

1
N1
Синтез минералов. В 2-х томах. Том 1/В. Е. Хаджи, Л. И. Циннобер, Л. М. Штеренлихт и др.— М.: Недра, 1987. 487 с., ил.

Освещены вопросы выращивания синтетического кварца. Изложены основы гидротермальной технологии выращивания и особенности производства. Приведены результаты экспериментов по выращиванию без- и малодислокационных кристаллов. Рассмотрена аппаратура, используемая при гидротермальном синтезе минералов. Показаны особенности производства алмаза, описаны термодинамические основы и кинетика спонтанного процесса кристаллизации алмаза и др. Даны практические рекомендации по промышленному применению солевого метода извлечения алмазов из продуктов спекания.

Для специалистов, занимающихся синтезом кристаллов и изучающих синтетические и природные минералы.

Табл. 35, ил. 177, список лит. 45 назв.

9 87- 717460

Авторы: В. Е. Хаджи, Л. И. Циннобер, Л. М. Штеренлихт, М. И. Самойлович, Л. А. Гордиенко, Ю. А. Дегчев, В. И. Заднепровский, С. В. Колодиева, О. П. Комаров, В. А. Лаптев, Д. Г. Малова, Н. И. Петрова, Л. Н. Романов, Н. Г. Санжарлинский

Рецензент: Л. В. Бершов, д-р геол.-минер. наук (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Академии наук СССР)

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время одним из важнейших направлений научных исследований является создание новых конструкционных, магнитных, полупроводниковых и других технически ценных кристаллических материалов. К числу наиболее широко применяемых монокристаллов относятся кварц и алмаз, обладающие уникальными свойствами, которые позволили использовать их в различных отраслях промышленного производства.

В предлагаемой книге приведены оригинальные данные научного и технологического характера, полученные в течение последних лет во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС).

Алмаз, обладая высокими твердостью и теплопроводностью, устойчивостью к агрессивным средам и т. д., позволяет широко и эффективно использовать его при производстве абразивного и режущего инструмента. Кроме того, он представляет значительный интерес для электронной промышленности. Однако следует отметить, что использование алмаза в промышленности стало возможным в результате достигнутых успехов в искусственном получении алмазов. В настоящее время производство синтетического алмаза в мире (без СССР) возрастает ежегодно на 25—30 %, и уже в 1971 г. его объем превысил мировую добычу природных алмазов. Однако до сих пор потребности промышленного производства в некоторых типах и размерах кристаллов не удовлетворены. Этим и объясняется научный и технический интерес к данному виду сырья.

Часть I СИНТЕТИЧЕСКИЙ КВАРЦ

Глава I

РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Ранние поисково-лабораторные экспериментальные исследования по разработке метода выращивания кристаллов кварца

Исследования по кристаллизации кварца начали проводиться в середине прошлого столетия. Впервые искусственный кварц из растворов был получен К. Шауфхеутлем в 1845 г. в виде микроскопических кристаллов, сформированных поверхностями гексагональной призмы и двух ромбоэдров. В последующие годы кристаллы кварца были синтезированы в гидротермальных системах. Однако все эти работы ставили минералогические задачи и завершались получением кристаллов микроскопических размеров. Исключением явились эксперименты (1909 г.), проведенные Дж. Специа, которому удалось впервые осуществить выращивание кварца на затравку. В опытах длительностью до 5 месяцев из растворов силиката натрия с добавкой хлорида натрия им были получены кристаллы размером по тройной оси до 2 см.

Интенсивно развивались поисковые работы по выращиванию кварца в связи с разработкой систем стабилизации частот радиоаппаратуры с помощью пьезокварцевых резонаторов, изготовлявшихся из крупных бездефектных природных кристаллов кварца. Возрастающие масштабы использования кварца в радиотехнике привели к необходимости организации экспериментов в странах, не располагающих запасами природных кварцевых кристаллов.

Планомерные исследования по разработке промышленного метода производства кристаллов пьезокварца начались в 30-е годы в Германии. В изотермическом режиме в водных растворах бикарбоната натрия при 60 %-ном заполнении свободного пространства кристаллизатора при температуре 410 °С Р. Наккеном были выращены отдельные кристаллы массой до 5 г. В качестве питающего материала использовалось кварцевое стекло, которое обладало на порядок большей растворимостью по сравнению с кварцем. Вследствие различной растворимости двух сосуществующих фаз диоксида кремния в изотермических условиях раствор оказывался пересыщенным в отношении кварца. Кварцевое стекло растворялось и непрерывно питало раствор, а кристаллическая затравка росла. Однако процесс переноса вещества ограничивался кристаллизацией кварцевого стекла, что привело к необходимости осуществления циклического процесса для замены шихтового материала. Перенос нарастающих кристаллов из опыта в опыт при-

водил к ухудшению их качества. Вместе с тем было установлено, что нарастание кварца на монокристаллической однородной затравке может происходить с достаточно высокими скоростями без образования двойников, что указывает на реальность попыток получения кристаллов кварца, годных для пьезотехники. Наибольшие приросты кварца на затравках (до 2 см³) Р. Наккену удалось получить в опытах длительностью до 90 ч. Первостепенное значение Р. Наккен придавал оснащению экспериментов необходимыми аппаратами, считая это важнейшим залогом решений всей проблемы. Он использовал в своих опытах автоклавы вместимостью от 25 до 30 л. Сосуды, применявшиеся им, футеровались серебром. Опыты, проведенные Р. Наккенем, были первой попыткой разработки способа массового получения синтетического пьезокварца. Рассмотренный метод в дальнейшем не развивался.

В СССР поисковые работы по синтезу кварца впервые были поставлены в 1939 г. по инициативе академика А. В. Шубникова. Первоначальные опыты по выяснению условий растворимости кварца в жидких средах проводились Н. Н. Шефталем. Однако они были прерваны войной и возобновлены в 1945 г., когда начались планомерные экспериментальные исследования по выращиванию кварца. Этот начальный цикл работ, проведенных в Институте кристаллографии (ИК) АН СССР, закончился в 1951 г. Н. Н. Шефталем было проведено 968 опытов выращивания, в результате которых удалось получить значительное число небольших кристаллов кварца. Однако на начальной стадии исследований успехи были невелики, так как эксперименты проводились по схеме опытов Р. Наккена с изотермическим переносом диоксидов кремния с аморфного кремнезема на кварцевую затравку в растворе бикарбоната натрия при температуре 400—500 °С и заполнении свободного пространства автоклава на 60 %. Продолжительность опытов составляла от 6 до 24 ч.

На заключительной стадии исследований в начале 50-х годов Н. Шефталем для выращивания кварца был применен метод температурного перепада. Эта серия экспериментов выполнялась в широком диапазоне температур (325—380 °С) и давлений (11—150 МПа) с использованием растворов бикарбоната и карбоната натрия. В результате на затравках, ориентированных по плоскости — (10 $\bar{1}$ 1), удалось вырастить отдельные кристаллы массой до 17 г со скоростью 0,5 мм/сут*.

Результаты исследований, выполненных Н. Н. Шефталем, явились основой для последующего развития лабораторных экспериментальных работ по синтезу кварца в ИК АН СССР. Практическое значение опытов, проведенных Н. Н. Шефталем, заключалось в подборе компонентов растворителей (водные растворы карбо-

* Здесь и далее скорость роста указана для нарастания по обе стороны затравки.

ната натрия нашли применение в промышленной технологии синтеза кварца) и определении критических значений степеней заполнения автоклава рабочим раствором.

С 1950 г. опыты по гидротермальному синтезу кварца в ИК АН СССР проводились под руководством В. П. Бутузова. Наряду с ростовыми экспериментами были исследованы фазовые равновесия в водно-солевой системе $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$. В 1948 г. И. Фридман установила явление расслоения в гидротермальных щелочно-силикатных растворах. Затем В. П. Бутузов совместно с Л. В. Брятовым определил состав «тяжелой» жидкой фазы: SiO_2 55—60 %, Na_2O 10—20 %, H_2O 35—20 % и оценил растворимость кварца в водных растворах карбоната натрия в температурном диапазоне 250—500 °С и давлении до 200 МПа с учетом процесса ликвации.

Опыты по выращиванию кристаллов проводились В. П. Бутузовым в растворах Na_2CO_3 (5 %) с добавлением NaOH (0,4 %) и олеата натрия при температурах 360—420 °С и температурном перепаде от 40 до 130 °С*. Коэффициент заполнения изменялся в пределах 0,76—0,78. Кристаллы выращивались на затравочных пластинах, вырезанных параллельно плоскости большого ромбоэдра (10 $\bar{1}$ 1). Для проведения опытов использовались автоклавы различной вместимости (0,4—1,2 л). Длительность опытов составляла 8—30 сут. Максимальный прирост материала при длительности опыта 30 сут был равен 73 г. Скорости нарастания изменялись от 0,71 до 3,9 мм/сут.

Первые кристаллы, необходимые по размерам для исследований, были получены В. П. Бутузовым в 1951 г. Из них изготовлялись пьезоэлементы среза БТ. Установлено, что пьезоэлектрические свойства синтетического кварца практически не отличаются от свойств природного. Результаты проведенных работ не нашли практического применения по ряду причин. Во-первых, не была достигнута воспроизводимость результатов вследствие недостаточной изученности внутренних температурных полей в автоклавах и процессов массопереноса. Во-вторых, считалось нецелесообразным снижать температуру кристаллизации, так как с переходом в область более низкой растворимости снижалась скорость роста кристаллов. В силу указанных обстоятельств опыты проводились в более высокотемпературной области, вплоть до 520 °С, что исключало возможность использования для наращивания затравок базисной ориентации.

В проводимых исследованиях применялись затравки ромбоэдрических срезов, которые интенсивно двойниковались при наращивании с высокими скоростями. Ростовые двойники детально не изучались, что приводило к погрешностям в интерпретации полученных результатов, когда двойниковые видинальные образования

идентифицировались как характерные ростовые формы макро-рельефа грани (10 $\bar{1}$ 1). Ориентация на проведение синтеза кварца при повышенных термобарических параметрах не только существенно осложнила разработку надежного лабораторного автоклавного оборудования, но и практически исключила возможность постановки задачи промышленного освоения лабораторных процессов.

