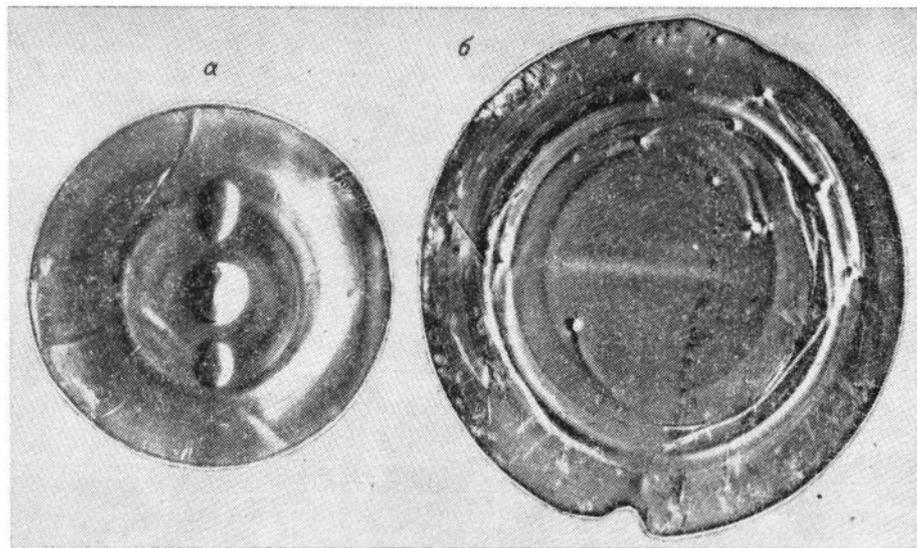
Как видно из топограмм и измерений интегральной интенсивности [Рылов и др., 1985], плотность дислокаций варьирует в широких пределах как от кристалла к кристаллу, так и в объеме одного кристалла (рис. 17): область А малодислокационная, в области Б индивидуальные дислокации практически не разрешаются. Топограммы перпендикулярных срезов, выращенных по оси y кристаллов, практически не имеющих

Р и с. 17. РТ бериллата лантана по методу Бормана. Срез, перпендикулярный оси роста x . А — малодислокационная область, Б — дислокации практически не разрешаются. Отражение 020. МоК α -излучение. Ув. 10.



лах, выращенных по оси x , наоборот не наблюдается кольцевой полосчатости, но имеется более или менее густая сетка из пересекающихся под определенным углом сравнительно коротких отрезков дислокаций (см. рис. 17). Дислокации обнаруживают тенденцию выстраиваться в стенки, образующие неширокие ленты параллельно направлению $[010]$ (рис. 19).

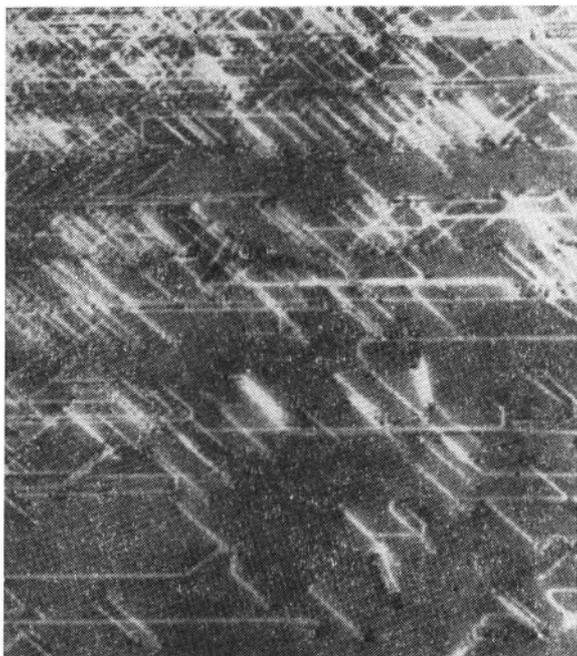
дислокаций, но обладающих сильновыраженной полосчатостью в виде колец, даны на рис. 18. На топограмме рис. 18, а видны, кроме того, проявления гранного роста. Контраст в виде круглого (в центре) и овальных (по бокам) черно-белых областей возникает из-за различия в параметрах ячейки при неодинаковой адсорбции изоморфных примесей разными гранями. В кристал-



Р и с. 18. РТ бериллата лантана. Отражение 200, МоК α -излучение. Ув. 7.

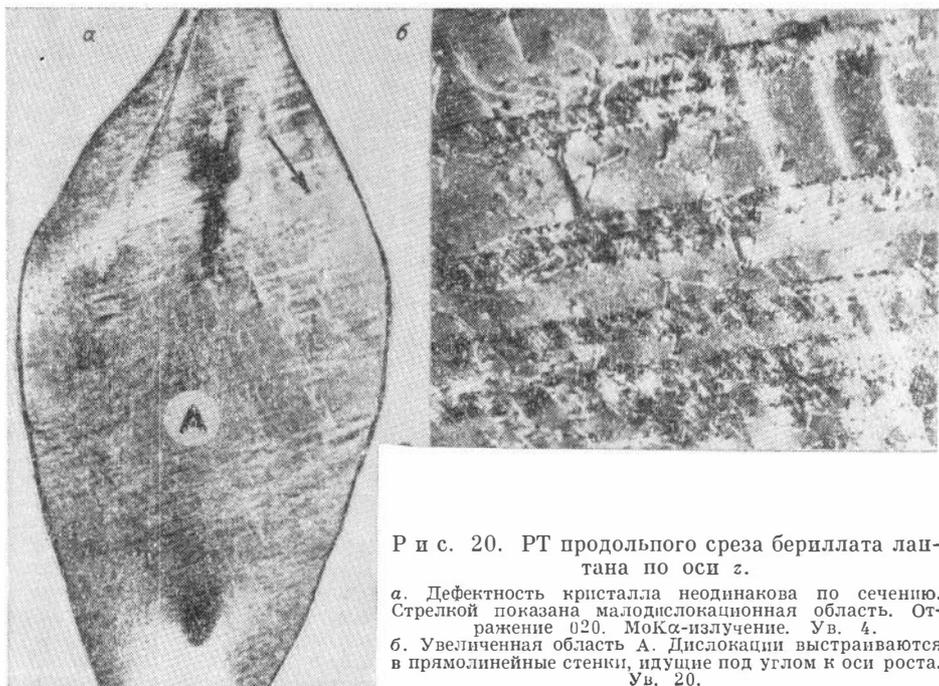
а. Проявление гранного роста при вытягивании в направлении y . Объяснения в тексте.
б. Срез, перпендикулярный оси роста y . Наблюдается концентрическая ростовая полосчатость.

Р и с. 19. Бериллат лантана. Фрагмент РТ среза, перпендикулярного оси роста x . Дислокации выстроены в наклонные стенки (расположены горизонтально). Отражение 020, MoK α -излучение. Ув. 30.



Кристаллы, выращенные вдоль оси z , также не обладают выраженной кольцевой зональностью. Распределение дислокаций по кристаллу неоднородное: имеются области малодислокационные и даже бездислокационные (рис. 20, а).

В отличие от алесандрита в кристаллах бериллата лантана ДЛ не образуют протяженных пучков, идущих вдоль всего кристалла, а представляют характерную сетку или выстраиваются в прямолинейные стенки (см. рис. 19; 20, б). Направления распространения ДЛ значительно больше подчиняются симметричным свойствам кристаллов, чем ростовой ориен-



Р и с. 20. РТ продольного среза бериллата лантана по оси z .

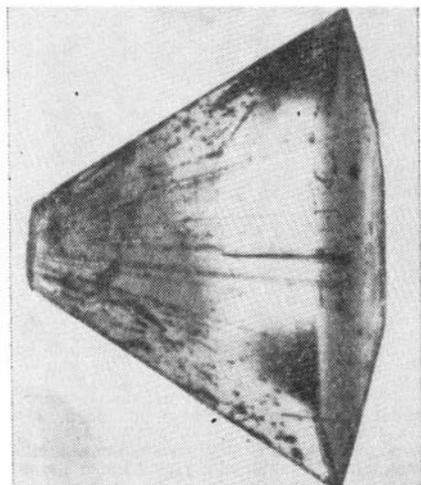
а. Дефектность кристалла неодинакова по сечению. Стрелкой показана малодислокационная область. Отражение 020, MoK α -излучение. Ув. 4.
б. Увеличенная область А. Дислокации выстраиваются в прямолинейные стенки, идущие под углом к оси роста. Ув. 20.

тапи. В настоящее время на основании имеющегося экспериментального материала изучаются свойства и параметры дислокационных дефектов.

Особенности реальной структуры бромеллита. Структура бромеллита (BeO) значительно менее сложна по сравнению, например, с александритом и бериллатом лантана и представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку атомов кислорода, в тетраэдрических пустотах которой размещены атомы бериллия, т. е. BeO в дислокационном отношении можно рассматривать как обычный гексагональный кристалл.

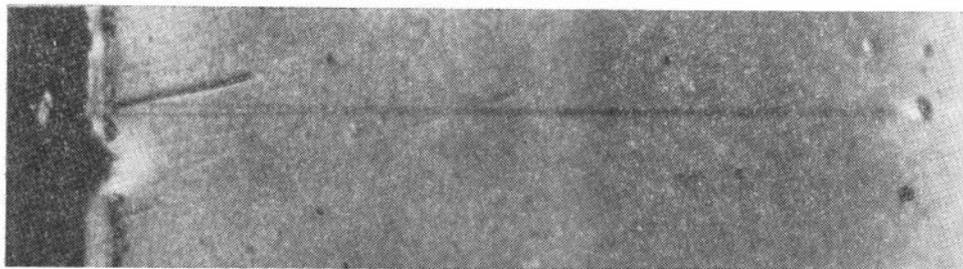
Совершенство структуры кристаллов BeO изучали многие исследователи [Austerman et al., 1965; Austerman et al., 1967; Chikawa, Austerman, 1968]. Рентгеновские дифракционные исследования впервые вскрыли внутренние дефекты на первый взгляд совершенных кристаллов. Кроме дислокаций обнаружено и доказано существование так называемых инверсионных двойников [Austerman, Gehman, 1966; Chikawa, Austerman, 1968], которые проявляются на рентгеновских топограммах как объемные центральные стержни обратной полярности. Позднее были обнаружены и рентгенотопографически изучены дефекты упаковки [Chikawa, Austerman, 1974]. Дислокации в BeO немногочисленны. Интересной особенностью дислокационной структуры является наличие центральной линии в призматических и пирамидальных кристаллах, идентифицированной как винтовая дислокация или небольшая группа их. Обращают на себя внимание дефекты механически поврежденной поверхности, так как они трудно удаляются отжигом и даже химическим травлением. Обнаруживаются также те зоны роста, которые параллельны растущей грани. Они проявляются из-за неравномерного распределения невидимых точечных дефектов в матрице и на границе.

Наши исследования проведены на кристаллах BeO , выращенных методом постоянного температурного градиента из раствора — расплава щелочных вольфраматов [Маслов и др., 1980]. Основными гранями кристаллов являются призма $\{1010\}$, пирамида $\{1011\}$, моноэдры (0001) и $(000\bar{1})$. Наиболее часто встречающиеся дефекты кристаллов — крупные включения флюса-расплава, а также генерированные ими густые сетки дислокаций краевого типа и винтовые дислокации, идущие вдоль оси c_0 по центральной части призматических и пирамидальных кристаллов (рис. 21).



Незначительное поглощение рентгеновских лучей позволяет исследовать целые кристаллы толщиной до 5 мм без какой-либо дополнительной обработки. Встречаются кристаллы призматического типа, содержащие одну прямолинейную винтовую дислокацию в центре призмы. При топографирова-

Р и с. 21. РТ пирамидального кристалла BeO с естественными гранями. Объемный эффект изображения достигается за счет одновременной визуализации боковых граней и моноэдра, на который выходят прямолинейные винтовые дислокации. Отражение 002 . $\text{MoK}\alpha_1$ -излучение. Ув. 15.

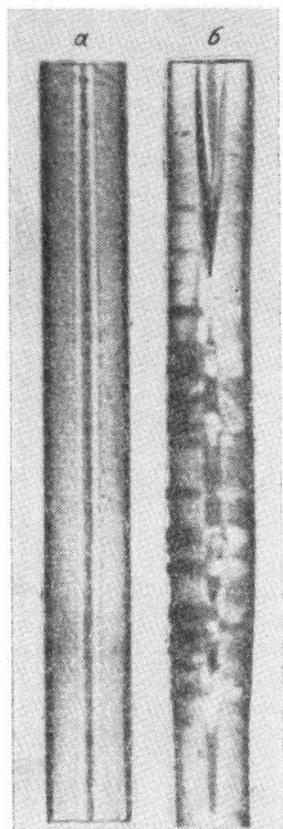


Р и с. 22. Фрагмент пластинки BeO. Визуализация местоположения выходов двух винтовых дислокаций, исходящих из включения. Отражение 002. MoK α_1 -излучение. Ув. 50.

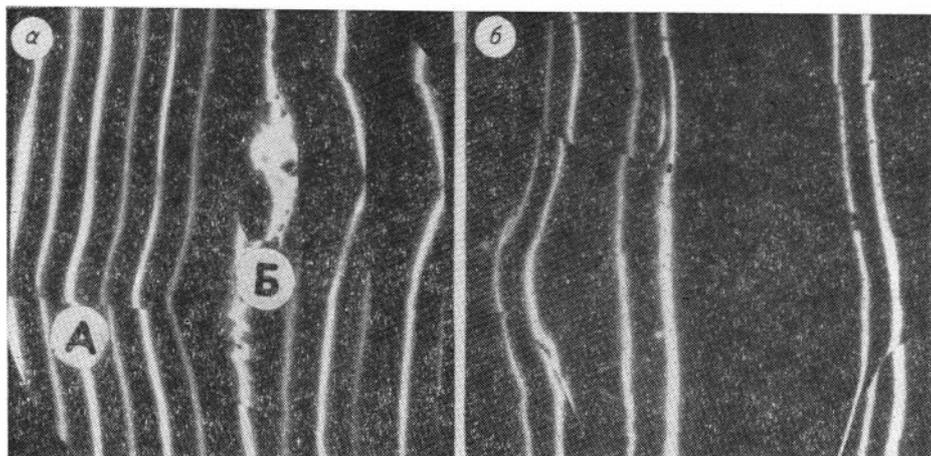
нии кристаллов сравнительно большой толщины в определенных условиях можно получить объемный эффект на топограмме, т. е. по одному снимку получить представление о пространственном размещении дислокаций в объеме кристалла. Топограмма по Лангу пирамидального кристалла с плоской гранью пинакоида показана на рис. 21. Винтовые дислокации идут в направлении оси c_0 и выходят справа в центральной части пинакоида, визуализация которого произошла благодаря особому ходу лучей и нарушенной структуре острых ребер призмы за счет механических повреждений. На рис. 22 две расходящиеся из одного центра — достаточно крупного включения — винтовые дислокации выходят на боковую поверхность пластинки BeO. Места выхода обеих дислокаций стали видными за счет теневого эффекта, создаваемого ямками травления (белые фигурки на темном фоне).

Для исследования влияния дислокаций и других структурных дефектов на объемные искажения во всем кристалле BeO применен метод секционной топографии. В случае отсутствия дефектов (рис. 23, а) снимок представляет собой неискаженные интерференционные полосы. Единичные дислокации, пересекающие изображение, нарушают регулярность полосы (рис. 23, б), а при плотности дислокаций 10^2 — 10^3 см $^{-2}$ полосы исчезают совсем, свидетельствуя об искажении всего объема кристалла.

Топографические исследования кристаллов BeO показывают высокое совершенство отдельных образцов, что свидетельствует о реальной возможности выращивания высокосовершенных кристаллов при соблюдении определенных технологических режимов.



Р и с. 23. Секционная топография пластинки BeO, показывающая отсутствие объемных искажений (а), и искажения, распространяющиеся от единичных дислокаций (б). Отражение 100. MoK α_1 -излучение. Ув. 30.



Р и с. 24. РГ на отражение по методу фрагментной съемки кристалла парателлурита (а) и фрагментная съемка блочного кристалла прустита (б).

а. А — граница крупных блоков с разориентировкой около 40 с, Б — область с развитой макро- и микроблочностью. Изгиб дифракционных линий свидетельствует о деформации плоскости. Отражение 220. $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Ув. 5.
 б. Излом дифракционных линий свидетельствует о наличии границ блоков, изгиб — о деформации плоскостей. Отражение 300. $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Ув. 6.

Структура и дислокации в парателлурите и прустите. Отличительной особенностью этих двух материалов для акустооптики, повлиявшей на методику рентгенодифракционных исследований, является сильное поглощение рентгеновских лучей, а также специфичность физических свойств кристаллов: низкая твердость и хрупкость. Кроме того, невысокая симметрия и сравнительно сложная структура не позволяют легко решать задачи, связанные с изучением как субструктуры в прустите, так и дислокационной структуры в парателлурите.

Исследование субструктуры. Субструктура (т. е. блочность, малоугловые границы, макроискажения, механические повреждения и т. д.) в высокосимметричных кристаллах обычно исследуется известными рентгеновскими методами Барга — Баррета, Шульца, Ховарда — Добротта, Фудживара, Гинье — Тенневина и др. [Прямые методы..., 1965].

В нашем случае при исследовании сложных кристаллов кроме указанных методов дополнительно был применен простой, информативный и удобный метод «фрагментной» съемки, описанный на с. 140 данной статьи и впервые примененный в работах [Рылов и др., 1977; Рылов и др., 1981].

На ранних этапах разработки технологии выращивания совершенных кристаллов как прустита, так и парателлурита обнаруживаются блочное строение и развитая макромозаичность, связанная с повышенной плотностью дислокаций. На топограммах (рис. 24) показаны примеры таких несовершенных кристаллов с разориентированными блоками и деформированными плоскостями. Форма дифракционных линий отображает различные субструктурные характеристики образца парателлурита: в области А — границу крупных блоков с разориентировкой около 40'', в области Б дифракционная линия значительно уширена и фрагментирована из-за развитой микро- и макроблочности (рис. 24, а). Изгиб линий свидетельствует о деформации кристаллической решетки. Подобная

картина наблюдается в кристалле прустита (рис. 24, б). Черные точки на фоне белых дифракционных линий соответствуют теневому контрасту от инородных включений микроскопических размеров.

Ввиду того, что визуализация микродефектов дислокационного типа при повышенной их плотности ($\sim 10^5$ — 10^6 см $^{-2}$) невозможна, были разработаны дифрактометрические методики определения плотности дислокаций на основе измерения интегральной интенсивности рентгеновских лучей в геометрии на отражение [Рылов, 1981; Рылов и др., 1985]. Метод интегральной интенсивности незаменим при исследовании кристаллов при плотности дислокаций 10^5 — 10^9 см $^{-2}$.

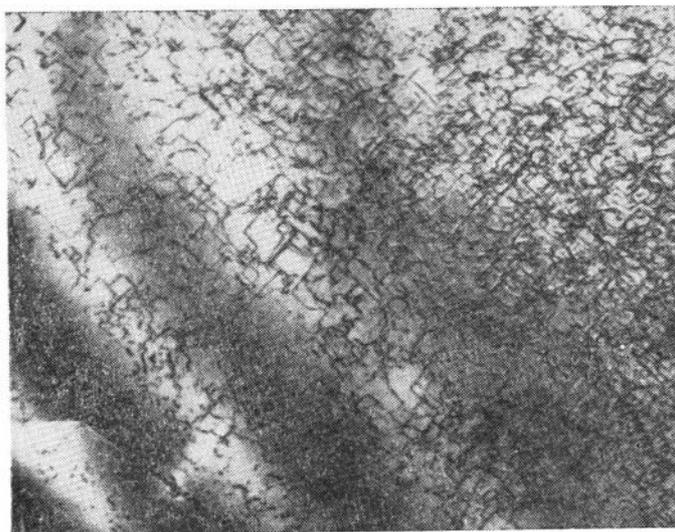
В дальнейшем было повышено качество монокристаллов α — TeO $_2$, и появилась возможность исследовать дислокационную структуру.

Кристаллы, изученные рентгенотопографическим методом Ланга, выращены по методу Чохральского в направлении [110] [Винокуров и др., 1977]. Рентгеновское излучение сильно поглощается парателлуридом, поэтому для топографирования готовились очень тонкие пластинки, чтобы выполнялись условия $\mu t \leq 1$ ($\mu = 173$ см $^{-1}$ на MoK α и 82 см $^{-1}$ на AgK α_1 -излучении [Рылов и др., 1981]). Пластинки вырезались параллельно плоскостям (001), (100), (110) и затем подвергались химическому утонению и полированию. В некоторых случаях для улучшения кинематического контраста образцы стравливались на клин вплоть до образования сквозного отверстия. Для предотвращения изгиба и механического повреждения поверхностей пластинок по их периметру сохранялась рамка шириной 1,5 мм из более толстого нетравленного материала. Топограммы получены на MoK α -излучении в отражениях 110, 200, 004 и других hkl . Наиболее характерна картина из сетки ломаных линий, прямолинейные ступеньки которых имеют направление 110 (рис. 25). Если образец развернуть в камере таким образом, чтобы вектор дифракции \vec{g} оказался параллелен прямолинейным отрезкам, то эти отрезки полностью теряют дифракционный контраст и тогда наблюдаются только те участки ДЛ, которые перпендикулярны действующему вектору дифракции. При этом картина топограммы состоит из одинаково направленных штрихов. Этот факт свидетельствует о том, что изображения получены от краевых или смешанного типа дислокаций с большой краевой компонентой.

В других проекциях характер дислокационной картины меняется. На топограмме от (100)-пластинки в отражении 004 дислокации проявляются в виде точек или коротких утолщенных штрихов, вытянутых в направлении $\langle 010 \rangle$, а в отражении 200 линии имеют сложную зигзагообразную форму с прямоугольными уступами, параллельными преимущественно направлению $\langle 100 \rangle$ и в меньшей степени — $\langle 001 \rangle$. Еще более сложная картина получена при топографической съемке (110): пластинки в отражении 110 прямоугольных участков изображения дислокационных линий здесь нет, в то же время зигзагообразные линии имеют тенденцию вытягивания в направлениях нормалей к плоскостям (111) с образованием дислокационной сетки.

Трансмиссионные топограммы показывают, что дислокации в кристаллах парателлурита распределены равномерно и не содержат протяженных линейных участков в направлении роста.

Дислокационная структура парателлурита изучалась также в геометрии на отражение. В формировании изображения дислокационной структуры при съемке на отражение принимает участие приповерхностный слой, толщина которого зависит от поглощения рентгеновского излучения



Р и с. 25. Дислокации в пластинке (001) парателлури́та. Отражение 200; слева внизу чередующиеся темные и белые полосы — проявление интерференции «Pendellösung» на клинообразном участке.

в образце и условий съемки. В нашем случае толщина слоя составляла всего лишь 5—25 мкм, поэтому рабочая поверхность образцов подготавливалась особенно тщательно.

Съемка проводилась на образцах толщиной не менее 3 мм. С поверхности, параллельных (001), стравливали до 100 мкм для удаления нарушенного слоя. Рентгеновская ориентировка образцов в процессе изготовления осуществлялась на дифрактометре ДРОИ-1,5 с точностью $\pm 5'$.

На топограмме, полученной от поверхности (001) в отражении 118, геометрия съемки была асимметричной с углом падения рентгеновского луча на поверхность около 6° . Образец размерами $30 \times 10 \times 4$ мм был вырезан из центральной части кристалла вдоль направления выращивания и просканирован по всей поверхности. Здесь также наблюдается равномерное распределение коротких изогнутых дислокационных линий по сечению кристалла, за исключением периферийной области, в которой эти линии вытягиваются на расстояние до 5 мм вдоль направления выращивания с небольшими отклонениями в сторону естественной боковой поверхности кристалла. Съемка на отражение применялась также для оценки размеров нарушенной области вокруг мелких включений в кристаллах. Была получена топограмма затравочного кристалла, в котором имелись микроскопические включения вблизи одного из торцов, видимые под микроскопом. В радиусе около 2 мм вокруг этих включений на топограмме обнаруживается резкое возрастание плотности дислокаций и линий скольжения в направлениях $\langle 100 \rangle$, в то время как остальная часть затравки содержит равномерно распределенные дислокации с небольшой N_d и может быть использована для выращивания кристаллов.

Таким образом, в исследованных образцах парателлури́та, выращенных методом Чохральского, дислокации распределяются хаотически

и состоят из отдельных ступенек, ориентированных преимущественно в направлениях $\langle 110 \rangle$.

Протяженные линейные участки зигзагообразных дислокационных линий, вытянутых вдоль образующей боковой поверхности, наблюдаются только в периферийных участках кристаллов. Характер погасания изображений свидетельствует о том, что в кристаллах преобладают дислокации краевые или смешанного типа с большой краевой составляющей.

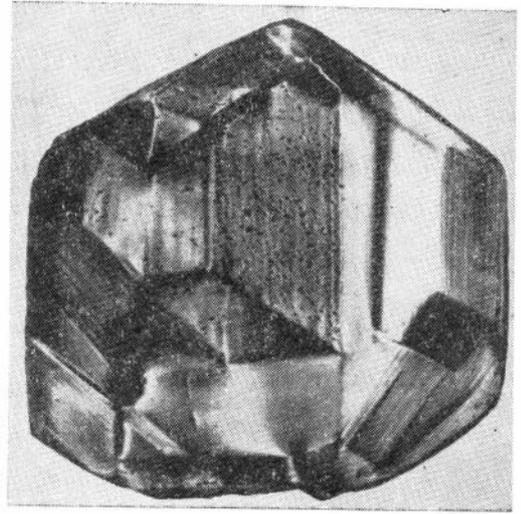
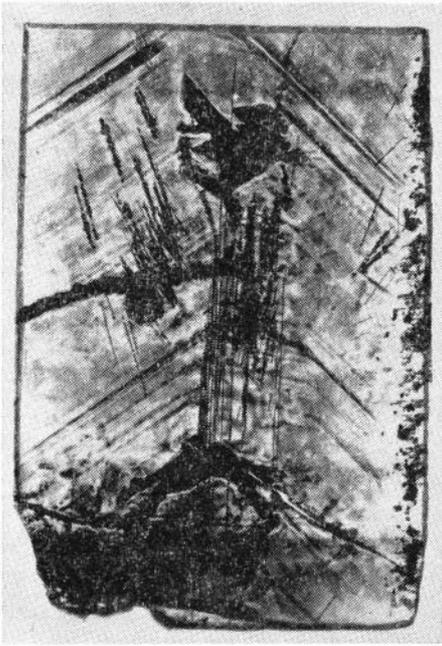
Топография природных бериллов. Исследование природных бериллов методом рентгеновской дифракционной топографии может служить примером реконструкции истории образования кристаллов. В последнее время интерес к монокристаллам бериллов возрос, вероятно, благодаря интересным физическим свойствам, позволяющим использовать этот материал в качестве генераторов излучений.

Природные бериллы из месторождений Бразилии и Мадагаскара неоднократно привлекали внимание исследователей [Scandale et al., 1979a, b; Graziani et al., 1981; Herres, Lang, 1983; Yoshimura et al., 1985; и др.]. К настоящему времени изучены основные типы дислокаций и их параметры, отмечены некоторые закономерности формирования реальной структуры в зависимости от механизма и условий роста. Особое внимание уделено изучению секториального строения кристаллов, так как они в значительной мере характеризуют как историю роста, так и совершенство структуры.

Рентгенотопографические исследования бериллов различных месторождений СССР предприняты нами более пяти лет назад [Лебедев, Рылов, 1986]. Особое внимание уделено морфологии, химизму и внутреннему строению образцов с более высокой степенью совершенства, которое позволяет изучать ростовые дефекты также с помощью топографии (рис. 26).

Дислокации распространяются обычно в направлении роста граней и не выходят за пределы того сектора роста, в котором они образовались, но при изменении направления роста дислокации тоже резко изменяют свое направление. Кроме базальных с направлением $\langle h0\bar{h}0 \rangle$ и $\langle hki0 \rangle$ и осевых $\langle 000l \rangle$, на наших топограммах присутствуют пирамидальные дислокации, идущие под углом к оси c_0 и примерно перпендикулярно растущим граням пирамиды (обычно это $\{11\bar{2}1\}$ и $\{10\bar{1}1\}$). Отдельные образцы обнаруживают в центральной части только пирамидальный рост, и тогда на топограммах продольных срезов проявляется наклонная к оси c_0 зональность, а дислокации представлены короткими отрезками, так как ограничены поверхностями вырезанной из кристалла продольной (вдоль оси c_0) пластинки (см. рис. 26). При таком пирамидальном росте одномоментное массовое образование микровключений происходит также в плоскости роста. Если вырезать пластинку под углом $\sim 30^\circ$ к оси c_0 , то на некоторых топограммах можно зафиксировать плоскости, в которых сконцентрированы такие когерентные микровключения (рис. 27), особенно наглядно видимые на стереопарах. Секториальный рост бериллов очень четко проявляется также в пинакоидальных срезах в виде шестиугольных реберных звезд или их частей, имеющих вид перфорированных лент.

Особый интерес вызывают планарные нарушения структуры [Рылов, Лебедев, 1983], не отмечавшиеся ранее при рентгенографических исследованиях природных кристаллов берилла. Среди многочисленной полосчатости планарные дефекты, внешне напоминающие дефекты упаковки, выделяются регулярностью интерференционных полосок и окаймлением



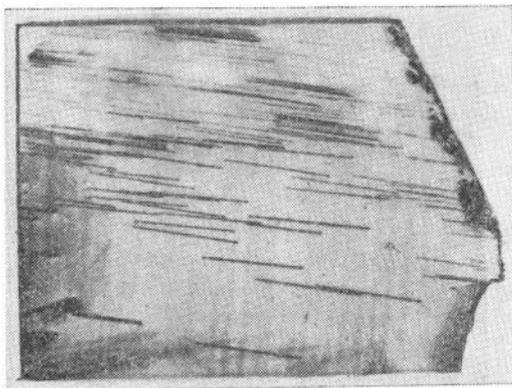
Р и с. 27. РТ среза под углом $\sim 30^\circ$ к оси призматического кристалла берилла. Визуализирована часть пирамидальной плоскости роста с многочисленными включениями (черные точки). Отражение $10\bar{1}0$. $MoK\alpha$ -излучение. Ув. 6.

Р и с. 26. Ростовые дефекты в берилле: дислокации, включения, полосы роста, границы секторов, трещины. Пластика (110) вырезана из середины призматического кристалла. Отражение 002, $MoK\alpha$ -излучение. Ув. 3.

отрезками линий дислокационного типа. От обычной зональной полосчатости они принципиально отличаются тем, что при замене длины волны используемого излучения меняется количество интерференционных полосок. (Например, в $MoK\alpha$ -излучении четыре полоски, а в $CuK\alpha$ — десять полосок при примерно одинаковой общей ширине изображения дефекта.) Скорее всего, эти дефекты представляют собой плоскости нарушения регулярного кристаллического строения, например типа дефектов упаковки, границ деформационных двойников, антифазных границ или других нарушений, на которых нет больших изменений когерентности кристаллической решетки. Причина их пока не ясна. Они могут быть связаны с атомно гладкой границей секторов или с напряжениями, возникающими при остывании сформировавшегося кристалла за счет резкой анизотропии коэффициентов теплового расширения берилла вдоль осей a_0 и c_0 при температуре ниже $300^\circ C$ [Morosin, 1972]. При этом наиболее сильные напряжения возникают на границах пирамид роста граней разных простых форм. Этими же напряжениями, по-видимому, обусловлена аномальная двуосность бериллов.

Визуализация внутренних дефектов в оливине, фенаките и кварце. Изучение реальной структуры и реконструкцию истории образования кристаллов можно считать наиболее полными, если наряду с традиционными оптическими, химическими, спектроскопическими методами будет осуществлена рентгенотопографическая визуализация внутренних дефектов, в том числе и таких, которые невидимы оптически. Тем не менее

Р и с. 28. РТ по методу Ланга пластинки фенакита. Прямолinéйные дислокации идут наклонно к поверхности. Отражение 220. $\text{MoK}\alpha_1$ -излучение. Ув. 10.

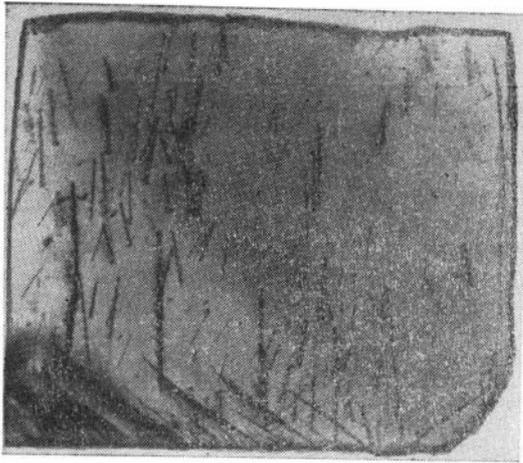


рентгенотопографически изучены еще далеко не все кристаллы минералов и синтетических камней.