Ряд наблюдений и выводов, полученных специалистами ИК АН СССР в ходе многолетних экспериментальных исследований по выращиванию кварца, оказались полезными для продолжения работ поискового характера. Была показана бесперспективность осуществления синтеза кварца на основе методики Р. Наккена, а также апробированы растворители различного состава в широком диапазоне значений pH. Впервые в отечественной практике проведены эксперименты по синтезу кварца в кислых растворах. Детально изучены процессы расслоения и составы фаз в системе $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Показана принципиальная возможность выращивания кристаллов на затравочных пластинах ромбоэдрических срезов. В целом работами, проведенными ИК АН СССР, была подтверждена принципиальная возможность развития сырьевой базы пьезооптической промышленности за счет получения синтетического кварца.

Работы по гидротермальному синтезу кварца с 1950 г. проводились под руководством П. Г. Позднякова, а в период 1952—1954 гг. — А. А. Воронковым, В. Д. Митькиным, Б. У. Барщевским. Использовались автоклавы вместимостью 0,14—1,2 л. Для наращивания кристаллов применялись кварцевые пластины среза АТ, а в качестве шихты — кварцевый песок. Вначале использовались высококонцентрированные (до 30 %) растворы бикарбоната натрия. Однако в связи с обильным выделением силиката натрия при расслоении раствора в дальнейших экспериментах были использованы водные растворы 5 % $\text{Na}_2\text{CO}_3+0,5$ % NaOH с добавкой 2—3 % хлорида натрия. Кристаллизация осуществлялась в интервале температур 420—430 °С при температурном перепаде 10—15 °С и давлениях порядка 100 МПа. В результате были получены визуально прозрачные кристаллы массой до 100 г, выращенные со скоростью до 0,7 мм/сут, и проведены исследования их пьезоэлектрических характеристик, подтвердившие идентичность резонаторных свойств образцов из естественного и искусственного кварца.

В последующих экспериментах Б. У. Барщевский снизил температуру кристаллизации до 360—370 °С и давление до 30—40 МПа. При этих параметрах в растворах бикарбоната натрия в отдельных опытах длительностью до 16 сут удалось вырастить кристаллы массой до 97 г.

С целью развития исследований по гидротермальному синтезу кварца и обеспечения промышленного выхода было принято решение о создании головного научного учреждения с опытным производством — Всесоюзного научно-исследовательского института

* Замеры температурного перепада выполнялись по показаниям термпар, установленных снаружи корпуса автоклава.

пьезооптического минерального сырья (ВНИИП)*, в структуру которого была включена лаборатория синтеза кварца ЦНИЛП с имеющейся опытной базой. Значительный вклад в организацию института, создание специализированного научного подразделения — лаборатории гидротермального синтеза с задачами разработки технологии выращивания кристаллов пьезокварца, комплектации оборудования для синтеза и подбора специалистов для принципиально нового направления работ был внесен Г. М. Сафоновым.

К моменту постановки поисковых работ по синтезу кварца коллектив института располагал сведениями о результатах предшествующих исследований, выполненных специалистами, а также литературной информацией о направлениях и некоторых результатах работ по получению кварцевых кристаллов в Великобритании и США. Это определило выбор наиболее перспективного метода синтеза (перекристаллизация кварца в условиях температурного перепада), значительно сократило объем экспериментов по апробации растворителей и исходных материалов и позволило сконцентрировать усилия исполнителей работ на поиске термобарических параметров синтеза, обеспечивающих стабильный массообмен на затравки.

Отсутствие возможностей и опыта в проектировании и эксплуатации крупноразмерных автоклавов на высокие давления поставило институт в начальный период исследований перед необходимостью создания и использования технически несложной аппаратуры из серийных толстостенных стальных труб с внутренним диаметром порядка 120 мм на давление 40 МПа. Первые такие автоклавы вместимостью 25 л были сконструированы в лаборатории гидротермального синтеза в 1955 г. Е. М. Сабуренковым. К этому времени стала очевидной бесперспективность попыток получения воспроизводимых результатов по синтезу кварца при повышенных термобарических параметрах по методике, разрабатывавшейся в Центральной научно-исследовательской лаборатории пьезотехники (ЦНИЛП).

Значительные успехи в разработке методики синтеза кварца в контролируемых и воспроизводимых условиях при низких давлениях были достигнуты после того, как было детально исследовано температурное поле в рабочей камере автоклава с помощью термопар, установленных в трубчатых осевых карманах, найдены технологические параметры ввода автоклавов в режим роста, обеспечивающие равномерное протравливание затравочных пластин для удаления аморфизованного обработкой, дефектного поверхностного слоя и предотвращения растрескивания растущих кристаллов при относительно низких температурах. Использование базисных затравок взамен ромбоэдрических не только увеличило производительность процесса (отношение скорости роста граней

пинакоида, отрицательного и положительного ромбоэдров составляет соответственно 1:0,7:0,1), но и существенно повысило качество полученных кристаллов. Кристаллы, образованные пирамидами нарастания граней базиса, не содержали ростовых двойников и оказались устойчивыми к растрескиванию благодаря повышенной по сравнению с ромбоэдрами скорости растворения поверхности базиса.

Активное проведение хорошо спланированных экспериментальных исследований под руководством А. А. Штернберга в 1955 г. позволило синтезировать в 25-литровых автоклавах кристаллы кварца массой более 2,5 кг. При этом в автоклав устанавливалось диафрагмирующее устройство с патрубками для восходящих и нисходящих конвективных потоков. Это стабилизировало гидротермальный массообмен и осуществило контролируемый массообмен во время ростового цикла. В последующих экспериментальных исследованиях на опытном производстве выяснилось, что главным геометрическим параметром, определяющим конвективный массообмен, является лишь суммарное сечение отверстий диафрагмы, что позволило упростить конструкцию массообменного устройства и свести ее к перфорированной диафрагме.

В 1955 г. коллектив лаборатории гидротермального синтеза подобрал составы растворителя, определил основные термобарические параметры, обеспечивающие стабильную перекристаллизацию на базисные затравки, отработал конструкцию автоклава и на основании этих данных разработал первый вариант технологического регламента опытно-промышленного процесса выращивания кристаллов кварца. Все это позволило приступить к проектированию и организации производства синтетического кварца.

Создание отечественной промышленности синтетического кварца

Проектирование предприятия осуществлялось специализированными проектными организациями. Цех гидротермального синтеза кварца предусматривалось оснастить автоклавами вместимостью 18 и 40 л на давление 40 МПа. На первых этапах становления нового производства активное участие в организации опытно-промышленного выращивания кристаллов кварца приняли сотрудники лаборатории гидротермального синтеза Л. А. Гордиенко и А. В. Симонов. С получением первых партий кристаллов началось их систематическое исследование О. П. Комаровым и В. Е. Хаджи в технологической лаборатории, а также испытания радиофизических свойств под руководством Я. П. Снопко.

В результате непродолжительного периода работы участка синтеза на опытном производстве было установлено, что выращенные кристаллы, несмотря на их визуальную однородность, отличаются низким качеством и по ряду параметров не удовлетворяют радиотехническим требованиям. Стало ясно, что процесс промышленного производства кварца, осуществляемый в автоклавах сравнительно

* В настоящее время ВНИИП преобразован во Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВНИИСИМС).

небольшой вместимости, характеризуется малой производительностью. Аппаратура для технологического процесса оказалась не-совершенной.

Технологическим регламентом предусматривалось ведение процесса перекристаллизации с достаточно высокими (порядка 0,6—0,7 мм/сут по грани базиса) скоростями роста. Полученные в таких условиях кристаллы характеризовались значительным Тиндаль-эффектом и свилеватостью, обнаруживаемыми визуально. Таким образом, хотя лабораторные результаты были воспроизведены в производственном цикле, в ходе опытно-промышленного опробования был выявлен ряд существенных недостатков методики и рекомендованного для производства автоклавного оборудования.

Дальнейшие шаги в развитии промышленного синтеза кристаллов кварца были сделаны на пути реорганизации аппаратурной базы производства и оптимизации физико-химических параметров процесса синтеза. В этот период по инициативе Н. И. Воробьева в качестве кристаллизаторов были предложены серийные крупногабаритные автоклавы, использовавшиеся ранее в химической промышленности для синтеза аммиака и рассчитанные на средние и высокие давления (20—100 МПа). Институтом от различных организаций были получены колонны аммиачного синтеза рабочим объемом от 200 л до нескольких кубических метров с различным удлинением корпуса на рабочее давление 20—40 МПа с допустимой рабочей температурой стенки 400 °С и установлены на опытном производстве. Первые пробные циклы кристаллизации кварца на крупногабаритных автоклавах показали, что новая аппаратура обладает рядом преимуществ по сравнению с ранее применяемой. Существенно снизились удельные энерго- и трудозатраты. Появилась возможность получения больших партий кристаллов практически в идентичных термобарических условиях. Это дало возможность в каждом кристаллизационном цикле производить продукцию, однородную по качеству в объеме всей партии. Значительная толщина стенок и большая масса крупногабаритного сосуда высокого давления обеспечивали большую тепловую инерционность, позволяющую управлять процессом стабилизации температуры в автоклаве. Указанные преимущества обеспечили и лучшие экономические показатели эксплуатации данного оборудования.

Для производства кварца колонны аммиачного синтеза монтировались вертикально и переоборудовались путем замены их внутренней конструкции массообменным устройством, корзинами для загрузки питательного материала, рамками для крепления затравочных кристаллов, наружными и внутренними нагревателями. Установка автоклавов осуществлялась как на эстакадах, так и в вертикальных приямках (шахтах) с погружением значительной части корпуса сосуда ниже нулевого уровня заводского корпуса. Проекты организации работ по установке крупногабаритного автоклавного оборудования на опытном производстве, монтаж и ос-

настка автоклавов выполнялись специалистами института под руководством А. А. Шапошникова и А. А. Облеухова.