Оливин является спутником алмазов и представляет глубинные породы, образующиеся при высоких давлениях и температурах. По этой причине весьма желательно установить связь между состоянием структуры и условиями образования кристаллического материала.

Оливины, имевшиеся в нашем распоряжении, представляли собой небольшие (2—3 мм) бесформенные зерна с фигурами растворения на боковых поверхностях. В таких сложных условиях, когда зерна не ориентированы по осям и не вырезаны по необходимым плоскостям, был применен трансмиссионный метод, использующий точечный микрофокус или слаборасходящееся синхротронное излучение (СИ). При съемке в белом излучении регистрировалась лауэграмма высокого разрешения. Каждое пятно снимка представляло отдельную топограмму всего кристаллика в определенном отражении hkl . Предварительными исследованиями установлено отличие топограмм, соответствующих оливинам алмазоносной и неалмазоносной породы. В связи с малыми размерами зерен желательно увеличить статистику результатов, поэтому в камеру для съемки на СИ-излучении устанавливались сразу несколько зерен. Ориентированные и вырезанные в виде пластинок зерна для изучения более предпочтительны, так как кристаллы оливина сильно искажены, вероятно, присутствием большого числа дефектов и разрешение изображения падает. С учетом такой специфики сконструирована и изготовлена специальная камера для экспрессной ориентировки зерен на СИ-излучении и последующей ориентированной шлифовки. К ориентированным пластинкам оливина могут быть применены интегральные дифракционные методы, позволяющие изучать кристаллы при наличии высокой плотности дислокаций и других дефектов.

Впервые визуализированы дислокации в фенаките из уральского месторождения. Из массивного полугогранного блока вырезались пластинки толщиной 0,5—1 мм, полировались и травились в расплавленном КОН. Рентгеновские топограммы по методу Ланга показали незначительное количество дислокаций, а отдельные части кристаллов не обнаруживали нарушений (рис. 28). Дислокационные линии в фенаките прямолinéйны, идут в одном направлении с некоторым угловым разбросом. В наших образцах отрезки ДЛ наклонны по отношению к поверхности пластинок, поэтому изображаются в виде линий с периодическими

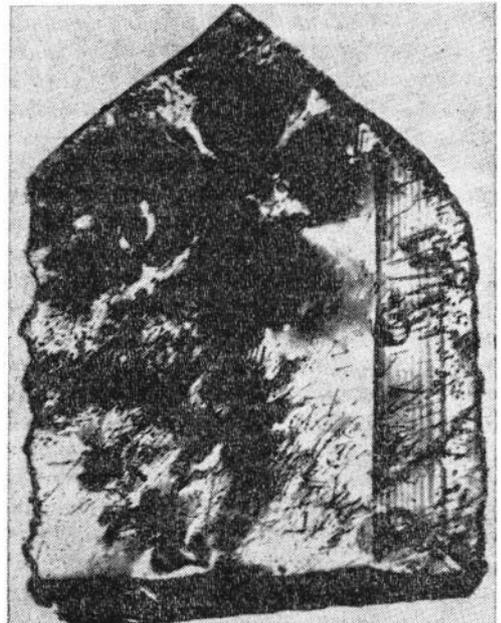


Р и с. 29. Изображение в виде нолюса прямолнейных наклонных дислокаций в кварце. Отражение 1011. МоК α -излучение. Ув. 10.

интерференционными явлениями. В этом отношении фенакит подобен кварцу, топограмма которого приведена на рис. 29.

По результатам первых экспериментов фенакит имеет малонискаженную решетку и, вероятно, так же, как кварц, может быть искусственно выращен с достаточно совершенной структурой.

Кварц, являясь распространенным порообразующим минералом, во многих случаях применяется как индикатор различных физико-химических процессов и условий образования. С другой стороны, состояние реальной структуры природных кварцев имеет широчайшие пределы: от почти идеально совершенных монокристаллов до мелкодисперсных порошков. В том случае, когда объектами исследования служат несовершенные кристаллы, рентгенотопографические методы Лапга и Бормана, а также некоторые отражательные теряют информативность или неприменимы совсем. Заложенная в таких кристаллах большая информация должна извлекаться с помощью других приемов, например комбинированием нескольких рентгеновских дифракционных методов — топографических, дифрактометрических и синхротронных. Приведем такой пример. В породах достаточно часто встречаются кварцевые блоки — полукристаллы с одной-двумя плоскими гранями. Индексы грани можно установить по кристаллографическим признакам, или, более точно, — рентгенографически. К плоским граням применена отражательная методика, при этом получаем сведения о субструктуре и при благоприятных обстоятельствах — некоторые данные о микроструктуре. Если окажется, что блоки, из которых состоит образец, разориентированы на небольшие углы или сами блоки достаточно крупны, тогда есть возможность применить методы на просвет, включая



Р и с. 30. РТ по методу Лапга несовершенного кристалла кварца. На большей части топограммы дефекты не разрешаются. Отражение 1011. МоК α -излучение. Ув. 8.

синхротронные (предварительно вырезав пластинку параллельно исследуемой грани.) Наконец, от поверхности грани дифрактометрическим методом интегральной интенсивности определяем плотность дислокаций и точные углы разориентировки мелких блоков мозаики. Еще более полную информацию можно получить, исследуя несовершенный кристалл с несколькими гранями различных простых форм.

Подобная работа проводилась на кристаллах, у которых можно было найти грани призмы $\{10\bar{1}0\}$ и пирамиды $\{11\bar{2}1\}$. Визуально кристаллы выглядели мутновато-прозрачными и, следовательно, можно было предполагать наличие большого количества дефектов. Были вырезаны пластинки, параллельные указанным граням, затем отполированы и протравлены в HF. Топограммы по Лангу действительно показали высокую плотность дефектов, причем изолированные дислокации разрешались только в отдельных областях, тогда как в целом снимок теряет свою максимальную информативность (рис. 30). На этих же образцах проведено определение плотности дислокаций методом интегральной интенсивности в брегговской геометрии, которая оказалась действительно повышенной ($N_d = 10^5 - 10^7 \text{ см}^{-2}$) и предельной для трансмиссионных методов топографии. По дифракционным кривым (кривым качания) можно было определить углы разориентации отдельных мелких блоков (до десятков минут), а по уширению отдельных пиков — судить об угловом распределении микроблоков мозаики.

ЭКСПРЕССНЫЕ МЕТОДЫ ИЗЛУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

Одним из существенных недостатков рентгено топографии является длительность эксперимента, т. е. малая экспрессность. В связи с этим в настоящее время уделяется большое внимание разработке экспрессных методов топографии и ее аналогов. Разработаны рентгеновские установки, в которых вместо фотоматериалов применяются телевизионные системы визуализации. Кроме экономии времени достигается возможность регистрировать динамические процессы типа фазовых переходов, роста кристаллов, разрушения и т. д. Источником рентгеновских лучей служат мощные аппараты с вращающимся анодом. Другое достижение экспрессности — применение синхронного излучения, интенсивность которого на несколько порядков выше излучения обычной рентгеновской трубки. Один снимок СИ-топограммы можно сделать за секунды и, следовательно, можно выполнять эксперименты *in situ* даже с применением обычных фотоматериалов. Из непрерывного (белого) спектра СИ-излучения с помощью многократных монохроматоров вырезается узкая длина волны с $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-7}$, что на несколько порядков меньше ширины спектральной линии рентгеновской трубки, а также получить пучок рентгеновских лучей с очень малой расходимостью на площади в несколько квадратных миллиметров, т. е. получить почти плоскую волну.

Осуществление указанных выше преимуществ достигается применением весьма дорогостоящего и часто несерийного оборудования. Однако повышения экспрессности можно достичь и на обычном рентгеновском оборудовании с помощью таких приемов, как запись профилей интенсивности на просвет и отражение, фрагментная съемка, двухкристалльная и однокристалльная дифрактометрия и, наконец, обычная съемка в белом СИ-излучении. Все эти приемы применялись в данной работе и изложены выше.

Вместе с тем мировая практика применения топографии показывает нетривиальность топографических картин, получаемых от индивидуальных образцов, по той причине, что разнообразие контраста всей гаммы дефектов достаточно велико и зачастую различные нарушения не могут быть «видимы» на одном снимке. Визуализация и расшифровка топограмм требует участия специалиста по топографии, а иногда и последующего машинного моделирования механизма формирования тех или иных нарушений. В каждом конкретном случае решаются такие вопросы, как ожидаемое разрешение; природа информации, заключенная в снимке; применимость тех или иных методов; время экспозиции и т. д. Например, для выявления микродефектов определенной природы не годится та техника (методика), которая применима для изучения дислокаций. Определение вектора Бюргера по правилу погасания годится для высокосимметричных кристаллов, но в случае низкосимметричных требуются дополнительные исследования. Отсюда ясно, что несмотря на высокую информативность и существенное повышение экспрессности, топография не может стать конвейерным способом контроля качества кристаллов и устройств, но остается эффективным методом в физике твердого тела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение разнообразных методов рентгеновской дифракционной топографии позволило изучать разнообразные по свойствам, природе и генезису кристаллы. Извлечение информации, заложенной в реальной структуре образцов, зависит не только от общего развития топографической техники, но и от того, насколько методика дифракционных исследований приспособлена к конкретному случаю.

Многие из рассматриваемых здесь соединений изучались впервые. Это синтетический александрит, бериллат лантана, прустит, парателлурит, а также природный фенакит. Другие материалы ранее были изучены мало (берилл, оливин) или получены по другой технологии (бромеллит). Полнота изученности зависела как от объективных причин, таких как сложность объекта, так и от характера поставленной задачи. Если одни объекты необходимо изучать и далее для полной расшифровки дислокационной структуры (александрит, бериллат лантана, парателлурит и др.), то для других можно ограничиться только сведениями о субструктуре.

Современные достижения топографических методов создают реальную возможность исследовать любые кристаллы, причем большим преимуществом надо считать то обстоятельство, что информацию можно получать от значительных по объему цельных кристаллов или их участков без разрушения.

Автор благодарит Е. Г. Цветкова, А. С. Лебедева, В. Н. Матросова, А. Я. Родионова, А. П. Елисеева, Б. Г. Ненашева, А. А. Годовикова, А. Л. Суткину за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Винокуров В. А., Букин Г. В., Годовиков А. А. и др. Выращивание монокристаллов парателлурита методом Чохральского // V Всесоюзное совещание по росту кристаллов: Тезисы докладов.— Тбилиси, 1977.— С. 141.
- Данильчук Л. Н., Никитенко В. И. Прямые наблюдения винтовых дислокаций, перпендикулярных поверхности монокристалла кремния // Физика твердого тела.— 1967.— Т. 9.— С. 2027—2034.

- Лебедев А. С., Рылов Г. М. О связи строения и состава кристаллов берилла // Минералогическая кристаллография и ее применение в практике геолого-разведочных работ.— Киев: Наукова думка, 1986.— С. 131—142.
- Маслов В. А., Рылов Г. М., Мазуренко В. Г. и др. Условия выращивания, строение и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов BeO // 6-я Международная конференция по росту кристаллов: Расширенные тезисы докладов.— М.: 1980.— Т. 3.— С. 268—269.
- Матросов В. Н., Тимошечкин М. И., Цветков Е. Г. и др. Исследование условий кристаллизации бериллата лантана // V Всесоюзное совещание по росту кристаллов: Тезисы докладов.— Тбилиси, 1977.— С. 167—168.
- Матросов В. Н., Цветков Е. Г. Выращивание монокристаллов хризоберилла // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980.— С. 83.
- Миусков В. Ф., Милевский Л. С. Рентгенодифракционное изучение полей искажений вокруг дислокаций в кристаллах кремния // Неорган. материалы.— 1965.— Т. 1.— С. 1267—1271.
- Прямые методы исследования дефектов в кристаллах.— М.: Мир, 1965.— 351 с.
- Рылов Г. М. Зависимость интегральной мощности береговых отражений рентгеновских лучей от плотности дислокаций в кристаллах с большим поглощением // Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981.— С. 78—83.
- Рылов Г. М. Рентгеновский спектрометр на основе гониметра ГУР-5 для измерения параметров элементарной ячейки больших и малых кристаллов // Аппаратура и методы рентгеновского анализа.— 1982.— № 27.— С. 104—110.
- Рылов Г. М. Метод интегрального отражения рентгеновских лучей. Измерение на кристаллах GaAs // Рентгенография и молекулярная спектроскопия минералов.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985.— С. 112—116.
- Рылов Г. М., Годовников А. А., Ненашев Б. Г. Рентгеновский спектрометр для измерения параметров решетки монокристаллов по методу Бонда и съемка топограмм // XII Всесоюзное совещание по применению рентгеновских лучей для исследований материалов: Тезисы докладов.— М., 1979.— С. 151.
- Рылов Г. М., Калашников А. П. Экспериментальное определение коэффициента линейного поглощения рентгеновских лучей в парателлурите ($-\alpha\text{TeO}_2$) // М., 1981.— 6 с.— Деп. в ВИНТИ 26.08.80 г., № 3875-80.
- Рылов Г. М., Калашников А. П., Винокуров В. А. Исследование неоднородностей в монокристаллах парателлурита методами рентгеновской топографии // Синтез и рост современных кристаллов и пленок полупроводников.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981.— С. 149—152.
- Рылов Г. М., Лебедев А. С. Визуализация планарных дефектов в кристаллах берилла рентгенотопографическим методом // IX Всесоюзное совещание по рентгенографии минерального сырья: Тезисы докладов.— Казань, 1983.— С. 133—134.
- Рылов Г. М., Матросова Т. А., Матросов В. Н., Сорокин И. Н. Определение плотности дислокаций в синтетических кристаллах бериллата лантана // Рентгенография и молекулярная спектроскопия минералов.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985.— С. 117—121.
- Рылов Г. М., Сербуленко М. Г., Годовников А. А., Ненашев Б. Г. Исследование неоднородностей монокристаллов прусита методами рентгеновской топографии // Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977.— Ч. 3.— С. 302—305.
- Рылов Г. М., Цветков Е. Г., Матросов В. Н., Годовников А. А. Рентгенотопографическое наблюдение дислокаций в синтетических монокристаллах хризоберилла (александрита) // Кристаллография.— 1981.— Т. 26, вып. 2.— С. 362—365.
- Хирт Дж., Лоте П. Теория дислокаций.— М.: Атомиздат, 1972.— 600 с.
- Цветков Е. Г., Рылов Г. М., Матросов В. Н. Связь дислокационной структуры с условиями выращивания монокристаллов хризоберилла // Физика кристаллизации.— Калинин: КГУ, 1981.— С. 47—56.
- Цветков Е. Г., Рылов Г. М., Матросов В. Н. Закономерности формирования и распределения дислокаций в монокристаллах хризоберилла, выращиваемых из расплава методом Чохральского // Кристаллография.— 1984.— Т. 29, вып. 1.— С. 111—117.
- Austerman S. B., Gehman W. G. The inversion twin: prototype in beryllium oxide // J. Materials science.— 1966.— V. 1.— P. 249—260.
- Austerman S. B., Newkirk J. B., Smith D. K. Study of defect structures in BeO single crystals by X-ray diffraction topography // J. Appl. Phys.— 1965.— V. 36.— P. 3845—3822.

- Austerman S. B., Newkirk J. B., Smith D. K., Newkirk H. W. Etching studies of beryllium oxide crystals // J. Materials science.— 1967.— V. 2.— P. 378—387.
- Authier A. Contrast of dislocation images in x-ray transmission topography // Advances in X-ray analysis.— 1967.— V. 10.— P. 9—31.
- Bond W. L. Precision lattice constant determination // Acta Crystallogr.— 1960.— V. 13.— P. 814—818.
- Chikawa J. X-ray topographic observation of dislocation contrast in thin CdS crystals // J. Appl. Phys.— 1965.— V. 36.— P. 3496—3502.
- Chikawa J. X-ray diffraction contrast from impurity precipitates in CdS single crystals // Advances in X-ray analysis.— 1967.— V. 10.— P. 153—158.
- Chikawa J. X-ray double-crystal method of analysing microstrains with BeO single crystals // Advances in X-ray analysis.— 1968.— V. 11.— P. 394—400.
- Chikawa J., Austerman S. B. X-ray diffraction contrast of inversion twin boundaries in BeO crystals // J. Appl. Cryst.— 1968.— V. 1.— P. 165—171.
- Chikawa J., Austerman S. B. Stacking faults in BeO crystals // J. Appl. Cryst.— 1974.— V. 7.— P. 394—395.
- Farrel E. F., Fang J. H., Newham R. E. Refinement of the chrysoberyl structure // The American mineralogist.— 1963.— V. 48.— P. 804—810.
- Graziani G., Scandale E., Zarka A. Growth of a beryl single crystal — history of the development and the genetic medium // J. Appl. Cryst.— 1981.— V. 14.— P. 241—246.
- Harris L. A., Yakel H. L. The crystal structure of $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_3$ // Acta Crystallogr.— 1968.— V. 824.— P. 672—682.
- Herres N., Lang A. R. X-ray topography of natural beryl using synchrotron and conventional sources // J. Appl. Cryst.— 1983.— V. 16.— P. 47—56.
- Howard J. K., Dobrott B. D. Compositional X-ray topography // J. Electrochem. Soc.— 1966.— V. 113, N 6.— P. 567—573.
- Morosin B. Structure and Thermal expansion of beryl // Acta Crystallogr.— 1972.— V. B28.— P. 1899—1903.
- Morris R. C., Cline C. F., Begley R. F. et al.— Lanthanum beryllate: a new rare-earth ion laser host // Appl. Phys.— Lett.— 1975.— V. 27, N 8.— P. 444—445.
- Newham R., Santiro R., Pearson J., Jansen C. Ordering of Fe and Cr in chrysoberyl // Amer. Miner.— 1964.— V. 49.— P. 427—430.
- O'Hara S., Halliwell M. A. G., Childs J. B. The optimum choice of reflexion to reveal dislocations in gallium arsenide by x-ray reflexion topography // J. Appl. Cryst.— 1972.— V. 5, N 6.— P. 401—407.
- Rylov G. M., Lebedev A. S. Planar defects in natural beryl // XIII Congress of the international union of crystallography.— Hamburg, 1984.— 327 p.
- Scandale E., Scordari F., Zarka A. Etude des défauts dans des monocristaux naturels de beryl. I. Observations des dislocations // J. Appl. Cryst.— 1979a. V. 12.— P. 70—77
- Scandale E., Scordari F., Zarka A. Etude des défauts dans des monocristaux naturels de beryl. II. Etude de croissance // J. Appl. Cryst.— 1979b.— V. 12.— P. 78—83.
- Tanner B. K., M. A. Phil D. X-ray diffraction topography.— Pergamon Press, 1978.— 174 p.
- Yoshimura J., Koishi Y., Suzuki C. An X-ray topographic study of the growth textures of natural beryl // J. Crystal. Growth.— 1985.— V. 73.— P. 275—288.

*В. С. Павлюченко,
А. С. Лебедев, С. В. Каргальцев*

О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ТУРМАЛИНОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

После исследования В. Эппрехта [Epprecht, 1953], показавшего наличие взаимосвязи между параметрами элементарной ячейки турмалинов и их составом, появился ряд работ [Владыкина и др., 1975; Волошин, Латышева, 1977; Афонина и др., 1980], в которых были предложены методики определения драгитовой, шерловой и эльбаитовой составляющих

природных образцов по данным рентгеновской дифрактометрии. Для определения параметров элементарной ячейки турмалинов исследователи используют пики 122 и 051, расположенные в области $2\theta < 40^\circ$, которые однозначно индицируются и имеют довольно большую интенсивность.

Однако они не могут дать достаточно высокой точности (не более $0,01 \text{ \AA}$) в определении a_0 и c_0 . Использовать же с этой целью отражения, расположенные в области больших углов, где точность на порядок выше, можно лишь после надежного их индцирования. Авторы же работ [Владыкин и др., 1975; Афонина и др., 1980] взяли за основу при индцировании данные Т. Томисака [Tomisaka, 1968].

В работе Т. Томисака даны дебаеграммы синтетических турмалинов, снятых в камере при $D = 57,3 \text{ мм}$. Приводимая им точность d/n ($0,0001$) в области малых углов вызывает сомнения, а при индцировании допущен ряд ошибок (сюда надо отметить наличие отражений, запрещенных в пространственной группе $R3m$ несоответствие некоторых d/n приспанным им индексам). Наиболее корректно проиндцирована дифрактограмма дравита, приведенная в справочнике «PDF-Inorganic» [1981]. Она получена на дифрактометре с высоким разрешением, что привело к расщеплению многих двойных пиков. Аналогичные данные для турмалинов других типов в литературе отсутствуют. Поэтому мы проиндцировали четыре природных образца турмалинов, близких по составу к эльбаиту, шерлу, дравиту и тилазиту. На основании этих данных были определены и уточнены параметры элементарных ячеек природных и синтетических образцов, а также проведено сравнение результатов, полученных различными методами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Из четырех природных образцов турмалинов были выделены монокристаллические блоки размером не более $0,1 \text{ мм}$ и методом Вайссеберга на гониометре РГНС-1 сняты развертки слоевых линий при вращении вокруг осей a и c . Рентгенографический анализ турмалинов выполнен на дифрактометре ДРОН-3,0, излучение $\text{CuK}\alpha$, графитовый монокроматор на отраженном пучке, набор щелей $0,5 : 8 : 0,25 \text{ мм}$. Трубка БСВ-22, режим съемки $V = 40 \text{ кв}$, $I = 30 \text{ мА}$. Полные дифрактограммы снимались со скоростью $2\theta = 1/2 \text{ град/мин}$, а отдельные пики со скоростью $2\theta = 1/4 \text{ град/мин}$ и отметкой через $0,1^\circ$. Скорость движения ленты 600 мм/ч . В качестве эталона применялся металлический кремний высокой чистоты. Используя параметры, определенные на монокристаллах, и координаты атомов, взятые из оригинальных работ С. Фортье и Г. Доннея [Fortier, Donnay, 1975] для шерла, Г. Доннея и Р. Бартона [Donnay, Barton, 1972] для эльбаита и работы М. Г. Горской и соавторов [1985], были рассчитаны теоретические дифрактограммы для различных турмалинов. Расчет велся на машине ЕС с использованием системы программ «Поликристалл», разработанной в Институте катализа СО АН СССР. Химический анализ природных образцов выполнен после измельчения кристаллов в молибденовом контейнере.

Определение Li, Na, K, Pb, Cs, Ca, Mg, Mn, Sr проводилось атомно-абсорбционным методом на приборе «Перкин-Элмер» модели 400; Si, Ti, Fe и F определялись спектрофотометрическим методом на фоторефракто-

Химический состав природных и синтезированных турмалинов

Оксид	Природные				Синтезированные		
	Эльбаит	Шерл	Дравит	Тсиланзит	Алюминий-содержащие	Железистые	Магnezиальные
SiO ₂	37,25	35,20	37,30	34,88	38,15	34,97	37,57
Al ₂ O ₃	43,06	33,38	37,35	41,20	50,28	31,18	39,36
MgO	0,02	0,40	7,61	0,02	0,01	0,00	9,65
CaO	0,43	0,17	0,29	0,27	0,00	0,00	0,00
FeO	0,08	14,4	0,85	0,34	0,09	17,31	0,01
MnO	1,74	0,19	0,04	7,07	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,03	0,28	0,25	0,08	0,00	0,00	0,00
B ₂ O ₃	10,51	9,05	10,71	10,70	—	—	—
Li ₂ O	1,38	0,02	0,01	0,50	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,98	1,30	1,02	1,21	0,03	2,52	2,75
K ₂ O	0,02	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
Ca ₂ O	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,94	1,14	0,37	0,92	—	—	—
П. п. п.	3,72	2,24	3,80	3,38	—	—	—
Σ	100,16	97,84	99,28	100,59	88,59	85,93	89,34

Примечание. Химический анализ природных образцов выполнен Н. А. Балакиревой и О. Н. Торяник. Микронзондовый анализ синтезированных турмалинов выполнен В. Н. Королевком. Здесь и в табл. 2 тире — не определялось.

метре «Rye Unicam Spб-500». Алюминий анализировался титриметрическим методом, бор — объемным: титрованием борной кислоты щелочью в присутствии фенолфталеина и маннита. Синтезированные кристаллы турмалина анализировались на микронзонде «Camebax». Анализ проводился на Al, Si, Mg, Fe, Na в трех-пяти точках образца, а затем полученные результаты усреднялись. В случае полного химического анализа и анализа на микронзонде принималось, что все железо находится в форме двухвалентного иона и соответственно пересчет велся на FeO. Результаты анализа представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Дифрактограммы изученных природных и синтетических турмалинов приведены на рисунке. Параметры элементарной ячейки турмалинов, полученные монокристалльной съемкой (эльбаит ($a_0 = 15,825$, $c_0 = 7,090$), дравит ($a_0 = 15,893$, $c_0 = 7,170$), шерл ($a_0 = 15,990$, $c_0 = 7,165$), тсиланзит ($a_0 = 15,910$, $c_0 = 7,125$)), использованы для их уточнения в малоугловой области отражения. Так как турмалин имеет довольно большую по размеру и сложную по химическому составу элементарную ячейку, в области углов $2\theta > 40^\circ$ индифференцирование зачастую неоднозначно, т. е. одному и тому же межплоскостному расстоянию соответствуют несколько плоскостей отражения. Чтобы сократить количество таких рефлексов, нами были рассчитаны теоретические дифрактограммы для всех четырех турмалинов. Таким образом, анализируя интенсивности отражений, удалось отобрать те плоскости, которые вносят наиболее существенный вклад в соответствующее отражение. Проиндифференцированные дифрактограммы турмалинов

Дифрактограммы природных и синтетических турмалинов

hkl	Природные								Синтезированные					
	Эльбаит		Шерл		Дравит		Тспланзит		Алюминий содержащие		Магnezи-альные		Железистые	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
110	10	7,98	—	—	4	7,93	3	7,94	11	7,91	6	7,95	—	—
101	38	6,31	81	6,35	59	6,38	65	6,32	71	6,29	30	6,36	100	6,41
021	31	4,94	21	4,98	30	4,99	30	4,94	34	4,91	24	4,97	32	4,99
300	9	4,58	11	4,60	10	4,61	11	4,59	12	4,56	20	4,58	16	4,61
211	49	4,19	35	4,22	50	4,23	55	4,20	63	4,17	60	4,21	46	4,23
220	59	3,96	36	3,99	50	3,99	65	3,97	100	3,95	100	3,97	55	3,99
012	100	3,44	100	3,46	100	3,48	100	3,44	90	3,43	43	3,48	98	3,50
131	16	3,35	3	3,38	11	3,38	10	3,36	16	3,34	14	3,37	11	3,39
401	7	3,089	3	3,18	4	3,11	3	3,10	6	3,07	4	3,11	3	3,20
410	11	2,994	4	3,02	8	3,02	9	3,01	11	2,98	17	3,00	8	3,02
122	91	2,930	65	2,95	82	2,961	84	2,940	80	2,92	70	2,957	84	2,971
321	—	—	6	2,90	5	2,899	5	2,890	15	2,87	7	2,892	6	2,903
312	7	2,597	3	2,62	7	2,620	5	2,604	9	2,58	6	2,617	7	2,628
051	66	2,560	55	2,58	60	2,578	58	2,568	78	2,55	90	2,572	72	2,584
042	—	—	4	2,490	—	—	3	2,475	—	—	—	—	3	2,500
241	—	—	2	2,457	—	—	3	2,445	—	—	—	—	3	2,458
003	16	2,367	10	2,388	29	2,385	10	2,375	20	2,36	8	2,399	17	2,386
232	8	2,356	15	2,376	18	2,367	10	2,364	16	2,35	14	2,375	10	—
511	16	2,328	7	2,350	12	2,338	12	2,338	21	2,32	20	2,338	10	2,349
502	8	2,171	8	2,190	8	2,180	5	2,178	9	2,16	8	2,186	12	2,197
431	9	2,148	5	2,169	8	2,156	10	2,156	9	2,14	10	2,159	7	2,171
303	14	2,103	13	2,122	10	2,116	9	2,108	13	2,09	8	2,123	17	2,135
422	12	2,098	10	2,116	5	2,102	7	2,102	10	2,05	7	2,107	5	2,125
223	19	2,032	14	2,050	10	2,044	21	2,037	14	2,03	10	2,053	12	2,087
152	38	2,025	37	2,044	33	2,032	27	2,032	33	2,01	37	2,037	36	2,047
161	6	2,007	4	2,026	6	2,013	4	2,014	8	1,998	8	2,015	7	2,027
342	25	1,902	14	1,922	27	1,910	21	1,910	24	1,895	23	1,915	19	1,925
143	7	1,855	8	1,873	5	1,868	8	1,862	8	1,848	5	1,873	10	1,883
621	5	1,836	—	—	5	1,845	6	1,844	4	1,829	7	1,844	4	1,857
104;	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
333	11	1,760	5	1,778	6	1,773	4	1,767	7	1,753	5	1,779	5	1,789
603	17	1,6434	17	1,6592	15	1,6534	10	1,6499	15	1,636	12	1,658	15	1,671
271	10	1,6284	11	1,6466	5	1,6364	6	1,6375	7	1,623	14	1,637	16	1,667
550	9	1,5828	7	1,5988	10	1,5888	19	1,5908	7	1,577	13	1,590	13	1,602
404	—	—	4	1,5908	—	—	8	1,5815	—	—	—	—	11	1,600
461	4	1,5345	—	—	—	—	—	—	4	1,538	6	1,525	—	—
820	5	1,4955	2	1,5105	—	—	—	—	3	1,489	—	—	2	1,517
054	15	1,4890	12	1,5040	22	1,4999	13	1,4947	11	1,481	10	1,505	16	1,514
244;	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
182	6	1,4629	3	1,4782	—	—	6	1,4692	3	1,459	—	—	4	1,487
514	15	1,4395	17	1,4527	18	1,4455	11	1,4451	16	1,434	10	1,453	12	1,460
651	8	1,4112	—	—	6	1,4135	—	—	3	1,415	10	1,410	7	1,428
191	9	1,4076	—	—	—	—	—	—	5	1,404	—	—	—	—
434;	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
633	17	1,3941	10	1,4082	12	1,4044	9	1,3996	17	1,389	—	—	10	1,414
10.01	5	1,3452	5	1,3592	4	1,3513	3	1,3520	4	1,341	6	1,354	5	1,359
553;	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
660	—	—	3	1,3456	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
562	4	1,3313	4	1,3320	—	—	—	—	3	1,325	7	1,325	10	1,332
1.10.0	10	1,3005	6	1,3142	—	—	—	—	4	1,296	7	1,310	6	1,314
505	20	1,2601	15	1,2722	12	1,2715	—	—	8	1,256	7	1,274	10	1,281

Результаты определения параметров элементарной ячейки природных (1—4) и синтетических (5—7) турмалинов разными способами