Рабочий режим автоклавных установок контролировался с централизованного пульта управления по показаниям приборов температурного контроля, а также обычных и дистанционных манометров. Учитывая зависимость давления от температуры (линейную ее часть) для изохорических систем, был предложен метод контроля температурного режима процесса по показаниям манометров, что повышало надежность термометрического регулирования.

Первый же опытный кристаллизационный цикл, выполненный на автоклавной установке вместимостью 750 л, дал положительный результат. В итоге были получены качественные кристаллы. Однородность свойств кварца в объеме снятой укрупненной партии указывала на целесообразность и экономическую эффективность принятого аппаратурного решения.

В 1957 г. вступили в строй автоклавы вместимостью 750—800 л на давление 40 МПа с допустимой температурой стенок сосуда 400 °С. На такие же параметры были рассчитаны автоклавы объемом 4000 л, смонтированные в 1958 г. В дальнейшем технологический процесс синтеза кварца был освоен и на более крупных автоклавах, что позволило определить оптимальные объемы кристаллизаторов для серийного промышленного производства кварца.

Эксплуатация сосудов больших вместимостей выдвинула задачу создания рациональной конструкции нагревателей. По инициативе В. П. Бутузова был применен внутренний обогрев автоклавов, обеспечивающий снижение непроизводительного расхода тепла и уменьшение температурных перепадов на стенке сосуда. Снижение температурных напряжений на корпусе автоклавов с внутренним электронагревателем позволило повысить рабочее давление, что привело к уменьшению количества выделяющегося силикатного осадка («тяжелой» фазы) и облегчило эксплуатацию оборудования.

С началом эксплуатации крупногабаритного промышленного автоклавного оборудования определились его неоспоримые преимущества перед малогабаритной аппаратурой, которая впоследствии была демонтирована. Производственные площади полностью были освоены под автоклавы большой вместимости. Встал вопрос о создании серийной аппаратуры и технологического регламента для промышленного синтеза кварца.

Получаемые на опытном производстве партии визуально однородных кристаллов начали систематически поставяться промышленности для массовых испытаний в производстве резонаторов. В ходе этих работ было установлено, что кристаллы из различных циклов выращивания не вполне идентичны по свойствам и различаются величиной внутреннего трения при упругих гармонических колебаниях, в результате чего изготовленные из них резонаторы обладают различной добротностью. В условиях опытно-промышленного производства кварца имели место случаи получения

дефектной продукции, в основном за счет массового растрескивания кристаллов и наличия в них различных включений. Отмечалась также значительная оптическая неоднородность нарощенного кристаллического материала.

Для исследования причин нестабильности физических свойств синтетического кварца и факторов, влияющих на образование ростовых дефектов кристаллов, во ВНИИСИМС в 1957 г. на базе систематического анализа результатов лабораторных и опытно-промышленных циклов кристаллизации был оптимизирован процесс синтеза и совместно с технологами опытного производства разработаны вначале технологический регламент синтеза пьезокварца для серийного завода, а в дальнейшем — промышленные процессы получения всех разновидностей технического кварцевого сырья кварцевой группы. В распоряжение института поступили результаты опытов по синтезу кварца, проведенных на разнотипном автоклавном оборудовании объемом от 1 до 12000 л в широком диапазоне физико-химических условий при температурах до 500 °С и давлении до 280 МПа. Такое положение достаточно наглядно характеризует значительное расширение экспериментальных возможностей ВНИИСИМС в период отработки промышленного метода синтеза пьезокварца. Экспериментальные исследования показали, что пониженное качество кристаллов связано с захватом примеси коллоидно-дисперсной фазы, выделяющейся из раствора. Для производства кристаллов пьезокварца, удовлетворяющих по качеству требованиям радиопромышленности, были отработаны режимы кристаллизации, исключающие захват этой примеси. Выявлены и устранены также факторы, вызывающие образование трещин и включений в кристаллах, детально исследован механизм формирования ростовых дислокаций в кварце и их влияние на оптические свойства синтетического кварца. Результаты технологических исследований были сопоставлены с данными измерений внутреннего трения в кварце, проведенных О. М. Орловым, и установлена корреляция между радиофизическими характеристиками синтетического кварца и условиями его выращивания.

В процессе отработки и совершенствования промышленного метода синтеза были определены основные закономерности, контролируемые зависимость пьезоэлектрических свойств синтетического кварца от физико-химических условий перекристаллизации, найдены критические значения скоростей роста и ряда термобарических параметров, обеспечивающие получение высококачественных кристаллов на затравках различной ориентации, что позволило установить оптимальные режимы синтеза пьезокварца с заданным значением добротности.

В этот же период начали интенсивно развиваться экспериментальные исследования по получению окрашенных кристаллов и изучению природы окраски. В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобером, М. И. Самойловичем, М. В. Лелековой, Ж. В. Новожиловой, В. Г. Лушниковым, Е. М. Цыгановым, Ю. А. Беляковой, К. А. Зуевой и дру-

гими сотрудниками института были разработаны методы получения таких окрашенных разновидностей кварца, как аметист, раухтопаз, морион, цитрин, не уступающих по качеству и устойчивости окраски лучшим природным образцам. Особо следует отметить получение окрашенных разновидностей кварца, не имеющих природных аналогов. К ним относятся зеленый, медово-желтый и коричневый различных оттенков, голубой. Все эти разновидности окрашенного кварца широко применяются в ювелирном производстве.

Изучение природы дефектности и разработка на базе существующей методики получения пьезокварца синтетического материала высокой чистоты обусловили создание методов получения специальных сортов синтетического кварца. Использование бездислокационных затравок и шихтового материала повышенной чистоты в сочетании с подбором оптимальных параметров процесса и применение специальных кристаллодержателей позволили разработать и внедрить в промышленное производство процессы выращивания оптического монокристалльного кварца, а также уникальных по размерам и ориентации монопирамидальных кварцев для акустоэлектронных приборов.

В процессе разработки технологии синтеза оптического монокристалльного кварца была решена проблема создания фонда затравочного материала для разнотипных уникальных по размерам и свойствам кварцевых кристаллов, сырьем для которого послужили бездефектные природные кристаллы горного хрусталя большого размера и с высоким выходом моноблоков. Переработка крупногабаритных природных и синтетических кварцевых кристаллов производилась под руководством Л. Н. Романова и М. И. Голикова. Первые эксперименты на сосудах промышленного типа, проведенные в течение 1962—1963 гг. с целью проверки лабораторных данных, дали положительные результаты, показавшие принципиальную возможность повышения производительности серийного промышленного оборудования и улучшения качества выращиваемых кристаллов. Во ВНИИСИМС для серийного производства были разработаны два варианта сосудов, различающиеся конструкцией затвора и размерами горловины. Сосуды оборудовались внутренними электронагревателями, которые устанавливались в нижней части реакционного объема автоклава, а обогрев камеры кристаллизации производился наружными нагревателями.

В процессе разработки промышленной технологии специалистами ВНИИСИМС были найдены оптимальные термобарические параметры синтеза многих разновидностей кварцевого сырья: пьезо- и оптического кварца, окрашенного в различные цвета для ювелирных целей, кристаллов кварца для выплавки кварцевого стекла, в том числе мелкокристаллического кварца в виде синтетической кварцевой крупки заданного граулометрического состава. Были подобраны исходные материалы и кристаллизационные среды, а также отработаны условия получения особо чистых сортов кварца, устойчивого к специальным воздействиям. Одним из достижений в решении технологических вопросов синтеза кварца

была разработка приемов подавления дислокаций и механических примесей, что дало особенно ощутимые результаты в разработке методов получения высококачественного бездислокационного оптического кварца и высокодобротного пьезокварца. Важнейшим шагом в становлении промышленного производства синтетического кварца было создание затравочной базы — необходимого фонда затравочных пластин для выращивания всех видов синтетического кварцевого кристаллосырья.

В дальнейшем во ВНИИСИМС были разработаны конструкции серийного автоклавного оборудования, предназначенного для выращивания различных типов кварца в условиях массового производства. В последние годы В. С. Балицкий проводил исследования по перекристаллизации кварца во фторидных средах, завершившиеся разработкой опытно-промышленной технологии синтеза аметиста. Для защиты автоклавов от воздействия агрессивного растворителя на основе фтористого аммония использовались фторопластовые (лабораторное оборудование) и медные (опытно-промышленные автоклавы) футеровки. Метод не получил практического применения вследствие перекристаллизации и разрушения медных вкладышей. Тем не менее защитные устройства автоклавов от агрессивных кислых гидротермальных сред, разработанные во ВНИИСИМС, успешно используются в опытно-промышленной практике гидротермального синтеза других минералов.

В совершенствовании контрольно-измерительных систем и систем управления технологическим процессом особое место занимает аппаратное обеспечение синтеза оптического кварца, потребовавшее осуществления бесперебойной работы установок в сверхдлительных кристаллизационных циклах продолжительностью свыше одного года. В этом направлении положительную роль сыграло успешное техническое решение системы термостатирования автоклавных установок, позволившее осуществить необходимую стабилизацию температурного режима роста кристаллов. Автоматические системы управления (АСУ) технологическим процессом более активно внедряются в производство синтетического кварца.

Основные направления развития промышленного производства монокристаллов кварца за рубежом

Начало успешного практического освоения синтеза кварца было положено экспериментальными работами, основанными на применении метода температурного перепада. Возможности этого метода широко исследовались в Великобритании и США. После того как стала очевидной перспективность метода Р. Наккена для разработки массового производства синтетического пьезокварца, в США и Великобритании были получены положительные результаты при использовании в качестве движущей силы массопереноса явления свободной конвекции при установлении температурного градиента в рабочем пространстве кристаллизатора.

В. Вустер, Д. Томас пришли к выводу о необходимости вести процесс выращивания в 10 %-ном содовом растворе при температурах 360—400 °С и давлении около 100 МПа. В опытах с выращиванием на базисных затравках при скорости роста 0,6 мм/сут были получены визуально однородные прозрачные кристаллы массой до 150 г. Для выращивания использовались автоклавы объемом около 0,5 л. Отмечалось, что существует некоторое критическое значение скорости роста, определяющее нарастание качественного материала. Превышение этого значения сопровождалось захватом включений кристаллизационной среды, что приводило к порче кристаллов. Были изучены свойства полученных кристаллов. Проведенные исследования показали, что лучшие образцы выращенных кристаллов по оптическим характеристикам (поглощение в видимой области и ближнем ультрафиолете, вращение плоскости поляризации света) идентичны образцам природного бразильского кварца. Установлена также идентичность природным образцам и пьезоэлектрических свойств полученного синтетического кварца. Отмечалось, что облучение выращенных на базисных затравках кристаллов рентгеновским излучением не приводит к радиационным изменениям выросшего материала в объеме пирамиды $\langle 0001 \rangle$.

Работа английских ученых, продемонстрировавшая возможность получения достаточно крупных качественных кристаллов кварца путем обеспечения непрерывного процесса переноса вещества с шихты на затравку, в длительных экспериментах сыграла первостепенную роль и оказала большое влияние на широкое практическое освоение метода температурного перепада в других странах.

В США разработка метода температурного перепада осуществлялась в диапазоне давлений 35—130 МПа и развивалась вначале двумя различными путями. В 1948 г. Д. Хейл в лаборатории фирмы «Браш» осуществил синтез кварца на базисных затравочных пластинах в 6 %-ном содовом растворе при давлении 35 МПа, используя для этой цели конструкцию установки из спаренных горизонтально установленных и непрерывно покачиваемых автоклавов. В одном из них закреплялись на рамках затравочные пластины, в другом — находился контейнер с растворяющимся материалом. Температура в зоне роста поддерживалась около 340 °С, в зоне растворения — 350 °С. Каждый автоклав был снабжен самостоятельным обогревом. Таким образом, действие установки Д. Хейла было основано на использовании свободного конвективного движения кристаллизационной среды, а применяемая методика представляла собой оригинальную разновидность метода температурного перепада. Покачивание установки с частотой 3 наклоне в минуту приводило к более интенсивному массообмену растворителя между камерами роста и растворения. На небольшом опытном производстве, организованном фирмой «Браш» этим методом были выращены наиболее крупные для того периода зарубежной практики кристаллы кварца массой 1040 и 1700 г. В на-

чальный период деятельности фирмы ее продукция находила сбыт, однако в последующие годы производство синтетического кварца на спаренных автоклавах, по-видимому, было прекращено. Данные о дальнейшей работе фирмы в этом направлении отсутствуют.

Наилучшие, хорошо воспроизводимые результаты были достигнуты А. Уокером и Е. Бюлером в 1950 г. при проведении экспериментальных работ в лаборатории фирмы «Белл телефон». Для выращивания кристаллов кварца применялся 5 %-ный раствор гидроксида натрия. Процесс осуществлялся при температуре камеры кристаллизации около 360 °С и величине температурного перепада на внешней стенке сосуда 7—47 °С, давлениях 100—126 МПа. Скорость роста кристаллов в этих условиях достигала 2,5 мм/сут. Проведенные опыты доказали возможность успешного выращивания кристаллов в условиях температурного перепада в растворах гидроксида натрия.

В 1953 г. А. Уокер и Е. Бюлер в автоклаве над шихтой установили металлическую перегородку с вырезами по периферии для циркуляции раствора, перекрывавшую поперечное сечение сосуда на 80—90 % его площади. Это обеспечило увеличение и стабилизацию температурного перепада. Лучшие результаты в это время получены при выращивании кварца на затравках, параллельных грани малого ромбоэдра, в растворе гидроксида натрия, при наружном температурном перепаде 90 °С. Таким образом, за цикл длительностью 70 сут были выращены кристаллы массой до 400 г. Введение в кристаллизатор диафрагмирующей перегородки сыграло важнейшую роль в аппаратном обеспечении дальнейших разработок по синтезу кварца и позволило дать простейшее, наиболее рациональное и компактное решение внутренней конструкции автоклава.

В лабораториях этой же фирмы в дальнейшем были проведены детальные исследования воздействия факторов внешней среды, условий роста на кинетику кристаллизации. Значительные исследования физико-химических условий синтеза кварца осуществлялись Р. Лодизом. Проведенные им работы позволили рекомендовать для проверки на опытном производстве большие скорости роста (до 5 мм/сут) при давлениях порядка 200 МПа при выращивании кварца на затравках базисного среза. Однако практического использования такая рекомендация не получила, так как опыт выращивания кристаллов пьезокварца нужного качества показал, что оптимальные скорости роста должны иметь на порядок меньшую величину. Помимо непосредственного вклада Р. А. Лодиза в разработку промышленного производства синтетического кварца необходимо отметить его большую популяризаторскую деятельность: написано значительное число научно-популярных статей и монографических работ по синтезу монокристаллов, в том числе по искусственному получению кристаллов кварца.

В 1956 г. фирма «Белл телефон» завершила разработку методики массового получения синтетического пьезокварца, подготовив тем самым почву для перехода к освоению промышленного спо-

соба синтеза этого материала. Вопросы организации промышленного производства и выпуска промышленной продукции были переданы компании «Вестерн электрик». В задачу этой фирмы входило конструирование серийной промышленной кристаллизационной установки с соответствующим инженерным обеспечением, разработка систем автоматического управления условиями синтеза с максимальными скоростями выращивания кристаллов при обеспечении их высокого качества, разработка систем обеспечения безопасных условий работы предприятия. Решение этих вопросов позволило построить и в 1958 г. пустить в эксплуатацию опытный завод по производству искусственных кристаллов кварца в Северном Эндрово (шт. Массачусетс, США). С пуском завода были частично обеспечены потребности радиоэлектронной промышленности США в синтетическом пьезокварце.

Опытное производство было оснащено 20 автоклавами объемом около 45 л с внутренним диаметром 15 см. Сосуды были оснащены наружными нагревателями и рассчитаны на рабочую температуру 400 °С при давлении до 210 МПа. Температуры во время рабочего цикла регистрировались с помощью термпар, рабочие спай которых помещались в засверленных в нижнем затворе каналах или в коротком кармане, углубленном в рабочее пространство камеры роста на 5 см. Синтез кварца осуществлялся в растворах гидроксида натрия при температурном перепаде 37 °С, что обеспечивало при указанных термобарических условиях наращивание материала на затравках базисного среза со скоростями до 2,5 мм/сут. Однако для получения пьезокварца требуемого качества скорости роста в условиях опытного производства пришлось снизить. В дальнейшем серийное производство синтетического кварца на американских предприятиях было оснащено автоклавами вместимостью до 200 л.

На ранних этапах становления производства синтетического кварца в США должен быть отмечен вклад Т. Сойера. Он исследовал в 1945 г. состояние дел по разработке метода получения синтетического кварца Р. Наккенom и рекомендовал организовать лабораторные исследования на базе американских исследовательских учреждений. Разработка Т. Сойером метода синтеза кристаллов кварца на основе применения температурного перепада привела его к созданию промышленного процесса в автоклавах вместимостью до 80 л и организации в 1956 г. самостоятельной фирмы по выпуску кристаллов синтетического кварца «Сойер рисерч продактс». Синтез кварца осуществлялся в 0,5—0,8-молярных растворах карбоната натрия при температуре в камере роста 350 °С, температурном перепаде от 4 до 19 °С и давлениях до 70 МПа. Дальнейшее развитие исследований позволило Т. Сойеру разработать технологию и наладить производство высококачественных кристаллов, характеризующихся высокими радиофизическими и оптическими показателями.

Среди фирм США, производящих в больших количествах синтетический кварц, может быть отмечена также компания «Термо

Дайнемикс», специализировавшаяся на выращивании кристаллов широкого ассортимента. Эта компания в 1967 г. была включена в состав коммерческой фирмы «Диксон», реорганизована и расширена. Выращивание кристаллов кварца различного назначения, включая пьезо- и оптический кварц, производится в серийных автоклавах вместимостью, по-видимому, около 200 л, в щелочных средах, на затравочных y -стержнях стандартизированного размера.

Японская фирма «Тойо коммуникейшн эквипмент» («Тойоком») в 1955 г. начала экспериментальные исследования по синтезу кварца, используя для этой цели метод температурного перепада. В стране, не имеющей природных сырьевых источников пьезокварца, фирма «Тойоком», производящая электронное оборудование, была одной из первых фирм, заинтересованных в обеспечении собственной сырьевой базой. Фирма принялась за создание производства синтетического кварца на основе зарубежного технического и технологического опыта. К 1960 г. был организован участок промышленного производства синтетического пьезокварца и налажен массовый выпуск кристаллов. С этого момента выпускаются кристаллы, выращиваемые на затравках типа y -стержней и z -пластин нескольких стандартизированных типовых размеров (сорт «Тойо кварц»).

Кристаллы кварца первоначально выращивались на предприятиях данной фирмы в автоклавах объемом до 500 л. В последующем серийное производство было переведено на автоклавное оборудование вместимостью до 1500 л. Для синтеза кварца используются автоклавы различной вместимости, изготавливаемые на заводах химического машиностроения японской компании «Мицубиси». Сосуды рассчитаны на давление до 150 МПа при температуре до 500 °С. Относительное удлинение сосудов, изготавливаемых этой фирмой для гидротермального синтеза кристаллов, т. е. отношение длины рабочей камеры кристаллизатора к ее диаметру, характеризуется величиной $l:d=10:30$.

В 1972 г. главным предприятием фирмы «Тойоком», производящим искусственный кварц, становится завод в г. Фукусима, оборудованный наиболее крупными серийными автоклавами, и организуется дочерняя фирма «Фукусима Тойо коммуникейшн эквипмент». Вводится в эксплуатацию завод по выпуску синтетического кварца в г. Сагами для выполнения правительственных заказов. В 1975 г. фирма «Тойоком» создает в ФРГ совместное коммерческое предприятие по производству синтетического кварца для внешнего рынка — «Тойоком кварц Гмбх».