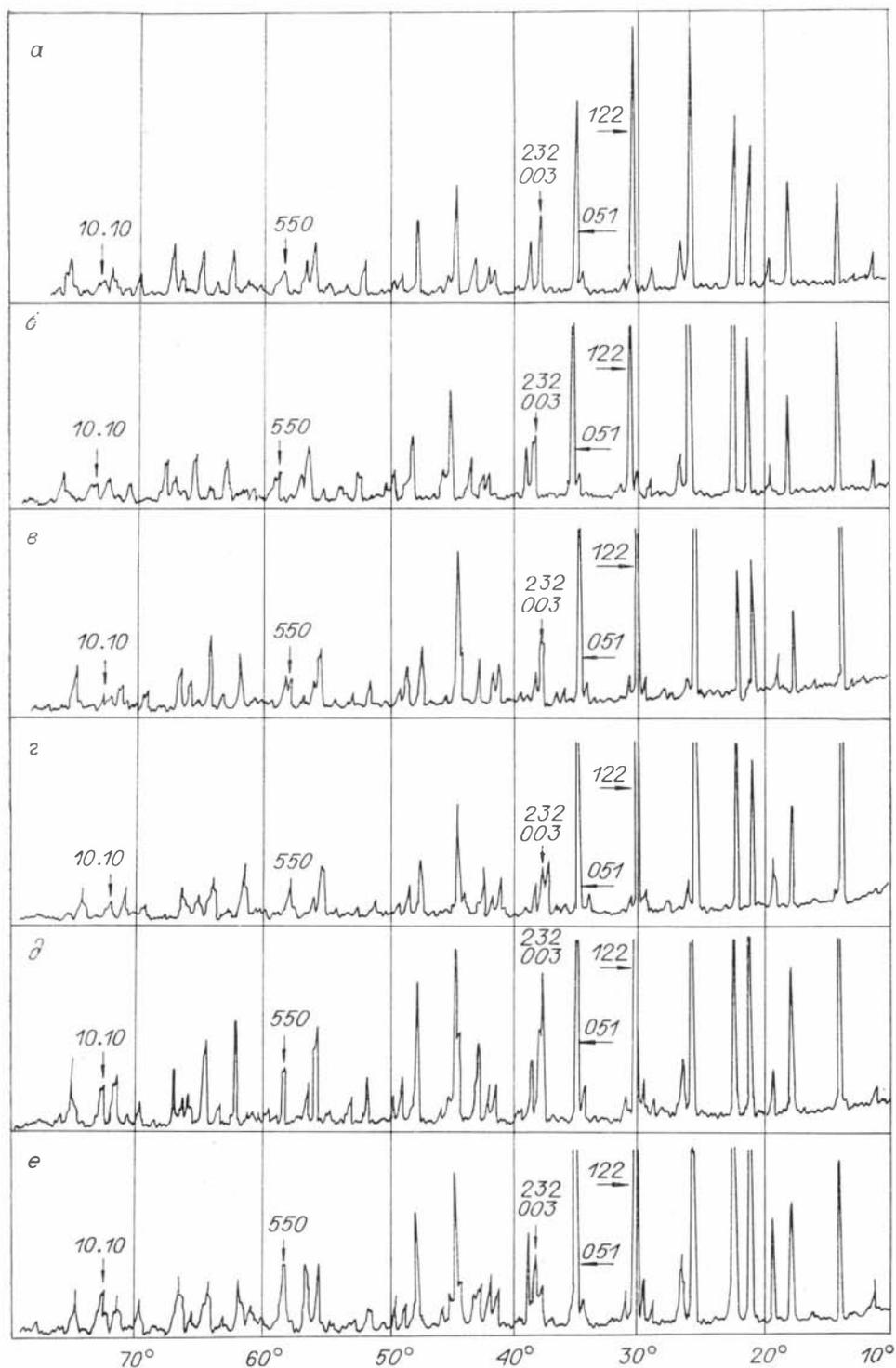
№ п/п	Турмалины	Метод определения параметров элементарной ячейки		
		По рефлексам 122 и 051 (2θ ~ 30 и 35°)	По рефлексам 550м 003 (2θ ~ 60 и 37°)	МНК
1	Эльбаит	$a_0 = 15,83$ $c_0 = 7,10$	a_0 — определить не удалось $c_0 = 7,10$	$a_0 = 15,822$ $c_0 = 7,093$
2	Шерл	$a_0 = 15,99$ $c_0 = 7,17$	$a_0 = 15,994$ $c_0 = 7,17$	$a_0 = 15,986$ $c_0 = 7,162$
3	Дравит	$a_0 = 15,90$ $c_0 = 7,16$	$a_0 = 15,893$ $c_0 = 7,17$	$a_0 = 15,898$ $c_0 = 7,164$
4	Тсилапзит	$a_0 = 15,91$ $c_0 = 7,13$	$a_0 = 15,903$ $c_0 = 7,12$	$a_0 = 15,915$ $c_0 = 7,123$
5	Алюминий — содержащее	$a_0 = 15,77$ $c_0 = 7,06$	a_0 — определить не удалось c_0 — То же	$a_0 = 15,762$ $c_0 = 7,067$
6	Железистые	$a_0 = 15,98$ $c_0 = 7,24$	a_0 — определить не удалось $c_0 = 7,23$	$a_0 = 16,010$ $c_0 = 7,228$
7	Магнезиальные	$a_0 = 15,91$ $c_0 = 7,20$	a_0 — определить не удалось $c_0 = 7,20$	$a_0 = 15,904$ $c_0 = 7,198$

Примечание. В ряде случаев определение параметров элементарной ячейки по рефлексам 550 и 003 не удается из-за наложения рефлексов.

помещены в табл. 2. Из однозначно индицируемых отражений в области углов $2\theta > 40^\circ$ отобраны 12—15 рефлексов и по ним методом наименьших квадратов (МНК) проведено уточнение параметров элементарной ячейки турмалинов. Результаты определения приведены в табл. 3. Там же для сравнения помещены результаты определения параметров тех же образцов по двум пикам — 003 и 550, выбранным В. Эппрехтом [Epprecht, 1953], и по пикам 122 и 051, используемым А. Г. Афониной и соавторами [1980].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В отличие от материалов Т. Томисака [Tomisaka, 1968], полученные нами данные индицирования природных и синтетических разновидностей турмалина (см. табл. 2) свидетельствуют, что практически все индексы их отражений совпадают. Поэтому для прецизионного измерения параметров элементарной ячейки турмалинов различного состава методом наименьших квадратов могут быть использованы до 12—15 рефлексов в области 2θ более 40° (см. рисунок). Разрешение рефлексов обеспечивает съемка с использованием CuK_α -излучения с монохроматором. Для экспрессного определения параметров элементарной ячейки турмалинов



Дифрактограммы турмалинов.

a — природный эльбаит; *b* — синтетический Al-турмалин (1); *c* — природный дравит; *z* — синтетический Al—Mg-турмалин (34); *д* — природный шерл; *e* — синтетический Al—Fe-турмалин (16).

по двум пикам па более подходит пара рефлексов 122 и 051, которые были использованы А. Г. Афоной и соавторами [1980]. Рефлексы 003 550 (или 10.10), использованные В. Эппрехтом [Epprecht, 1953], удобны тем, что параметры a_0 и c_0 вычисляются независимо. Однако, как видно из данных, приведенных на рисунке и в табл. 2, рефлексы 003 и 232 находятся в области малых брегговских углов и не всегда разрешены. Это особенно характерно для синтезированных турмалинов, которые, по видимому, обладают менее упорядоченной структурой. Рефлекс 10.10 находится в области больших углов отражения, но может иметь рядом другие пики, сравнимые с ним по интенсивности. При съемке на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с монохроматором точность определения параметров элементарной ячейки турмалинов по пикам 051 и 122 ($2\theta_{122} \sim 30^\circ$; $2\theta_{051} \sim 35^\circ$) составляет $\pm 0,01 \text{ \AA}$. При съемке на $\text{FeK}\alpha$ -излучении ($2\theta_{122} = 38,2$ и $2\theta_{051} = 44^\circ$) точность измерения параметров по этой паре пиков может достигать $\pm 0,005 \text{ \AA}$ [Афоина и др., 1980].

ЛИТЕРАТУРА

- Афоина Г. Г., Макагон В. М., Богданова Л. А., Владыкин Н. В. Параметры элементарных ячеек турмалинов разного состава // Зап. Всесоюз. минералог. о-ва.— 1980.— Вып. 1.— С. 105—112.
- Владыкин Н. В., Антипин В. С., Коваленко В. И. и др. Химический состав и генетические группы турмалинов из мезозойских гранитоидов Монголии // Там же.— 1975.— Вып. 4, ч. 104.— С. 403—412.
- Волошин А. В., Латышева Л. Г. Корреляция химического состава турмалинов со структурными характеристиками // Конституция и свойства минералов.— Киев: Наукова думка. 1977.— Вып. 11.— С. 34—35.
- Горская М. Г., Франк-Каменецкая О. В., Рождественская И. В. и др. Уточнение кристаллической структуры богатого Al-дравита; структурно-кристаллохимические особенности Mg—Al-турмалинов // Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов.— Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1985.— С. 105—114.
- Donnay G., Barton B. Refinement of the crystal structure of elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution // Tscherm. Min. Petr. Mitt.— 1972.— V. 18.— P. 273—286.
- Epprecht W. Gitterkonstanten der Turmaline // Schweiz. Min. Petr. Mitt.— 1953.— V. 33.— S. 481—505.
- Fortier S., Donnay G. Schörl retinement showing composition dependence of the tourmaline structure // Canad. Miner.— 1975.— V. 33.— P. 173—177.
- Tomisaka T. Synthesis of some end-members of the tourmaline group // Miner. J. Tokyo.— 1968.— V. 5, N 11.— P. 355—364.

Ю. А. Чульжанов, М. Г. Чульжанова,
Б. Г. Ненашев, С. П. Попов

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На оптическое качество и структурное совершенство халькогенидных материалов большое влияние оказывают примеси газообразующих элементов. Они вызывают поглощение и рассеяние света, приводят к образованию газовых включений и в ряде случаев инициируют появление малоугловых границ и границ блоков в кристаллах. Газовые примеси могут оказывать существенное влияние на взаимоотношения фаз при изучении

диаграмм состояния многокомпонентных систем. Таким образом, знание источников загрязнения материалов газовыми примесями в каждом конкретном случае дает возможность целенаправленно с ними бороться.

При синтезе и выращивании кристаллов и синтезе стекол халькогенидов в кварцевых ампулах, отпаянных под вакуумом, источниками газообразных примесей могут быть газы, растворенные в исходных веществах и сорбированные на их поверхности; газы, сорбированные на внутренних стенках ампулы; остаточная атмосфера вакуумной системы, с помощью которой откачиваются и отпаяваются ампулы с веществом; разложение кварца при отпайке; выделение в процессах синтеза и кристаллизации растворенных в кварце газов; диффузия газов через стенки кварцевой ампулы при ее отпайке; образование газов в процессах синтеза с участием исходных веществ и газообразующих элементов.

Целью данной работы является определение главных источников примесных газов и установление путей снижения их вредного влияния.

Один из эффективных способов борьбы с примесями — работа в особо чистых условиях, проведение технологических операций в инертной атмосфере или при высоком вакууме. Однако и в этом случае количество газовых примесей может быть значительным [Годовиков и др., 1975]. Ряд основных и вспомогательных технологических операций в процессе синтеза и выращивания кристаллов халькогенидов позволяет снизить количество газовых примесей на два-три порядка [Годовиков и др., 1981].

Общеизвестно, что при направленной кристаллизации вещество подвергается очистке от примесей, эффективный коэффициент распределения которых $K_{эф}$ меньше единицы; и чем меньше $K_{эф}$, тем эффективнее происходит очистка вещества от таких примесей. $K_{эф}$ зависит, в частности, от скорости кристаллизации, концентрационного профиля у фронты кристаллизации и ориентации растущего кристалла [Нашельский, 1972]. Расчеты $K_{эф}$ с использованием диаграммы состояния дают довольно грубое приближение. Более точное значение этого коэффициента можно найти, используя энергии связи атомов основного вещества E_B и примеси $E_{пр}$ с решеткой кристаллической фазы: $K_{эф} = \exp[(E_B - E_{пр})/KT]$, где K — постоянная Больцмана, T — температура. Однако определение значений E_B и $E_{пр}$ в каждом конкретном случае для каждой примеси довольно сложно. Наличие в расплаве растворенных газов осложняет такое рассмотрение еще и тем, что при определенных условиях на фронте кристаллизации возникают газовые пузыри, которые захватывают твердой фазой при достижении скоростью кристаллизации некоторой критической величины. В данном случае описание процесса с использованием $K_{эф}$ становится неравномерным и требует привлечения других моделей [Chernov, Temkin, 1977; Ulmann et al., 1964; Багдаров, 1980].

В настоящей работе информацию о характере вхождения примесей в растущий кристалл получали по количественному анализу газовой фазы в свободном (реакционном) объеме ампулы после синтеза и направленной кристаллизации халькогенидов. При исследовании примесных газов, образующихся при синтезе стекол и очистке исходных веществ, использовался метод вакуумного плавления в статическом вакууме с последующим отбором газовой фазы из свободного объема ампулы.

Наиболее эффективными и в то же время доступными методами анализа газовой фазы являются хроматографический и масс-спектрометрический. Использование газовой хроматографии для анализа газовой фазы над синтезированными халькогенидными веществами описано в ра-

боте В. И. Богдановой и соавторов [1976]. Результаты анализа халькогенидных стекол на содержание газовых примесей приведены А. Е. Ежелевой с соавторами [1979]. Масс-спектрометрическое определение газовых примесей в халькогенидных стеклах описано И. Л. Агафоновым и А. И. Кузьмичевым [1979]. В двух последних работах для определения содержания газовых примесей использовали метод вакуумного плавления. Как будет показано ниже, часть растворенных в расплаве газов из него не выделяется и при быстром охлаждении захватывается твердой фазой.

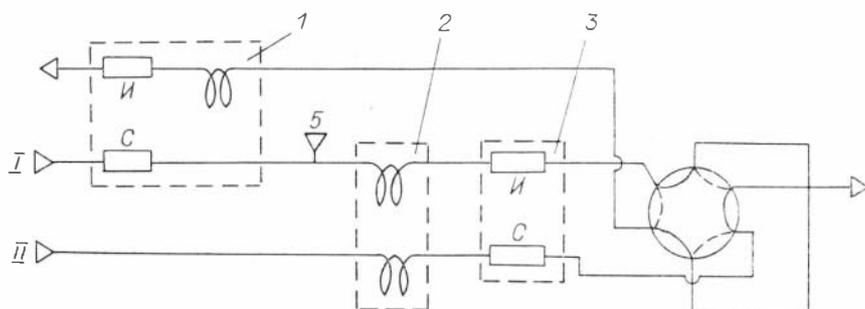
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью уменьшения загрязнения материала все технологические операции проводились либо в атмосфере инертного газа — аргона, либо в высоком вакууме. Кварцевая ампула обезгаживалась в высоком вакууме при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ в течение 3—4 ч. Все исходные вещества проходили дополнительную очистку, которая тоже включала в себя на одной из стадий обезгаживание в высоком вакууме.

Для определения основных источников загрязнения примесными газами на начальном этапе работы использовались измерения давления в системе вскрытия ампулы. Измерения проводились манометрическими датчиками типа ПМТ-2 или МТ-6. Было установлено, что основными источниками примесных газов служат исходные вещества. Определенный вклад может давать нарушение режима отпайки ампулы. На следующем этапе была разработана методика отбора пробы без нарушения технологического режима. Она заключалась в следующем. Ампула с веществом подключалась к вакуумной системе и откачивалась до давления порядка $1 \cdot 10^{-1}$ Па. Затем измеряли величину натекания в систему вскрытия в статическом вакууме. Если она не превышала 2—3% от минимально ожидаемого количества газовой фазы, ампулу вскрывали, не отсоединяя от вакуумной системы, и измеряли давление. Затем вымораживали газы в стеклянную ампулку при температуре -196°C . Полнота вымораживания контролировалась по показаниям вакуумметра. При установившихся показаниях отпайвали ампулку с вымороженными газами. Результаты холостых опытов (вымораживание и отпайка ампулки без вскрытия с веществом) показали, что количество газов, вносимых в ходе самой процедуры отбора пробы, ниже предела обнаружения (при газохроматографическом определении).

Газохроматографический анализ. В литературе имеются достаточно полные обзоры условий хроматографического разделения различных по составу газовых смесей. В. И. Анваер и Ю. С. Другов [1976] и П. Джеффри и П. Книппинг [1976] подробно рассмотрели методические сложности, возникающие при анализе неорганических газов, в том числе агрессивных. Опираясь на литературные материалы и предварительные данные о составе газовой атмосферы на различных технологических стадиях [Богданова и др., 1976], были выбраны сорбенты и общая схема анализа. Чтобы обеспечить полное разделение компонентов газовой смеси, содержащей CO_2 , серосодержащие газы и (ниже эту группу газов будем называть тяжелыми), а также H_2 , O_2 , Ar , N_2 и CO (легкие газы), необходимо использовать составную колонку [Приборы..., 1973].

Хроматограф «Цвет-102» в заводском варианте имеет две независимые газовые линии, одна из которых измерительная, другая — сравнительная.



Р и с. 1. Схема газовых линий хроматографа.

1 — термостат колонок и детектора для разделения и анализа легких газов; 2, 3 — термостаты колонок (2) и детектора (3) для разделения и анализа тяжелых газов; 4 — стакан с цеолитом, погруженный в жидкий азот; 5 — муфта для подключения устройства вскрытия ампулок с пробами газа.
I, II — газовые линии.

После опробования нескольких схем газовых линий был выбран вариант, показанный на рис. 1. Он обеспечивает следующие условия: последовательное соединение двух колонок с разными сорбентами (колонка с полисорб-1 для разделения тяжелых газов и колонка с молекулярным ситом СаА для разделения легких газов); наличие ловушки для тяжелых газов перед входом в колонку с молекулярным ситом; возможность подсоединения устройства для вскрытия ампулок с пробами газа в газовой схеме хроматографа.

Газ-носитель (гелий) дополнительно очищали пропусканием через металлический стакан с цеолитом, погруженный в жидкий азот. Дополнительная очистка газа-носителя обеспечивает большую стабильность нулевой линии в процессе анализа с программированием температуры.

В дальнейшей работе на хроматографе «ЛХМ-8МД» мы использовали одноклоночный вариант с полисорб-1. Калибровку обоих хроматографов проводили по CO_2 в диапазоне от 1 до 1000 мкг. Анализ проводился при следующих условиях:

№ п/п	Условия разделения	Параметры процесса разделения
1	Ток накала нитей детектора	140 мА
2	Температура термостата детектора	100°C
3	Температура термостата колонок без программирования температуры	100°C
4	Температура устройства для ввода пробы	20°C
5	Расход газа-носителя (He)	30 мл/мин
6	Шкала КСП-4	10 мВ
7	Скорость протяжки диаграммной ленты	600 мм/ч

Стандарты газов получали в виде отпаянных стеклянных ампулок. Различные концентрации получали по методу расширяющихся объемов. Ошибка при изготовлении стандартов не превышала 10% во всем диапазоне калибровки. Предел обнаружения по CO_2 , полученный путем аппроксимации калибровочной кривой в область меньших концентраций, равен 0,2 мкг. Для других газов использовали относительные коэффи-

циенты чувствительности из работы И. Г. Добровичера и Г. П. Зориной [1975]:

Газ	$K_{отн}$, площадь пика/площадь пика CO_2
CO_2	1,00
H_2S	1,01
COS	1,17
SO_2	1,19

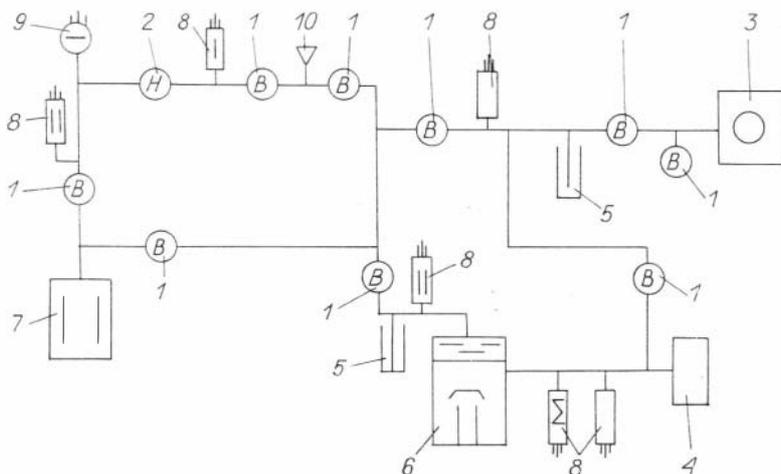
В качестве детектора в обоих хроматографах использовался катарометр. Площадь пиков рассчитывали по произведению высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты. Идентификацию компонентов проводили по временам удерживания:

Газ	Время удерживания, ± 10 с	Газ	Время удерживания, ± 10 с
Воздух	1'30''	COS	3'40''
CO_2	2'10''	SO_2	6'15''
H_2S	3'16''	H_2O	9'10''

При появлении неизвестных газов использовались данные масс-спектрометрического анализа.

Масс-спектрометрический анализ. Одним из наиболее чувствительных методов анализа газов является масс-спектрометрический. Этот метод успешно применяется при анализе газовой фазы в ходе выращивания монокристаллов различных соединений [Катрич и др., 1975; Катрич, Лифшиц, 1975]. Мы этот метод использовали при идентификации неизвестных газов, экспрессных анализах и проверке методики отбора пробы путем низкотемпературного концентрирования.

Схема масс-спектрометрической установки на основе измерителя парциальных давлений ИПДО-2А приведена на рис. 2. Установка состоит из высоковакуумной части, используемой для предварительной откачки ампулы с образцом и для проведения различных технологических операций в сверхвысоковакуумной части, в которой выполняли масс-спектрометрический анализ. Для получения вакуума порядка $1 \cdot 10^{-6}$ Па сверх-



Р и с. 2. Схема масс-спектрометрической установки.

1 — вакуумные вентили; 2 — нагреватель; 3 — форвакуумный насос ВН-461М; 4 — форбаллон; 5 — азотные ловушки; 6 — паромасляный насос Н-0,5 с цеолитовой ловушкой; 7 — магнетронный насос НОРД-100; 8 — манометрические датчики; 9 — датчик омегатрона РМО-4С; 10 — муфта для подключения ампулы.

Данные масс-спектрометрического анализа

Вещество	m/e											
	12	14	16	17	18	28	32	33	34	44	60	76
Прустит		16,5	6,7	11,0	16,1	800	24,7	7,1	17,6	100	25,5	151
Пираргирит	3,4	0,8	9,9	12,4	61,9	35,6	7,4	6,6	21,5	100		
Тиогаллат Hg		14,6				63,4	260	162,2	534	100	114,6	101,2

Примечание. m/e — отношение массы иона к его заряду.

высоковакуумную часть прогревали при температуре 300—400°C в течение 20—30 ч. Напуск газа в анализатор регулировали натекателем и контролировали датчиком ПМИ-27. Спектры газов записывали через 15 мин после выключения датчика при установленном режиме натекания.

При выборе условий анализа изучали зависимости ионного тока от тока луча, высокочастотного напряжения, напряжения улавливающих пластин, времени развертки масс-спектра и давления газа в системе анализатора. В результате были выбраны следующие условия анализа: высокочастотное напряжение — 1,0 В, напряжение улавливающих пластин — 0,2 В, время развертки — 200 с. Значение тока луча выбирали в зависимости от давления в системе анализатора.

При калибровке по чистым газам было обнаружено, что соотношения интенсивностей осколочных ионов в масс-спектре меняются в зависимости от условий анализа. Так, для CO_2 относительная величина интенсивности осколочного иона 28^+ при изменении давления от $6 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ Па меняется от 27 до 86%. Аналогичные зависимости от давления в системе анализатора были обнаружены для CO и N_2 . Это обстоятельство серьезно затрудняет разработку методики количественного анализа с помощью масс-спектрометра типа ИПДО-2А.

Методика проведения анализа была следующей. После подсоединения ампулы с образцом к муфте высоковакуумной системы и откачки до давления порядка $1 \cdot 10^{-4}$ Па вентиль 2 (см. рис. 2) закрывали, ампулу вскрывали и измеряли давление в системе вскрытия с помощью датчиков типа ПМТ-2 или МТ-6. Затем с помощью натекателя устанавливали давление в системе анализатора порядка $(1-5) \cdot 10^{-3}$ Па (давление в системе анализатора при закрытом натекателе порядка $(1-3) \cdot 10^{-6}$ Па), выключали датчик ПМИ-27 и записывали спектр. Данные о масс-спектрах примесных газов, образующихся при выращивании кристаллов прустита, пираргирита и тиогаллата ртути, приведены в табл. 1.

АНАЛИЗ АТМОСФЕРЫ В БОКСАХ ДЛЯ ВЗЯТИЯ НАВЕСОК

Как отмечалось выше, навески брались в специальных боксах в атмосфере инертного газа — аргона. Боксы заполняли аргоном продувкой в течение 12—16 ч. Конструкция боксов не позволяла проводить их предварительное вакуумирование. Поэтому было необходимо контролировать

Таблица 2

Результаты анализа атмосферы в боксе, %

№ п/п	Ar	O ₂	№ п/п	Ar	O ₂
Время продувки 12 ч			Время продувки 18 ч		
1	48	11,7	5	61	8,8
2	39	13,7	6	60	9
3	24	17	7	55	10,1
4	28	16,1	8	46	12,1
			9	54	10,3

ва аргона на основании соотношения площадей пиков азота и кислорода + аргона.

Для отбора проб газа были использованы медицинские шприцы типа «Рекорд» объемом 1 мл, предварительно проверенные на герметичность и воспроизводимость ввода. Экспериментально определенное отношение площади пика кислорода к площади пика азота для чистого воздуха равно 0,29. Пробы отбирали в разных частях бокса. Результаты анализов атмосферы в боксе до и после взятия навески приведены в табл. 2.

Результаты анализа свидетельствуют, что в боксе присутствует значительное количество кислорода, сорбция которого на стенках ампулы и поверхности вещества может вносить определенный вклад в загрязнение синтезируемого материала. Кроме того, при точном взвешивании необходимо введение аэростатической поправки с учетом данных о составе атмосферы в боксе.

В дальнейшем процедура продувки бокса аргоном была скорректирована с учетом полученных данных, и содержание аргона в боксе составило 85—95%.

АНАЛИЗ ПРИМЕСНЫХ ГАЗОВ

Прустит. Измерения давления после вскрытия ампулы показали, что наибольшее количество газовых примесей выделяется после синтеза и первой кристаллизации прустита. При вымораживании газов при температуре -196°C в свободном объеме ампулы остается азот, что подтвердили масс-спектрометрические исследования и низкотемпературное концентрирование на полимерных сорбентах. Поэтому в дальнейшей работе мы ограничились исследованием тяжелых газов, тем более что при вскрытии ампулы после второй и последующих кристаллизациях полнота вымораживания достигает 90—98% (табл. 3).

Результаты анализа примесных газов, выделяющихся при синтезе и кристаллизации прустита, приведены в табл. 4. Общее количество примесных газов в ампуле после синтеза достигает $1 \cdot 10^{-3}$ мас. % (величина навески прустита ~ 70 г.) Несмотря на то, что газохроматографическая методика позволяет проводить количественный анализ воды, данные, приведенные в табл. 4, носят оценочный характер вследствие значительной адсорбции воды на стенках вакуумной системы после вскрытия ампулы.

состав атмосферы в боксе. Эта задача была решена с помощью газовой хроматографии.

Так как при использовании в качестве сорбентов молекулярных сит пика аргона и кислорода при комнатной температуре не разделяются [Анвар, Другов, 1976], нами была разработана методика определения количества

Данные измерения давления в приставке при отборе газов

№ ампулы	Давление в приставке, мм рт. ст.		Доля сконденсированных газов, %	№ ампулы	Давление в приставке, мм рт. ст.		Доля сконденсированных газов, %
	вскрытие	вымораживание			вскрытие	вымораживание	
1	$8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	96,25	15	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	91,66
2	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	95	22	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$	98,89
5	$3 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-3}$	97	23	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	87,65
7	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	90	24	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	91,6
13	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	95,71	25	$7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	97,14

Основная часть примесных газов выделяется после первой кристаллизации. Вскрытие ампул после синтеза показало, что в некоторых случаях количество примесных газов в синтезированном веществе может быть значительным и превышать содержание примесных газов в свободном объеме ампулы. Поэтому при анализе на содержание примесных газов в халькогенидах метод вакуумного плавления может давать значительную ошибку. Величина ошибки зависит как от состава примесных газов (основная часть сероводорода при вакуумном плавлении остается в расплаве, см. табл. 4), так и, вероятно, от общего содержания примесей в основном веществе.

При нескольких кристаллизациях с последующим вскрытием и отбором газовой фазы общее содержание примесных газов можно снизить до $1 \cdot 10^{-5}$ мас. % и менее. Количество примесных газов после каждой кристаллизации уменьшается в 20—50 раз. Одновременно с уменьшением

Таблица 4

Количество примесных газов, выделяющихся при синтезе и кристаллизации прустита, мкг

№ опыта	Операция, после которой производился отбор газа	Легкие газы	CO ₂	H ₂ S	COS	H ₂ O	SO ₃	Σ			
1	Синтез	0,9	605	7	44	12		656,9			
	Кристаллизация			19				33			
2	Синтез	0,9	150	32	160	4		346,9			
	Кристаллизация			96				0,5	14	382	
3	Кристаллизация первая	2,2	570	98	57	Сл.		727,2			
	Кристаллизация вторая			0,8				13	13,8		
4	Кристаллизация первая		100	293	30	Сл.		423			
	Кристаллизация третья			Сл.				103	10	113	
	Кристаллизация четвертая							16,4	Сл.	Сл.	16,4
5	Кристаллизация первая	0,5	100		1	10	64	185			
	Кристаллизация вторая			Сл.				4,3	Сл.	Сл.	4,3
	Кристаллизация третья							1,0		7	8,5

Примечание. В опыте 4 после второй кристаллизации вещество было переложено в другую ампулу; в опыте 5 произошло нарушение режима отпайки перед третьей кристаллизацией.

Таблица 5

Результаты анализа примесных газов на различных этапах очистки серы ОСЧ 16-5, мкг

Операция	Легкие газы	CO ₂	H ₂ S	COS	H ₂ O	SO ₂
Сплавление	Сл.	1			1,3	13
1-я возгонка					79	125
Сплавление после						
1-й возгонки		Сл.	4	Сл.	23	
2-я возгонка			3		11	
Сплавление после						
2-й возгонки		»	Сл.	»	8	1

общего содержания изменяется и их состав. Резко сокращается доля кислородсодержащих газов, и после третьей и четвертой кристаллизации основными газами являются H₂S и COS. В некоторых опытах на последних стадиях обезгаживания появляется сероуглерод. Содержание примесных газов очень чувствительно к любым нарушениям технологического режима. Так, в опыте 5 нарушение режима отпайки ампулы перед третьей кристаллизацией привело к тому, что при вскрытии ампулы после третьей кристаллизации в свободном объеме ампулы появилась двуокись серы. Результаты анализа примесных газов, выделяющихся на различных этапах очистки серы ОСЧ 16-5, приведены в табл. 5. Газы отбирали в статическом вакууме при температуре —196°С. Измерения давления при сплавлении серы в статическом вакууме и при вскрытии ампулы с пруститом после первой кристаллизации выявили корреляцию между этими величинами (табл. 6).

Стекло системы As — S. Нами были исследованы примесные газы в свободном объеме ампул после разных стадий синтеза стекол системы As—S. Результаты анализов приведены в табл. 7. Из таблицы видно, что основной состав примесных газов такой же, как и в случае прустита. После первого вакуумного плавления основными газами являются CO₂ и COS. После второго и третьего вакуумного плавления количество газов снижается в 5—15 раз. В некоторых пробах присутствует сероуглерод. Необходимо отметить, что исследования ИК-спектров пропускания этих стекол показали присутствие в них H₂S, несмотря на то, что его часто нет в свободном объеме ампулы над синтезированным веществом.

Другие халькогенидные материалы. Газохроматографические и масс-спектрометрические исследования примесных газов в свободном объеме ампулы при синтезе и выращивании монокристаллов пираргирита, сми-

Таблица 6

Давление при сплавлении серы в статическом вакууме после взятия навески прустита (P₀) и при вскрытии ампулы с пруститом после первой кристаллизации (P), мм рт. ст.

№ обр.	P ₀		№ обр.	P		№ обр.	P	
	P ₀	P		P ₀	P		P ₀	P
1	1,9·10 ⁻²	5,5·10 ⁻¹	4	2,4·10 ⁻²	1,5·10 ⁻¹	7	4·10 ⁻¹	1,1
2	1,75·10 ⁻²	3,5·10 ⁻¹	5	1,8·10 ⁻¹	8·10 ⁻¹	8	1,1·10 ⁻¹	4,5·10 ⁻¹
3	1,8·10 ⁻²	4·10 ⁻¹	6	2,1·10 ⁻¹	7·10 ⁻¹	9	8·10 ⁻²	4,5·10 ⁻¹

Результаты анализа примесных газов в свободном объеме ампул после различных стадий синтеза стекол системы As — S, мкг

Время анализа	Легкие газы	CO ₂	H ₂ S	COS	H ₂ O	Σ
О б р а з е ц 1С						
После 1-го вакуумного плавления	He опр.	111	2,5	0,9	30	144,4
После 2-го вакуумного плавления	»	10,2	He опр.	11,7	1,17	23,07
О б р а з е ц 3С						
После 1-го вакуумного плавления	He опр.	129	He опр.	150	2,4	281,4
После 2-го вакуумного плавления	3,8	6,4	4,1	1,8	5,0	21,1
После 3-го вакуумного плавления	He опр.	1,7	He опр.	7,2	He опр.	8,9

тита, тиогаллатов серебра и ртути показали, что состав и количество примесных газов такие же, как и в случае прустита и в основном зависят от очистки исходных материалов. Проведение нескольких направленных кристаллизаций позволяет снизить общее количество газов до $1 \cdot 10^{-5}$ мас. %.