Изучению особенностей и возможностей метода температурного перепада уделялось большое внимание в работах советских специалистов. Этот метод в Советском Союзе позволил успешно решить задачу выбора рациональной схемы осуществления непрерывного массопереноса в гидротермальных условиях и стал основным и наиболее эффективным способом непрерывного переноса кварца с шихты на кристаллическую затравку.

Глава 2

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА КВАРЦА

Некоторые особенности внешней и внутренней морфологии кристаллов синтетического кварца

Кристаллы природного и синтетического кварца, как и любые другие кристаллы, образующиеся из раствора, самоограничаются в процессе роста. Симметрия кварца (группа D_3) способствует образованию на кристалле следующих простых форм: гексагональной призмы $\{10\bar{1}1\}m$, двух основных ромбоэдров — большого (положительного) $\{1011\}R$ и малого (отрицательного) $\{01\bar{1}1\}r$, неосновных — тупых и острых ромбоэдров $\{h0\bar{h}l\}$, пинакоида $\{0001\}c$, двух кристаллографически различных тригональных призм — положительной $\{1120\}(+x)$ и отрицательной $\{1\bar{1}20\}(-x)$, отрицательных и положительных тригональных дипирамид $\{h\bar{h}kl\}$ и $\{h h k l\}$ и тригональных трапецоэдров $\{h k i l\}$. Габитус кристаллов кварца в том случае, если они растут на точечных затравках, в основном определяется отношением скоростей роста комплекса наиболее медленно нарастающих граней. Для природных кристаллов основными габитусными гранями, как правило, являются грани m , R и r . Иногда на кристаллах присутствуют в подчиненном развитии гелиэдрические грани отрицательной дипирамиды $\{11\bar{2}1\}$, тригонального трапецоэдра (чаще всего $\{51\bar{6}1\}$) и острейших ромбоэдров с различными символами.

Специфика роста кристаллов синтетического кварца заключается в выращивании не на точечных, а на пластинчатых затравках. Необходимость использования таких затравок связана с тем, что во всех обследованных физико-химических условиях синтеза кристаллы кварца практически не нарастают по граням m гексагональной призмы. Из точечной затравки образуется кристалл в виде иглы, вытянутой вдоль оси z , с поперечным сечением, равным сечению гексагональной призмы, описанной вокруг этой затравки.

Для того чтобы вырастить крупный кристалл кварца, необходимо задать его сечение, перпендикулярное к оси c , протяженной затравкой. Это можно сделать, используя в качестве затравок пластины или стержни определенных кристаллографических ориентаций. Наиболее эффективны (в смысле получения максимального сечения кристалла при минимальной площади затравки) пластины, ориентированные параллельно плоскости пинакоида. В практике выращивания кристаллов кварца постепенно определился ассортимент затравочных пластин, применяемых для выращивания кристаллов различного назначения. Обычно используются затравочные пластины ориентаций $(0001)c$, $(1120)(\pm x)$. Для некоторых целей, например для выращивания ювелирных разновидностей кварца, используют пластины $(10\bar{1}1)R$ и $(01\bar{1}1)r$ -ориентаций. Как

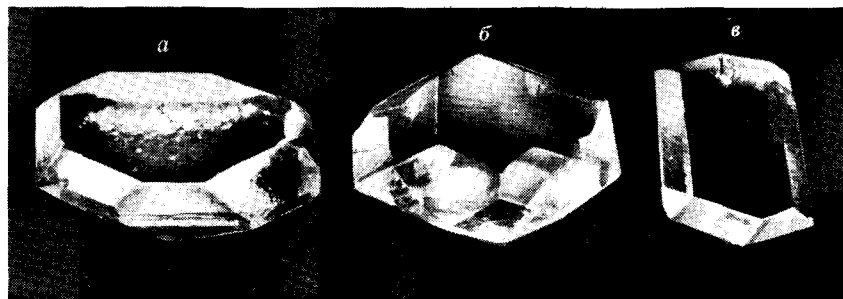


Рис. 1 Кристаллы синтетического кварца, выращенные на затравках различной ориентации.

a — с-кристалл; *b* — х-кристалл; *v* — г-кристалл

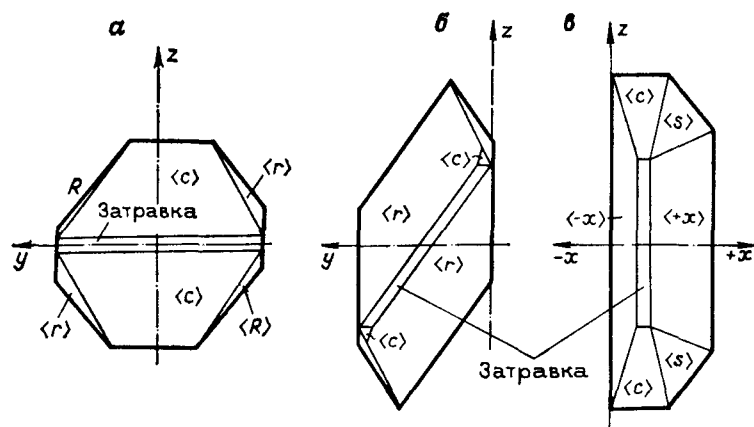


Рис. 2. Секторное строение кристаллов.

a — с-кристалл; *b* — г-кристалл; *v* — х-кристалл

уже отмечалось, иногда в качестве затравок применяют стержни, параллельные механической оси *y*. В этом случае эффективное разрастание кристаллов происходит не только в направлении оси *z*, но и в направлениях $+x$ и $-x$. Скорости нарастания кварца в этих направлениях примерно того же порядка, что и у пинакоида. Использование в качестве затравок протяженных затравочных пластин и стержней приводит к тому, что форма и размеры выращиваемых кристаллов кварца в значительной степени определяются формой и размером затравочной пластины или стержня. Только при очень длительном выращивании или использовании затравочных пластин малых размеров конечная форма кристалла содержит грани с минимальными скоростями роста. Такими являются грани *m* и *R*, которые и формируют так называемую стабильную форму синтетического кварца. Во всех остальных случаях на кристалле присутствуют нестабильные грани и поверхности. С увеличением времени выращивания удельная доля этих поверх-

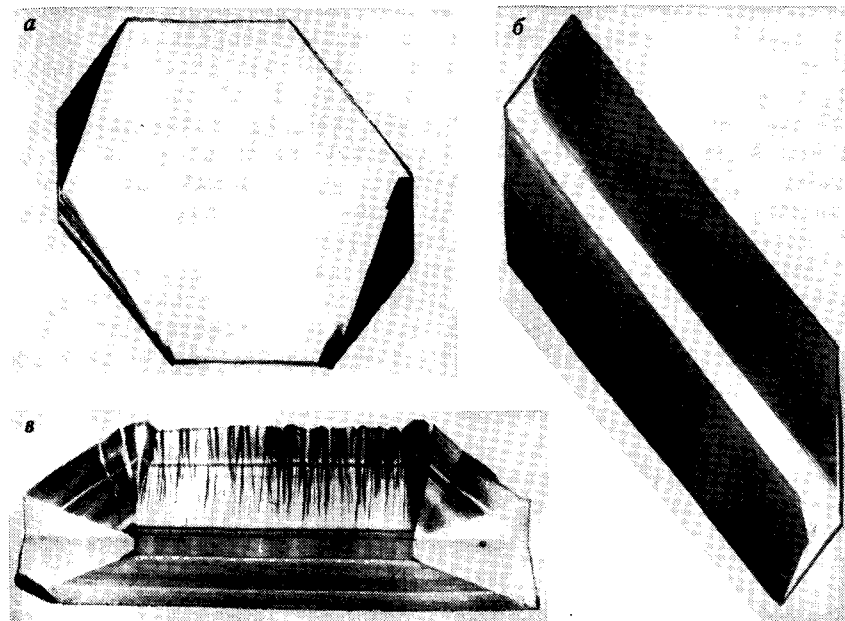


Рис. 3. Секториальное и зонарное строение некоторых типов кристаллов синтетического кварца, выявленных γ -облучением.

a — с-кристалл; *b* — г-кристалл; *v* — х-кристалл

ностей в огранке кристалла уменьшается, и все большую площадь поверхности занимают грани гексагональной призмы и основных ромбоэдров.

Для выращивания кристаллов кварца можно применять затравочные пластины самых различных ориентаций, в том числе и иррациональных. Применение заготовок указанных ориентаций в первую очередь определялось требованиями к качеству выращиваемых кристаллов. Проведенными исследованиями было показано, что на различно ориентированных затравках образуются кристаллы с различной однородностью и различной степенью дефектности. Наиболее однородные и в значительной степени «монопиримидные» кристаллы удается получить именно на затравках указанных выше ориентаций. На рис. 1 приведены фотографии кристаллов, получаемых на затравках различных ориентаций. Следствием гранного механизма роста кристаллов синтетического кварца является их ярко выраженное секториальное строение. На рис. 2 представлено идеализированное секториальное строение для различных типов кристаллов кварца. Захват структурных и неструктурных примесей существенно зависит от кристаллографической ориентации поверхности затравки скорости и других условий роста. Поэтому возникающие неоднородности распределения примесей по пирамидам и зонам роста (в пределах каждой пирамиды) образуют секториальное и зонарное строение (рис. 3).

Особенности такого строения и определяют внутреннюю морфологию кристаллов кварца. Макроскопическое распределение примесей осложняется явлением «вторичной секториальности» (образованием «паразитных» пирамид роста, по Г. Г. Леммлейну) и двойникованием кварца. Известно, что реальные грани даже в случае медленного роста, не говоря уже о стабильных и быстро нарастающих поверхностях, не являются идеальными плоскостями, а имеют характерный для данной грани или поверхности рельеф, состоящий либо из аксессуаров (холмиков) роста, либо из участков граней других индексов («поверхности вырождения»). Поскольку коэффициент захвата примесей чрезвычайно чувствителен к изменению ориентации растущей поверхности, нарастание такой «рельефной» грани приводит к образованию «вторичной секториальности» в пределах данной пирамиды роста. Аналогичные искажения вносят также ростовые двойники.