ВЫВОДЫ

1. Разработанная методика отбора проб и анализа газовой фазы в свободном объеме ампул на различных этапах очистки исходных простых веществ, синтезе стекол As — S, синтеза и выращивания монокристаллов халькогенидов позволяет контролировать состав и содержание примесных газов.

2. Широко распространенный метод вакуумного плавления для определения содержания газовых примесей в твердых халькогенидах дает заниженные значения.

3. Нарушение технологии получения халькогенидных материалов приводит к увеличению содержания газовых примесей.

4. Основным источником загрязнения сульфидных материалов газовыми примесями является сера.

ЛИТЕРАТУРА

- Агафонов И. Л., Кузмичев А. И. Установка для масс-спектрометрического анализа микроконцентраций газообразующих примесей в непроводящих материалах // Приборы и техн. эксперим. — 1979. — № 3. — С. 174—173.
- Анвар Б. И., Другов Ю. С. Газовая хроматография неорганических веществ. — М.: Химия, 1976. — 240 с.
- Багдасаров Х. С. Кристаллизация из расплава // Современная кристаллография. — М.: Наука, 1980. — Т. 3. — С. 337—375.
- Богданова В. И., Годовиков А. А., Чульжанова М. Г., Калинин Т. А. Методика определения газов над синтезированным веществом // Физико-химические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1976. — С. 169—176.

- Годовиков А. А., Дистанов В. Э., Лобанов С. И. и др. Условия выращивания монокристаллов прустита повышенного оптического качества // Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1981.— С. 4—11.
- Годовиков А. А., Ненашев Б. Г., Чимирев В. К. О ретроградном вскипании пруститового расплава // Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975).— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975.— С. 14—18.
- Джеффри П., Книппинг П. Анализ газов методами хроматографии.— М.: Мир, 1976.— 256 с.
- Добровичев И. Г., Зорина Г. П. Относительные коэффициенты чувствительности для серусодержащих газов // Заводская лаборатория.— 1975.— Т. 41, № 8.— С. 942—943.
- Ежелева А. Е., Малыгина Л. С., Чурбанов М. Ф. Газохроматографическое определение летучих примесей в халькогенах и халькогенидных стеклах // Получение и анализ чистых веществ.— Горький: Горьковский гос. ун-т, 1979.— С. 76—79.
- Катрич Н. П., Хижняк Е. М., Бороденко Ю. А., Мирошников Ю. П. Десорбция газов при выращивании монокристаллов лейкосапфира методом зонной плавки // Монокристаллы и техника.— Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1975.— Вып. 11.— С. 27—32.
- Катрич Н. П., Лифшиц Н. М. Кинетика термической десорбции газов из тугоплавких металлов // Монокристаллы и техника.— Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1975.— Вып. 12.— С. 32—37.
- Нашельский А. Я. Технология полупроводниковых материалов.— М.: Металлургия, 1972.— 432 с.
- Приборы для газовой хроматографии.— М.: Машиностроение, 1973.
- Chernov A. A., Temkin D. E. Capture of inclusions in crystal growth // Crystal growth and materials.— North-Holland Publish Co. 1977.— Pt. 11.— P. 3—77.
- Uhlmann D. R., Chalmers B., Jackson K. A. Interaction between particles and a solid liquid interface // J. Appl. Phys.— 1964.— V. 35, N 10.— P. 2986—2993.

А. Я. Родионов, Н. А. Новгородцева

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКРАШЕННЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ХРИЗОБЕРИЛЛА РАСТВОР-РАСПЛАВНЫМ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫМ МЕТОДАМИ

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы синтетического хризоберилла выращивают в основном из расплава методом Чохральского [Cline et al., 1975; Bukin et al., 1981]. Высокая температура кристаллизации, наличие равновесной с расплавом β -модификации [Гуров и др., 1986] создают ряд технологических трудностей и ограничений в получении окрашенных кристаллов существующей в природе α -модификации хризоберилла. Значительные проблемы возникают и при введении в структуру расплавленного хризоберилла трехвалентных ионов титана, железа, марганца, кобальта, никеля.

Использование растворителей позволяет проводить кристаллизацию хризоберилла при 1100—1200°C в различных окислительно-восстановительных условиях [Liddicoat et al., 1972—1973; Родионов, 1980].

В настоящей статье охарактеризованы условия выращивания разновидностей хризоберилла из флюса и газовой фазы в системах, содержащих источники кремнезема, и дана общая характеристика свойств выращенных кристаллов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

МЕТОД ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

Эксперименты проводились в ампулах из кварцевого стекла диаметром 20 и 40 мм, длиной 10 см, имеющих объем соответственно 31 и 125 см³. Выращивание кристаллов хризоберилла без примесей, Cr, V и Ti-содержащих разновидностей проводилось в ампулах, внутренняя поверхность которых была покрыта слоем пирографита. В качестве исходных компонентов применялись различные фракции электрокорунда (0,5; 1,0 мм), керамики BeO (0,5; 1,0; 2,0 мм), оксиды элементов-хромофоров, а также фториды некоторых металлов (1—5 мас. %). Удельные поверхности оксидов Be и Al различных фракций (S_{BeO} и $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) определены методом тепловой десорбции Ar.

Кристаллизация хризоберилла проводилась на ориентированные затравки лейкосапфира и затравки флюсового хризоберилла. После загрузки осушенной шихты и крепления затравок ампулы отпайвались при остаточном давлении 10^{-1} — 10^{-3} мм рт. ст. Одна или несколько ампул помещались вертикально или горизонтально в печь сопротивления с известным распределением температуры. Температура в зоне шихты составляла 1100—1200°C, $\Delta T = 60$ —120°C, $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}/S_{\text{BeO}} = 0,8$ —3,0, длительность экспериментов — 10—25 сут.

МЕТОД КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОР-РАСПЛАВА

Окрашенные разновидности хризоберилла выращивались из раствор-расплавов методом обратного температурного перепада в температурном интервале 1150—1200°C. Применяли бесцветный флюс на оксидной основе. Рост кристаллов проводили по синтезной схеме с использованием в качестве шихты оксидов Be, Al, элементов-хромофоров и методом перекристаллизации природного хризоберилла из месторождений Урала. Флюс, шихту с хромофорными добавками помещали в контейнер из Pt, который плотно закрывался платиновой крышкой. Загруженный контейнер помещался в шахтную печь сопротивления таким образом, чтобы температура на дне контейнера была ниже температуры в верхней его части (1150—1200°C). Максимальная продолжительность опытов составляла 3,5 мес при постоянных температурных уровнях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В флюсовом методе при использовании в качестве шихты оксидов Be и Al уже через несколько суток происходит синтез мелкокристаллического хризоберилла в зоне растворения. В дальнейшем происходит растворение этого хризоберилла и реализуется перекристаллизационная схема процесса.

Изучение растворимости хризоберилла в использованном флюсе показало, что при температуре 1200°C в изотермических условиях при выдержках продолжительностью 24—36 ч растворяется 1 г хризоберилла на 100 г растворителя. В условиях температурного перепада происходит растворение хризоберилла и оксидов элементов-хромофоров во флюсе с последующей кристаллизацией окрашенных разновидностей хризоберил-

ла на дне платинового контейнера. В эксперименте продолжительностью 58 сут выросло 140 г спонтанных кристаллов александрита в виде друзы. В отдельных экспериментах одновременно с хризобериллом образуются кристаллы тридимита, муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и фазы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$.

Одиночные кристаллы хризоберилла редки. Обычно образуются двойниковые и тройниковые кристаллы, которые растут на плотной мелкокристаллической основе из хризоберилла, образуя друзу. В зависимости от условий эксперимента и хромофорных добавок получаются пластинчатые или изометричные кристаллы.

Срастание субиндивидов пластинчатого и изометричного габитуса приводит к образованию крупных тройников, уплощенных в плоскости (010)*. Кристаллы хризоберилла пластинчатого габитуса уплощены по оси «b» и имеют только грани $a(100)$, $b(010)$, $x(101)$, $o(111)$. Морфология кристаллов изометричного габитуса более сложная и обусловлена более высокой скоростью роста хризоберилла в направлении [010].

За три месяца процесса получены изометричные кристаллы хризоберилла величиной $14 \times 8 \times 9 \text{ мм}^3$. Скорости роста этого кристалла по разным направлениям находятся в диапазоне 0,35—0,13 мм/сут. При других условиях эксперимента за 60 сут получен тройник из изометричных кристаллов хризоберилла с площадью общей субграницы (100) $30 \times 20 \text{ мм}^2$.

Кристаллизация хризоберилла в ампулах из кварцевого стекла происходит в системе $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -фторид. Изучение фазообразования в этой системе [Родионов, 1980, 1985] показало, что увеличение S_{BeO} в шихте приводит к смене ассоциаций в зоне роста муллит — (муллит — хризоберилл) — (хризоберилл) — (хризоберилл — берилл) — (берилл — хризоберилл — фенакит) — (фенакит — хризоберилл). Увеличение ΔT от 10 до 90°C при постоянных прочих условиях дает такой ряд ассоциаций: муллит — (муллит — хризоберилл) — (муллит — топаз — хризоберилл) — (топаз — берилл — хризоберилл) — (берилл — хризоберилл — фенакит) — (берилл — хризоберилл). В полученных ассоциациях представлены спонтанные кристаллы, которые образуются из газовой фазы на стенках ампулы. Тридимит дополняет отмеченные ассоциации.

В ампуле диаметром 40 мм при $\Delta T = 80-90^\circ\text{C}$ получен рост спонтанных кристаллов хризоберилла на стенке ампулы в виде сплошной корки шириной 3,5—4 см. За 25 сут процесса образовалось 2,8 г хризоберилла. Одновременно на затравке площадью $8 \times 8 \text{ мм}^2$, ориентированной параллельно грани (100), вырос слой газотранспортного александрита толщиной 1,7 мм. В других условиях скорость роста хризоберилла на грани {100} составляет 0,08—0,1 мм/сут, а на грани {001} — 0,2—0,25 мм/сут. Получены кристаллы хризоберилла пластинчатого и призматического габитуса. Пластинчатые кристаллы уплощены по оси «b» и образованы гранями $a(100)$, $b(010)$, $x(101)$. Кристаллы хризоберилла призматического габитуса имеют удлинение по оси «b» и представлены гранями $a(100)$, $b(010)$, $x(101)$, $o(111)$.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КРИСТАЛЛОВ ХРИЗОБЕРИЛЛА

Химический состав кристаллов, выращенных флюсовым и газотранспортным методами, представлен в табл. 1 и 2. Газотранспортные бесцветные хризобериллы без легирующих примесей (обр. 1—3, см. табл. 1)

* Обозначение граней здесь и далее соответствует установке кристаллов Pnma.

Химический состав, параметры элементарной ячейки и габитусы кристаллов газотранспортных хризобериллов

№ обр.	Химический состав, мас. %							Сумма, мас. %	Параметры элементарной ячейки			Габитус кристаллов
	ВеО	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃		a	b	c	
1	19,72	79,69	0,018	—	—	—	—	99,42	5,476	9,402	4,426	Пластинчатый
2	19,63	79,71	0,021	—	—	—	—	99,36	5,474	9,402	4,428	То же
3	19,92	79,86	0,012	—	—	0,022	—	99,79	5,473	9,401	4,426	Призматический
4	20,26	79,23	0,12	0,26	—	0,016	—	99,88	—	—	—	Пластинчатый
5	19,86	79,13	0,21	1,25	—	0,031	—	100,42	—	—	—	То же
6	19,01	77,93	0,29	2,30	—	0,082	—	99,53	5,478	9,408	4,428	»
7	18,22	78,51	0,04	3,26	—	0,069	—	100,10	5,482	9,416	4,428	»
8	18,30	65,63	0,01	6,43	6,83	0,53	1,40	99,12	5,504	9,468	4,441	Призматический
9	17,43	52,40	0,015	17,40	10,10	0,74	1,53	99,61	5,55	9,58	4,47	То же
10 *	19,10	77,72	0,025	1,95	—	0,35	—	99,15	—	—	—	Пластинчатый
11 *	19,40	77,20	0,01	2,51	—	0,32	—	99,43	5,481	9,416	4,429	То же
12 *	19,07	76,63	1,31	2,37	—	0,41	—	99,79	5,480	9,415	4,429	»

* Кристаллы выращены флюсовым методом из раствор-расплава PbO — V₂O₅. Аналитики О. А. Козьменко, В. С. Любушкина.

имеют минимальные, практически совпадающие с теоретическими значения параметров элементарной ячейки. Химические составы этих образцов идеально пересчитываются на теоретическую формулу ВеAl₂O₄. В Cr-содержащих хризобериллах при увеличении содержания Cr₂O₃ до 3,26 мас. % (обр. 7) происходит увеличение параметра «а» на 0,08 Å, «b» — на 0,015 Å, а параметр «с» не изменяется. По характеру изменения параметров ячейки флюсовые хризобериллы, содержащие Cr и Fe, аналогичны обр. 7. Пересчет химических составов хризобериллов с высокими содержаниями Cr, Ti, Ni, Fe на кристаллохимические формулы показывает, что трехвалентные ионы хрома, железа, титана и никеля изоморфно

Т а б л и ц а 2

Химический состав кристаллов флюсовых хризобериллов, мас. %

№ обр.	Al ₂ O ₃	ВеО	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	Ga ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Сумма
13	79,86	18,70	0,74	0,17	—	—	—	—	—	—	—	99,47
14	79,39	18,66	—	—	—	0,85	0,70	—	0,01	—	—	99,61
15	80,35	18,63	0,55	0,17	—	—	—	—	—	—	—	99,70
16	80,29	18,97	—	—	0,11	—	—	—	—	—	—	99,37
17	71,93	17,82	0,48	0,13	0,05	—	—	10,28	—	—	—	100,69
18	79,80	19,11	0,78	Сл.	0,08	—	—	—	—	—	—	99,77
19	79,07	19,42	1,06	0,16	—	—	0,22	—	—	—	—	99,93
20	79,05	19,34	1,04	0,19	—	—	0,19	—	—	—	—	99,81
21	78,73	19,18	2,06	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	99,97
22	79,78	19,26	0,65	0,23	—	—	—	—	—	—	—	99,92
23	80,05	19,24	0,02	0,34	—	—	—	—	—	—	0,14	99,79
24	79,69	19,17	0,82	0,23	—	—	—	—	—	—	—	99,91
25	80,21	19,40	0,04	0,19	—	—	—	—	—	—	—	99,84
26	79,53	19,22	0,11	0,24	—	—	0,43	—	—	0,19	Сл.	99,72

Пр и м е ч а н и е. Прочерк означает, что состав не определялся. Аналитик Н. Балакирева.

замещают Al^{3+} в октаэдрической позиции. Галлий в трехвалентном состоянии замещает Al^{3+} (обр. 17). В природных хризобериллах содержание SiO_2 может достигать 3 мас. % и выше.

Для определения характера изоморфного вхождения кремния в структуру хризоберилла необходимо провести детальные исследования химического состава синтетических кремнийсодержащих хризобериллов несколькими независимыми методами.

ЦВЕТОВАЯ И ГЕМОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ХРИЗОБЕРИЛЛОВ

Цвет кристаллов газотранспортных хризобериллов, окрашенных различными хромофорами, указан в табл. 3.

Кристаллы александрита обладают четким плеохроизмом. Цветовой тон в направлении [100] соответствует сине-зеленому цвету, по [010] — зеленому и по [001] — красному. Согласно полученным данным, кристаллы флюсового александрита, содержащего кроме хрома примеси Fe^{3+} и V^{3+} , имеют цветовые характеристики, близкие к таковым у природных желто-зеленых хризобериллов.

Увеличение содержания хрома в кристаллах хризоберилла от 0,5 до 5 мас. % приводит к изменению их цвета от зеленого до малиново-красного при любом освещении, т. е. к исчезновению александритового эффекта. Спектры оптического поглощения флюсовых и газотранспортных хромсодержащих хризобериллов аналогичны спектру александрита, выращенного из расплава методом Чохральского [Bukin et al., 1981].

В спектре поглощения желтого железосодержащего флюсового хризоберилла (цимофана) можно выделить полосы с максимумами при 440, 374, 365, 356 нм.