Гидротермальная растворимость и физико-химические условия синтеза кварца в различных водных системах

Управление процессом перекристаллизации диоксида кремния в гидротермальных условиях основывается на использовании термобарических зависимостей растворимости кремнезема в различных средах. Знание зависимостей растворимости модификаций кремнезема в водных растворах и чистой воде от температуры, давления, состава растворителя и других факторов позволяет выбрать режим роста кристаллов, обеспечивающий необходимое их качество (рис. 4).

Определению растворимости различных форм диоксида кремния посвящено значительное число работ, накоплен большой объем экспериментальных данных, часто разрозненных и иногда даже противоречивых. Целесообразно в настоящем разделе ограничиться рассмотрением только того материала, который имеет непосредственное отношение к сложившейся методике выращивания кристаллов кварца различного назначения.

После исследований растворимости кварца в воде и водяном паре, проведенных в 1935—1948 гг. Ф. В. Сыромятниковым, Н. И. Хитаровым, Л. А. Ивановым, Т. Е. Желлингом, С. Дж. Ван Ньюенбургом и П. М. Ван Зоном и положивших начало систематическим исследованиям растворимости диоксида кремния в гидротермальных условиях, детальные исследования растворимости кварца в воде в широком диапазоне температур и давлений предпринял в 1944 г. Г. К. Кеннеди. Определение растворимости проводилось им в интервале температур 200—540 °С при давлениях 15—175 МПа в изотермических условиях, с применением метода закалки автоклава. Растворимость определялась после закалки по потере в массе образца, которая фиксировалась через равные промежутки времени. Наступление равновесия определялось по прекращению изменения массы и его стабилизации при повторных изменениях в течение достаточно длительного времени.

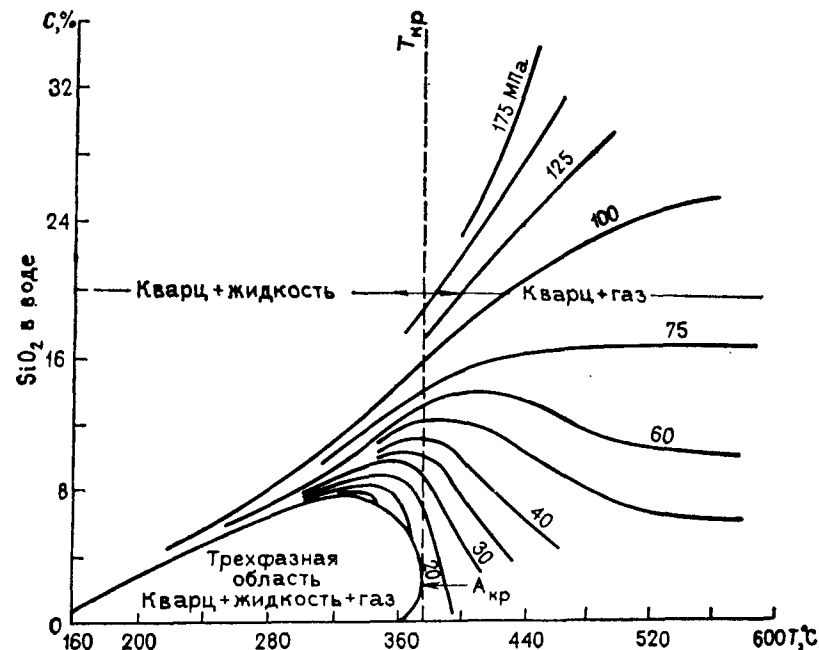


Рис. 4. Температурная зависимость растворимости кварца в воде. $A_{кр}$ и $T_{кр}$ — критические точка и температура

Температурная зависимость растворимости кварца в растворах представлена на рис. 5, 6.

На основании полученных экспериментальных результатов Г. К. Кеннеди показал, что в широком диапазоне термобарических условий для системы H_2O-SiO_2 на диаграмме состояния выделяются три области: трехфазная область гетерогенного состояния кварц+жидкость+газ, а также две двухфазные области кварц+жидкость и кварц+газ, причем две последние области условно разделены температурной границей, соответствующей критической температуре воды (374,15 °С). Анализ накопленного материала позволил Г. К. Кеннеди отметить некоторые характерные особенности термобарических зависимостей растворимости кварца в воде, которые можно свести к следующему:

1. В области гетерогенного состояния системы растворимость возрастает приблизительно до температуры 330 °С, после чего резко снижается и при 374 °С достигает минимального значения (0,023 %).

2. Растворимость кварца в водяном паре, находящемся в равновесии с жидкостью и кварцем, незначительна по сравнению с растворимостью в воде, однако с увеличением температуры быстро возрастает и при критической температуре воды достигает 0,023 %.

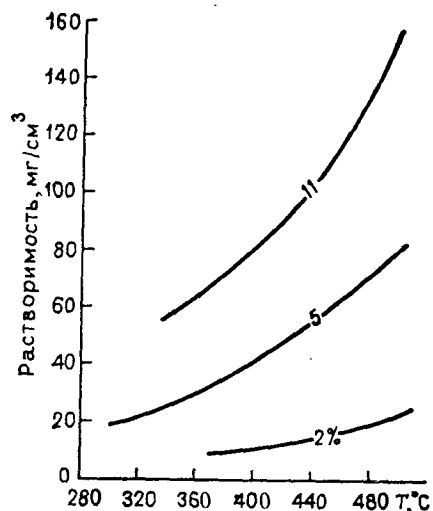


Рис. 5. Температурная зависимость растворимости кварца в растворах Na_2CO_3 при различных концентрациях карбонатного компонента. Коэффициент заполнения во всех случаях равен 70 %

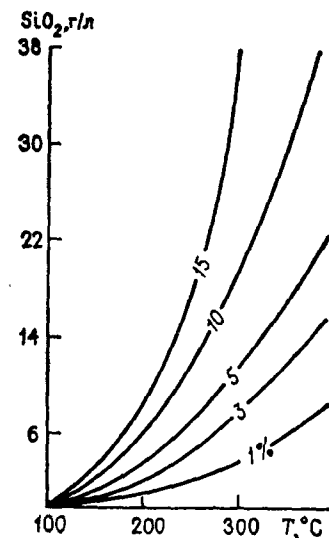


Рис. 6. Температурная зависимость растворимости кварца в растворах NH_4F при его различных концентрациях

3. В области гомогенного состояния растворителя, т. е. выше кривой трехфазного равновесия, при давлении до 70 МПа имеет место ретроградная растворимость кварца в воде. В изобарических условиях при давлении, равном 70 МПа, растворимость кварца с ростом температуры практически остается неизменной, при более высоких давлениях (выше 70 МПа) растворимость резко возрастает.

Изучение растворимости кварца в щелочных средах представляет непосредственный интерес для практики гидротермального синтеза кристаллов. По данным В. П. Бутузова и Л. В. Брятова, растворимость кварца в 5- и 11 %-ных растворах карбоната натрия при температуре 450 °C и заполнении автоклава 70 % составляет соответственно 60 и 110 мг/см³. В 0,5М растворе NaOH при температуре 400 °C и заполнении 80 %, по данным Р. Лодиза и А. Болмэна, растворимость кварца достигает 2,27 г на 100 г растворителя, т. е. на порядок выше, чем растворимость в чистой воде. В связи с синтезом монокристаллов растворимость кварца в щелочных средах активно изучалась в период 1948—1961 гг. И. И. Фридман, О. Ф. Туттлом, Г. У. Мори, Дж. Хассельгессером, Л. В. Брятовым, В. П. Бутузовым, Р. Лодизом, А. Болмэном, в 70-х годах И. Г. Ганеевым, В. Н. Румянцевым и др. Детальные исследования равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ с применением оригинальной методики отбора и определения состава фаз в последние годы были предприняты В. М. Валяшко и дру-

Таблица 1

Растворимость кварца в растворах гидроксида натрия, по Л. В. Брятову

Т, °C	Степень заполнения автоклава, %	Исходная концентрация раствора, н	Потеря в массе, мг/см ³	Растворимость, мг/см ³	$\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$	
					в растворе	в «тяжелой» фазе
393	71	0,91	79,00	39,90	2	4,3
393	71	0,445	32,50	32,50	2	—
393	71	0,25	12,62	12,62	1,63	—
348	80	0,91	61,30	61,30	1,09	—
400	40	0,75	98,50	16,90	1,72	3,24

гими исследователями на основе топологического анализа диаграмм состояния.

Растворимость диоксида кремния в растворах гидроксида натрия в зависимости от температуры и давления рассматривалась в 1950 г. О. Ф. Туттлом и И. И. Фридман. Опыты с растворами NaOH концентрацией от 1,5 до 38,8 % осуществлялись ими при температурах 250, 300, 350, 400, 500 °C. Исследование системы $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ проводилось в реакторах небольшой вместимости (до 18 см³) с применением метода закалки. Для изучения равновесий в данной системе в каждом опыте фиксировалось наличие кристаллических и жидких фаз и определялся их состав. В некоторой части опытов было установлено расслоение раствора с образованием обычного раствора и более плотной жидкости («тяжелая фаза»), напоминающей прозрачное растворимое стекло, количество которого возрастало с увеличением концентрации гидроксида натрия в исходном растворе. Было также показано, что в изученном диапазоне температур в растворах с повышенным содержанием Na_2O растворимость кварца значительно выше, чем в чистой воде. Однако полученные количественные данные о растворимости кварца в щелочных средах нельзя признать правильными, так как авторы не учитывали эффекта расслоения и распределения SiO_2 между образующимися в гидротермальных условиях несмешивающимися жидкими фазами.

Вслед за О. Ф. Туттлом и И. И. Фридман эта же система более детально исследовалась Г. У. Мори и Дж. Хассельгессером в 1954 г. при температуре 400 °C. Полученные экспериментальные результаты давали уже представление о некотором распределении диоксида кремния между жидкими фазами — «легкой» и «тяжелой» жидкостями и тем самым приближали к пониманию роли процесса расслоения при оценке истинного значения растворимости.

Детальные исследования растворимости кварца в щелочных средах с учетом расслоения раствора были проведены Л. В. Брятовым. Данные по растворимости кварца, полученные в этой работе, приведены в табл. 1. Изучая растворимость кварца в раство-

рах гидроксида натрия при концентрациях 0,25—0,91 н, он обнаружил, что в температурном интервале 348—400 °С и при степени заполнения автоклава 0,40—0,80 % при повышении концентрации растворителя растворимость кварца возрастает только до величины концентрации гидроксида натрия 0,5 н. Объяснение этого факта было найдено в образовании при высоких значениях концентрации раствора (выше 0,5 н) большого количества «тяжелой» фазы.

Л. В. Брятов, В. П. Бутузов, В. М. Валяшко и другие исследователи [5, 6, 7] в результате детального изучения процессов расслоения установили, что образование силикатной фазы при гидротермальном растворении диоксид кремния существенно влияет на величину растворимости кварца. Кроме того, продукты расслоения в условиях конвективного переноса могут захватываться растущим кристаллом в виде включений. В свою очередь включения силикатной фазы в виде неструктурной примеси являются источником загрязнения кристаллов, снижающим их качество и лимитирующим производительность процесса.

Анализ высокотемпературной части диаграмм состояния показывает, что расслоение системы в области высоких температур и давлений значительно снижается. Однако для практических целей гидротермального синтеза в этой области параметров возникают трудности прежде всего в части аппаратного обеспечения процесса. В области пониженных термобарических параметров возникают трудности иного характера: вследствие выпадения большого количества силикатных компонентов возникает необходимость постоянной очистки внутренних стенок реактора и деталей внутреннего устройства от накапливающегося осадка.

Данные Л. В. Брятова по растворимости кварца в растворах гидроксида натрия, учитывающие распределение диоксида кремния при расслоении системы в гидротермальных условиях, подтверждаются экспериментальными результатами Р. Лодиза и А. Болмэна [17]. Ими была определена растворимость кварца в 0,5 М растворе гидроксида натрия в интервале 300—400 °С и плотности растворителя 0,70—0,87 г/см³. Полученные Р. Лодизом и А. Болмэном экспериментальные результаты представлены в табл. 2.

На основании полученных экспериментальных данных по растворимости кварца в водных растворах гидроксида натрия Р. Ло-

дизом и А. Болмэном были определены теплота растворения кварца и энтальпия для 0,5 М раствора Na₂CO₃ при заполнении автоклава 80—87 %. Показано, что теплота растворения кварца в диапазоне применявшихся термобарических параметров зависит как от температуры, так и в еще большей мере от давления (степени заполнения) сосуда.

Наиболее полно растворимость кварца в различных средах изучена в растворах карбоната натрия. На значительно большую, чем в чистой воде, растворимость кварца в растворах карбоната натрия обратила внимание еще в 1950 г. И. И. Фридман. Однако в данном исследовании, как это отмечалось уже относительно изучения растворимости в растворах гидроксида натрия, в содовых растворах также не рассматривалось влияние на растворимость расслоения среды и распределения растворяющегося компонента между сосуществующими фазами. Поэтому приводимые И. И. Фридман данные не отражают действительных значений растворимости кварца и не могут служить ориентиром для технологических разработок.

Детальные исследования растворимости кварца в содовых растворах различной концентрации в зависимости от температуры и давления были предприняты Л. В. Брятовым, затем В. П. Бутузовым и Л. В. Брятовым [5, 6]. Полученные ими экспериментальные результаты показали, что несмесимость жидкостей, наблюдаемая ранее другими исследователями в системе Na₂O—SiO₂—H₂O, существует также и в системе Na₂O—SiO₂—CO₂—H₂O. Отмечалось, что в пределах исследованных термобарических параметров в 2 %-ных водных растворах карбоната натрия расслоения системы не наблюдается, что давало основание принимать убыль в массе изучаемого образца кварца за истинную растворимость в данном растворе. Однако в 5- и 11 %-ных растворах Na₂CO₃, благодаря образованию «тяжелой» фазы, «растворимость», определенная по потере в массе кристалла, оказывается на 10—30 % выше истинных значений растворимости.

Полученные результаты «растворимости» при различных концентрациях раствора карбоната натрия показаны на рис. 5. Результаты, нанесенные на график, получены при одной и той же степени заполнения — 70 %. Полученные зависимости показывают, что растворимость кварца в растворах карбоната натрия возрастает как с ростом температуры, так и с увеличением концентрации раствора. Кроме того, нелинейность кривых растворимости указывает на то, что с ростом температуры и концентрации раствора возрастает температурный коэффициент растворимости.

Л. В. Брятовым [5] было проведено детальное изучение части физико-химической системы SiO₂—Na₂O—CO₂—H₂O. Построен и проанализирован ряд *p*—*T*-диаграмм для 5- и 10 %-ных растворов Na₂CO₃ при температурах до 400 °С, давлениях до 160 МПа и различных степенях заполнения (72,5—91 %), что позволило изучить наиболее интересную для синтеза кристаллов кварца

Таблица 2

Растворимость кварца в водном 0,51 М растворе гидроксида натрия

Температура, °С	Давление, МПа	Растворимость, г/л	Температура, °С	Давление, МПа	Растворимость, г/л
300	50,0	21,1	360	125,0	23,3
320	75,0	22,1	380	150,0	23,8
340	100,0	22,5	400	175,0	24,4

область p — V — T -состояний. Полученные Л. В. Брятовым p — V — T -зависимости показывают, что при идентичных термодинамических параметрах изохоры раствора карбоната натрия, насыщенного диоксидом кремния, характеризуются меньшими значениями давлений по сравнению с изохорами чистой воды. Соответственно температурный коэффициент давления, характеризующий изохоры чистой воды, выше, чем для изохор содового раствора, и его величина убывает с ростом концентрации раствора.

Существенное значение имеет известный факт, что при концентрациях содового раствора до 5 % еще не происходит столь заметного выделения «тяжелой» фазы, какое наблюдается при более высоких концентрациях. Это обстоятельство и определило выбор технологами указанного диапазона концентраций для синтеза кристаллов кварца. На рис. 5 представлены зависимости растворимости кварца в 5 %-ном растворе Na_2CO_3 , полученные Л. В. Брятовым при различных степенях заполнения автоклава (81 и 91 %).

В. М. Валяшко [7] в широком диапазоне температур и давлений исследовал систему SiO_2 — Na_2O — H_2O . Большое внимание в этих работах было уделено изучению расслоения, в связи с чем наиболее детально исследовались области составов SiO_2 — Na_2SiO_3 — H_2O и SiO_2 — $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — H_2O . Для анализа несмешивающихся фаз, главным образом «тяжелой» фазы, была применена разработанная авторами методика определения состава путем отбора проб в процессе опыта, что выгодно отличало ее от обычно применяемой методики закалки автоклава. Такая методика исключает взаимодействие отобранной порции раствора с остальными фазами при охлаждении системы. Наиболее важным результатом исследования является установление различия составов и свойств разбавленного раствора, насыщенного кремнеземом, и «тяжелой» фазы, находящейся в равновесии с ним и другими фазами.

Меньше изучена растворимость кварца в кислых средах. Известно, что в кислых средах, кроме фторсодержащих сред, растворимость кварца и других форм кремнезема при идентичных термобарических параметрах не превышает растворимость в чистой воде и в большинстве случаев ниже ее. С увеличением концентрации кислот растворимость падает, с повышением температуры — возрастает. Растворимость кварца в кислых средах изучалась В. С. Балицким [2]. Известно также, что наибольшей растворимостью при одинаковых термобарических условиях кварц обладает в растворах сернистого натрия, тогда как в растворах фторида аммония она несколько меньше и совсем незначительна в растворах фторидов калия и натрия.

Практическое значение для выращивания кристаллов кварца приобрело в настоящее время лишь использование в качестве растворителя растворов фтористого аммония различной концентрации. Растворимость кварца в этих растворах растет линейно с повышением концентрации NH_4F (см. рис. 6). Приведенные на

рис. 6 полибары растворимости для различных концентраций растворов фтористого аммония показывают, что растворимость кварца в этих средах возрастает с повышением температуры, причем растет особенно значительно в интервале температур 200—350 °С.

Особенности взаимодействия диоксида кремния с водой и растворами различного состава в гидротермальных условиях рассматривались И. Г. Ганеевым, В. Н. Румянцевым, В. С. Балицким, Б. М. Мицюком и др. Наиболее реалистическим представляется подход к механизму растворимости кварца и образования «тяжелой» фазы с кристаллохимическими позицией. И. Г. Ганеев и В. Н. Румянцев в 1971 г. на материале, полученном ранее во ВНИИСИМС В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобером и другими исследователями, показали, что наблюдаемое в опытах увеличение растворимости SiO_2 при возрастании щелочности гидротермальных растворов происходит за счет активизации разрыва силоксановых связей Si—O—Si в результате «атаки» их ионами OH^- . Максимальная растворимость отмечается в концентрированных растворах NaOH и KOH . По мнению И. Г. Ганеева и В. Н. Румянцева, в процессе взаимодействия растворителя с поверхностью кремнезема переход вещества в раствор происходит не в виде молекул ортокремневой кислоты, как это представлялось ранее, а в форме комплексных соединений состава $\text{Me}[\text{Si}(\text{OH})_5]$ или $\text{Me}[\text{Si}(\text{OH})_6]$ в более щелочных растворах (где Me — одновалентный щелочной катион). Образование подобных комплексов, а не ортокремневой кислоты и силикатов натрия, объясняется легкой гидролизуемостью SiO_2 в результате способности кремния к образованию в водных растворах соединений с максимальным координационным числом, т. е. координационно-насыщенных комплексов.