Согласно спектроскопическим исследованиям и данным ЭПР, ионы Fe^{3+} ответственны за желтую окраску хризоберилла. Голубовато-зеленая

Т а б л и ц а 3

Цвет кристаллов и содержание примесей в газотранспортных хризобериллах

№ обр.	Соединение элемента-хромоформа	Содержание хромофора в шихте, Ме, мас. %	Цвет кристаллов	Содержание хромофора в кристалле, Ме, мас. %
28	Cr_2O_3	0,01	Светло-зеленый	0,01
29	Cr_2O_3	0,04	Светло-зеленый	0,25
30	Cr_2O_3	0,14	Темно-зеленый	39,94
31	V_2O_3	0,02	Темно-зеленый	4,50
32	TiO_2	0,04	Темно-синий	4,56
33	Fe_2O_3	0,04	Желтый	4,18
34	Fe/Fe_2O_3	0,036/0,094	Темно-коричневый	31,27
35	Fe_2SiO_4	0,04	Бесцветный	0,13
36	Mn_2O_3	0,02	Оранжевый	0,34
37	MnO	0,04	Бесцветный	0,01
38	Ni_2O_3	0,04	Светло-зеленый	0,81
39	Co_2O_3	0,02	Светло-коричневый	0,22
40	$CoO \cdot Co_2O_3$	0,02	Светло-коричневый	0,14

Таблица 4

Геммологическая характеристика искусственных alexandритов, выращенных в ИГиГ СО АН СССР

Свойство	Метод выращивания		
	Газотранспортный	Флюсовый	Расплавный (метод Чохральского)
Плотность, г/см ³	3,65—3,70 1,715—1,725 1,720—1,735 0,05—0,10	3,71—3,73 1,740—1,749 1,745—1,752 0,03—0,05	3,65—3,75 1,686—1,712 1,694—1,715 0,03—0,08
Флюоресценция при 4400 Å Включения	Красная или отсутствует Многофазные включения с газом, кристаллами и стеклом	Красная или отсутствует Буалеобразные включения бесцветного флюса, изолированные включения с газовым пузырьком, флюсом, кристаллическими фазами	Красная Газовые включения, кристаллические включения Pt, Ir, расплавные включения

(V), бирюзово-зеленая (Ni), фиолетовая (Ti) окраска связана с ионами V^{3+} , Ni^{3+} , Ti^{3+} в позиции Al^{3+} .

В заключение приведем геммологическую характеристику искусственных alexandритов, выращенных в ИГиГ СО АН СССР разными методами (табл. 4).

ЛИТЕРАТУРА

- Гуров В. В., Цветков Е. Г., Букин Г. В. Исследование твердофазного перехода в хризоберилле методом ДТА // Тез. докл. на XI Всесоюз. совещании по эксперимент. минералогии.— Черногоровка, 1986.— С. 54.
- Родионов А. Я. Синтез и рост кристаллов хризоберилла в газотранспортных условиях // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств.— Новосибирск, 1980.— С. 71—79.
- Родионов А. Я. Кристаллизация бериллиевых минералов в системе $BeO - Al_2O_3 - SiO_2$ — галогенид методом химических газотранспортных реакций // Морфология и фазовые равновесия минералов.— ММА 1982(1986).— С. 271—277.
- Bukin G. V., Matrosov V. N., Orekhova V. P. et al. J. Crystal Growth.— 1981.— V. 52. P. 537—541.
- Cline C. F., Patterson D. A., Kingman D. D. Synthetic crystal and method of making same.— U. S. Pat.— 1975.— V. 3912.— P. 521.
- Liddicoat R. T., Jr. Synthetic Alexandrite Finally Reaches the Market // Gems Gemol.— 1972—1973.— V. XIV.— P. 102—104.

СОДЕРЖАНИЕ

Кирдяшкин А. Г. Тепловые гравитационные течения в горизонтальном слое в условиях горизонтального градиента температуры, возникающего при боковом подводе тепла и охлаждении сверху	5
Дистанов В. Э., Кирдяшкин А. Г., Ненашев Б. Г. Применение принудительного перемешивания расплава для выращивания монокристаллов методом Бриджмена — Стокбаргера	21
Винокуров В. А., Геталов В. С., Грика В. М., Яковлева О. И. Равновесная форма и структурное совершенство ограненных кристаллов парателлурита, выращенных из расплава методом Чохральского	43
Лебедев А. С., Каргальцев С. В., Павлюченко В. С. Синтез и свойства турмалинов ряда $Al-Mg-(Na)$ и $Al-Fe-(Na)$	58
Лебедев А. С., Кляхин В. А., Солнцев В. П. Кристаллохимические особенности гидротермальных бериллов	75
Храненко Г. Г., Солнцев В. П. Изоморфные замещения в искусственных бериллах	94
Солнцев В. П., Родионов А. Я., Храненко Г. Г. Спектры оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса ионов титана в берилле	100
Родионов А. Я., Коновалова Т. И., Махов В. Г., Симонов В. А., Тестова Н. А. Кристаллизация корунда из газовой фазы в открытой и закрытой фторсодержащих системах	107
Родионов А. Я., Коновалова Т. И. Кристаллизация берилла методом газотранспортных реакций по механизму пар — жидкость — кристалл	129
Рылов Г. М. Рентгеновская дифракционная топография как метод исследования природных и синтетических кристаллов	136
Павлюченко В. С., Лебедев А. С., Каргальцев С. В. О методике определения параметров элементарной ячейки турмалинов различного состава	166
Чульжанов Ю. А., Чульжанова М. Г., Ненашев Б. Г., Понов С. П. Исследование газовых примесей при получении халькогенидных материалов	172
Родионов А. Я., Новгородцева Н. А. Кристаллизация окрашенных разновидностей хризоберилла раствор-расплавным и газотранспортным методами	182

Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ
ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ**

**РОСТ
И СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ**

Редактор издательства **И. С. Цитович**
Художественный редактор **М. Ф. Глазырина**
Художник **Н. А. Пискун**
Технический редактор **А. В. Сурганова**
Корректоры **С. В. Блинова, В. К. Жихарева**

ИБ № 34181

Сдано в набор 28.08.87. Подписано к печати 11.01.88. МН-01803. Формат 70×
×100¹/₄. Бумага офсетная. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ.
л. 15,6. Усл. кр.-отг. 15,9. Уч.-изд. л. 15,5. Тираж 1000 экз. Заказ № 977.
Цена 3 р. 10 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»,
Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18,
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

Тепловые гравитационные течения в горизонтальном слое в условиях горизонтального градиента температуры, возникающего при боковом тепле и охлаждении сверху. Кирдяшкин А. Г. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии.— Новосибирск: Наука, 1988.

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований структуры тепловых гравитационных течений в горизонтальном слое при подводе тепла на одном из торцов и охлаждении сверху. Определены условия существования плоскопараллельного течения в горизонтальном слое при постоянном градиенте температуры по толщине слоя для решения вида $T = A(x)\theta(y)$. Профили температуры и скорости, найденные из решения, в дальнейшем используются как аппроксимирующие функции в интегральном методе решения задачи о теплообмене в горизонтальном слое при охлаждении сверху и подводе тепла сбоку. Учитывается влияние продольных великовых течений у охлаждающей поверхности. Результаты решения сопоставляются с полученными экспериментальными данными.

Ил. 13. Библиогр. 13.

УДК 548.55 + 546.57 + 66.063.8

Применение принудительного перемешивания расплава для выращивания монокристаллов методом Бриджмена — Стокбаргера. Дистапов В. Э., Кирдяшкин А. Г., Ненашев В. Г. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

Статья посвящена изучению условий получения монокристаллов из расплава методом Бриджмена — Стокбаргера с применением перемешивания модулированным вращением ростовой ампулы. В качестве исследуемого материала использовался прустит (Ag_3AsS_3). Изучены условия получения монокристаллов высокого оптического качества при определенных интенсивностях перемешивания расплава. Показано, что увеличение интенсивности перемешивания расплава (увеличение относительного числа Тафлора) ведет к улучшению оптического качества кристаллов. На основании модельных экспериментов изучена структура потоков в расплаве при изменении скорости вращения.

Ил. 8. Табл. 1. Библиогр. 43.

УДК 548.55—549.513

Равновесная форма и структурное совершенство ограненных кристаллов парателлурита, выращенных из расплава методом Чохральского. Винокуров В. А., Геталов В. С., Грика В. М., Яковлева О. И. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

Методом периодических цепочек связей (ПЦС) и сравнением относительной плотности граней определены равновесные грани парателлурита. Приводятся результаты расчетов поверхностной свободной энергии некоторых граней кристалла. Определена равновесная форма парателлурита при выращивании из расплава. Представлены сравнительные данные по структурному совершенству кристаллов парателлурита, выращенных из расплава методом Чохральского в направлении $[110]$ и $[001]$ с формой, близкой к равновесной, и круглых.

Ил. 9. Табл. 1. Библиогр. 20.

УДК 549.07 + 549.612

Синтез и свойства турмалинов ряда $Al-Mg-(Na)$ и $Al-Fe-(Na)$. Лебедев А. С., Каргальцев С. В., Павлюченко В. С. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

Проведен синтез турмалина в системе $Al_2O_3 - MgO(FeO) - SiO_2 - 45H_2O - aH_2BO_3 - bNaOH - cHCl$ ($a + b + c = 5$) в золотых ампулах при $600^\circ C$ и $P \sim 1,3$ кбар. Изучены фазовые взаимоотношения в системе и проведена корреляция химического состава, параметров элементарной ячейки и показателей преломления синтезированных разновидностей турмалина.

Ил. 7. Табл. 3. Библиогр. 47.

УДК 549.07 : 549.646

Кристаллохимические особенности гидротермальных бериллов. Лебедев А. С., Кляхин В. А., Солицев В. П. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

На основании полных химических анализов и спектроскопических исследований рассмотрены кристаллохимические особенности гидротермальных бериллов с примесями щелочных и $3d$ -элементов, которые были синтезированы при различных f_{O_2} и активности Si . Показано, что вхождение щелочных катионов (R) в каналы структуры берилла связаны с гетеровалентными замещениями по схемам $Si^{4+} \leftarrow Al^{3+} + R^{+}$; $Al^{3+} \leftarrow Fe^{2+}$, $Ni^{2+} + R^{+}$ и $Be^{2+} \leftarrow Li^{+} + R^{+}$. При замещении Al в октаэдрической позиции берилла $3d$ -элементами линейно увеличивается параметр элементарной ячейки a_0 , а при замещении Be в тетраэдрической позиции на Li увеличивается параметр c_0 . Содержание H_2O в выращиваемых кристаллах положительно коррелирует с содержанием Li и не коррелирует с содержанием K, Rb и Cs.

Ил. 7. Табл. 5. Библиогр. 39.

Изоморфные замещения в искусственных бериллах. Храненко Г. Г., Солнцева В. А. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

На основе экспериментального материала рассмотрены условия реализации изоморфных замещений и связанная с ними окраска минерала при выращивании кристаллов берилла флюсовым методом. Показано, что в отсутствие в структурных позициях щелочных ионов Li^+ , Cs^+ , Na^+ , Pb^+ , K^+ компенсация заряда восполняется за счет криоэлектрических катионов Sn^{4+} , Ti^{4+} , P^{5+} в соответствующих позициях. Отмечено, что при вхождении указанных катионов отклонения от стехиометрического состава минимальны.

Табл. 3. Библиогр. 6.

Спектры оптического поглощения и электронный парамагнитный резонанс ионов титана в берилле. Солнцев В. П., Родионов А. Я., Храненко Г. Г. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

Статья посвящена исследованию методом ЭПР и оптического поглощения ионов Ti^{3+} в синтетических газотранспортных и флюсовых бериллах. Анализ параметров спектров ЭПР и поглощения позволил установить основное состояние и рассчитать расщепление энергетических уровней ионов Ti^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении, а также показать, что Ti^{3+} замещает преимущественно Al^{3+} в состоянии Ti^{3+} . Стабилизация же ионов Ti^{3+} в позиции связана с образованием пар $\text{Ti}_{\text{Si}}^{3+} - \text{Ti}_{\text{Al}}^{4+}(\text{Cr}_{\text{Al}}^{4+})$.

Ил. 4. Табл. 1. Библиогр. 12.

Кристаллизация корунда из газовой фазы в открытой и закрытой фторсодержащих системах. Родионов А. Я., Коновалова Т. И., Махов В. Г., Симонов В. А., Тестова Н. А. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

Представлены результаты экспериментальных исследований условий кристаллизации корунда методом химических транспортных реакций в закрытых и открытых фторсодержащих системах при контролируемых реакциях паров фторида алюминия с кислородом, парами воды и оксида бора. Для оценки возможности кристаллизации корунда из газовой фазы выполнен термодинамический анализ системы $\text{Al} - \text{O} - \text{F} - \text{Ag}$ для температур 1000—1500°C и общего давления 1 атм. На основании данных изучения микроморфологии пластинчатых кристаллов корунда и исследования включений сформированы представления о механизме кристаллизации выращенных кристаллов.

Ил. 6. Табл. 4. Библиогр. 46.

Кристаллизация берилла методом газотранспортных реакций по механизму пад — жидкость — кристалл. Родионов А. Я., Коновалова Т. И. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

Представлены результаты исследований микроморфологии и включений кристаллов берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$, выращенных методом химических транспортных реакций в закрытой фторсодержащей системе при температуре 950—1100°C. Методом фазоконтактной микроскопии исследовалась микроморфология граней кристаллов берилла, выращенных при больших перепадах температуры (50—100°C) со скоростью 0,2—0,5 мм/сут.

Показано, что при данных условиях на гранях призмы $\{10\bar{1}0\}$ и пиналоида $\{0001\}$ образуются акцессоры роста макрослоистого строения. В кристаллах берилла обнаружены включения, содержащие газ, кристаллические фазы и стекло. При нагревании происходит гомогенизация включений в газ и расплав. Предполагается, что при скорости роста 0,2—0,5 мм/сут кристаллизация берилла происходит микроступенями по механизму пар — жидкость — кристалл.

Ил. 8. Библиогр. 11.

Рентгеновская дифракционная топография как метод исследования природных и синтетических кристаллов. Рылов Г. М. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

Применение разнообразных методов дифракционной топографии позволило изучать различные по свойствам, природе и генезису кристаллы. Впервые получены основные характеристики реальной структуры синтетических кристаллов — александрита, бериллата, лантана, прустита, парателлурита, бромеллита. Визуализированы и охарактеризованы дислокации и другие ростовые дефекты в природных кристаллах берилла, фенакита, оливина, кварца.

С учетом особенностей физических свойств и строения кристаллов применены экспрессные методы исследования, такие как синхротронная топография, двухкристалльный спектрометр, фрагментная съемка и др.

Ил. 30. Библиогр. 43.

УДК 549.612

О методике определения параметров элементарной ячейки турмалинов различного состава. Павлюченко В. С., Лебедев А. С., Каргальцев С. В. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

По системе программы «Поликристалл» выполнен расчет теоретических дифрактограмм турмалинов различного состава и проведено индифференцирование дифрактограмм его природных и синтезированных разновидностей. Из однозначно индифференцируемых отражений в области $\theta > 40^\circ$ отобрано 12—15 рефлексов, по которым методом наименьших квадратов проведено уточнение параметров элементарной ячейки турмалинов.

Ил. 1. Табл. 3. Библиогр. 8.

УДК 566.621.24 : 543.27

Исследование газовых примесей при получении халькогенидных материалов. Чульжанов Ю. А., Чульжанова М. Г., Ненашев Б. Г., Попов С. П. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука, 1988.

Масс-спектрометрическим и газохроматографическим методами исследованы в свободном объеме ампулы примесные газы, образующиеся при синтезе и выращивании монокристаллов прустита, пиритрита, смитита, титогаллатов серебра и ртути, синтез стекол системы As—S, очистке серы ОСЧ 16-5. Показано, что основным источником газовых примесей является исходная сера. Приведение ряда направленных кристаллизаций позволяет снизить общее количество газовых примесей до $1 \cdot 10^{-5}$ мас. %. Обнаружено, что метод вакуумного плавления при анализе халькогенидных материалов дает заниженные значения.

Ил. 2. Табл. 7. Библиогр. 15.

УДК 666.232.93+548.32

Кристаллизация окрашенных разновидностей хризоберилла раствор-расплавным и газотранспортным методами. Родионов А. Я., Новгородцева Н. А. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988.

Методом химических газотранспортных реакций из раствор-расплавов при температуре 1100—1200°C выращены кристаллы окрашенных разновидностей хризоберилла пластинчатого и изометричного габитусов. Охарактеризованы условия выращивания и физические свойства кристаллов хризоберилла (химический состав, плотность, показатели преломления, параметры элементарной ячейки).

Табл. 4. Библиогр. 6.