Координационно-насыщенные комплексы вследствие неустойчивости проявляют склонность к поляризации. При этом часть ионов $\text{Si}(\text{OH})_5^-$ образует агрегаты на основе водородной связи, которые в процессе дальнейшей эволюции превращаются в крупные полианионы, адсорбирующие ионы натрия. Происходит образование коллоидных частиц, которые могут адсорбироваться растущими кристаллами в виде неструктурной примеси. Дальнейшее агрегирование коллоидных частиц приводит к появлению самостоятельной фазы — геля кремневой кислоты с переменным содержанием NaO_2 , SiO_2 и H_2O . В результате взаимодействия дегидрационной поликонденсации с формированием прочной силоксановой связи и устойчивого аниона $[\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_8]^{2-}$ реализуется гидротермальный рост кристаллов кварца на затравочных поверхностях при их взаимодействии с истинно растворенной формой кремнезема. С поликонденсацией координационно-ненасыщенных ионов до образования устойчивых форм $[\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_8]^{2-}$ и $[\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OH})_{11}]^{3-}$ может быть связан процесс спонтанного зарождения кристаллов кварца, причем устойчивость силикатных ионов повышается с возрастанием щелочности среды, что приводит к снижению вероятности спонтанной кристаллизации. Подтверж-

дение указанной зависимости мы находим в существовании хорошо известного факта, что при идентичных термобарических условиях в растворах карбоната и гидрокарбоната натрия вероятность возникновения спонтанной кристаллизации велика, однако в растворах гидроксида натрия она не возникает.

Для осуществления целенаправленного процесса гидротермального синтеза кристаллов кварца выбор растворителя в сочетании с определением оптимальных термодинамических параметров кристаллизации имеет определяющее значение. Прежде всего для получения пересыщений, обеспечивающих необходимые скорости роста кристаллов, необходимо подобрать растворитель и такую область термобарических параметров, при которых кристалл термодинамически устойчив и достаточно растворим. Для того, чтобы растворение шихты не ограничивало скорости роста затравок, необходимо обеспечить такую величину поверхности кварцевой шихты, которая в достаточной мере (не менее чем пятикратно) превышала бы величину общей поверхности всех кварцевых затравок. Величина температурного перепада между значениями температур камер растворения и роста должна обеспечивать достаточную интенсивность свободного конвективного массообмена раствора в объеме автоклава, причем интенсивность конвективного переноса не должна лимитировать скорость роста кристаллов.

Следует заметить, что при выборе растворителя и подборе условий процесса синтеза определяющая роль принадлежит учету не только температуры, при которой происходит растворение, но также и температурного хода растворимости и использованию участка этой зависимости с наиболее высоким значением температурного коэффициента растворимости (ТКР). Важнейшим критерием выбора режима является также определение метастабильного состояния системы, характеризующегося проявлением расщепления и спонтанной кристаллизации. Задание температурного перепада должно определяться величиной ТКР для создания необходимого пересыщения.

Для обеспечения качественного роста кристаллов увеличение температурного перепада не может быть беспредельным. Оно определяется степенью метастабильности раствора и лимитируется массовым образованием спонтанных зародышей. Для различных растворителей существует некоторое пороговое значение температурного перепада, характерное для данной кристаллизационной среды, при котором начинается массовая спонтанная кристаллизация. На основе рассмотрения обширного экспериментального материала можно с достаточной достоверностью указать такие значения температурного перепада для ряда наиболее употребительных растворителей при синтезе кристаллов кварца на затравках базисной ориентации (табл. 3).

Важнейшим фактором, определяющим ход перекристаллизации и контролирующим процесс роста кристаллов, является температурный параметр. Говоря о пределах температурного диа-

пазона выращивания кристаллов кварца и выбора оптимального температурного режима синтеза этого материала, необходимо прежде всего указать на существование верхнего критического значения температуры для быстрорастущих поверхностей кристаллов кварца. Указанное критическое значение ограничивает производительность процесса выращивания кристаллов на быстрорастущих поверхностях. Превышение критической температуры приводит к вырождению растущих поверхностей кристалла, обусловленному морфологической неустойчивостью поверхности при данных температурных условиях. Так, например, устойчивый рост базисной поверхности (0001) и поверхности положительной тригональной призмы ($\bar{2}110$) происходит до температуры 360 °C. То же самое можно сказать и о некоторых других быстрорастущих поверхностях типа косых срезов +18° и т. п. Имеется возможность выращивать кристаллы кварца и при более высоких температурах, превышающих 400 °C; происходит качественное нарастание кварца на поверхностях большого ромбоэдра (10 $\bar{1}1$). Однако синтез кварца на данной поверхности не нашел практического применения из-за склонности к двойникованию, интенсивного растрескивания кристаллов, а также их неудобной формы для разделки.

Другим немаловажным фактором, ограничивающим возможность массового производства кристаллов кварца в высокотемпературной области, является отсутствие или дефицит сталей для изготовления кристаллизационного оборудования высокого давления, способного работать с агрессивными средами при температурах выше 400 °C. Все имеющиеся промышленные сорта сталей рассчитаны в основном на работу при температурах до 400 °C. В случае синтеза кварца на затравках базисной ориентации и некоторых других быстрорастущих направлений применение существующих сталей вполне обеспечивает изготовление автоклавного оборудования для массового промышленного производства кварца. Следовательно, выбор базисной ориентации затравочных пластин в качестве основного типа затравок для массового производства соответствует выбору температурного режима синтеза и к тому же не усложняет аппаратных решений.

Существенным ограничением температурных условий выращивания кварца является коррозия рабочих поверхностей автоклавного оборудования, находящихся в контакте с агрессивными

Таблица 3

Пороговое значение температурного перепада

Состав минерализатора	Концентрация минерализатора, %	$\Delta t_{кр}$, °C
Na_2CO_3	6—7	12—17*
NaHCO_3	12	8
K_2CO_3	5	15—25
NaOH	3	25—30
NH_4F	10	25

* При двустороннем нарастании на затравку; в случае нарастания $\Delta t_{кр} = 7-8$ °C.

кристаллизационными средами, несмотря на то, что в процессе эксплуатации автоклавов на их внутренних поверхностях образуется минерал акмит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), покрывающий их защитной пленкой и в значительной мере предохраняющий от коррозии. Известно, что с ростом температуры коррозионная стойкость рабочих материалов снижается. В особенности это относится к работе оборудования в условиях высокоагрессивных сред — фторидных растворов и т. п. Положение не спасает и применение футеровочных материалов. Так, футерование рабочих поверхностей сосудов фторопластом не позволяет использовать этот материал при температурах выше 300 °С. Использование в качестве футеровочного материала меди вследствие ее заметного выщелачивания и конвективного переноса, а также ее дефицитности не является целесообразным.

Как показали работы Н. Н. Шефтеля, синтез кристаллов кварца удовлетворительно осуществляется в обычно применяемых водных растворах лишь при заполнениях автоклава свыше 50 %. При этих условиях изохорический процесс неизбежно протекает при высоком давлении. Давление само по себе на качество выращиваемых кристаллов не влияет и является, таким образом, пассивным фактором.

Выбор давления — фактор достаточно сложный. Он определяется двумя тенденциями. Во-первых, как показал Р. Лодиз [17], повышение температуры кристаллизации, а вместе с тем и давления улучшает кинетические характеристики процесса, повышает скорость роста кристаллов. Во-вторых, повышение термобарических параметров обеспечивает устранение весьма нежелательного процесса расслоения кристаллизационной среды — выпадения «тяжелой» фазы, что способствует улучшению качества кристаллов и облегчает эксплуатацию оборудования. Накопленный опыт работы при высоких термобарических параметрах показывает, что процесс перекристаллизации лучше протекает при давлениях более 150 МПа. Тем не менее рост кристаллов кварца приемлемого качества происходит и при более низких давлениях порядка 30 МПа. Использование же пониженных давлений позволяет осуществлять промышленное производство в крупногабаритных автоклавах. Подобное аппаратное обеспечение позволяет значительно снизить удельные трудо- и энергозатраты на единицу технологического оборудования и тем самым повысить технико-экономические показатели производства.

Выращивание кристаллов кварца методом температурного перепада

Гидротермальный синтез кварца представляет собой процесс перекристаллизации, протекающий в условиях относительно высоких температур и давлений в результате переноса вещества с исходного материала (шихты) на затравку. Для обеспечения непрерывного нарастания материала на затравку в рабочем простран-

стве кристаллизатора создается постоянное или регулируемое пересыщение, достаточное по своей величине для поддержания заданной скорости роста. Последняя является многофакторной величиной и зависит от ряда параметров, управление которыми позволяет регулировать процесс.

Создание необходимого пересыщения в том или ином конкретном растворителе основывается на знании температурной зависимости растворимости вещества, выборе участка этой функциональной зависимости с нужными ТКР и значениями растворимости при температурах, соответствующих условиям растворения и роста. Однако набор перечисленных факторов не является еще достаточным для создания условий, обеспечивающих выращивание кристаллов нужного качества. Необходим учет ряда кинетических зависимостей, характеризующих, например, зависимость скорости роста по определенным кристаллографическим направлениям от термобарических параметров, химического состава кристаллизационной среды, отношения величины растущей поверхности к поверхности растворения и т. п.

Задание перепада температур имеет двойное назначение. При нагреве раствора и шихты до температуры T_1 , соответствующей заданному значению растворимости с концентрацией C_1 , происходит насыщение среды растворенным компонентом (диоксидом кремния) до равновесия. Последующее охлаждение насыщенного при T_1 раствора до более низкой температуры T_2 , которой соответствует равновесная концентрация C_2 , должно привести к созданию в кристаллизационной среде пересыщения $S = C_1 - C_2$. С полученным значением пересыщения S функционально связано значение скорости нарастания материала на затравке по определенному кристаллографическому направлению.

Однако установление указанного температурного перепада не только является регулятором скорости роста находящегося в пересыщенном растворе кристалла. Наиболее важная роль этого фактора заключается в том, что если в пределах объема кристаллизационной среды для части диаграммы растворимости с положительным значением ТКР область растворения шихты с температурой T_1 и область роста кристаллов с температурой T_2 соединить в единую изохорическую систему так, чтобы при сохранении условия $T_2 - T_1$ область роста была расположена вертикально над областью растворения, то при этом возникает свободное конвективное движение среды, при котором массы среды с температурой T_1 начинают всплывать вертикально вверх, а выщележащие массы с температурой T_2 устремляются вниз. В результате под действием архимедовой силы создается замкнутый контур свободной конвекции. Возникает конвективный массоперенос, обеспечивающий непрерывное поступление среды с концентрацией полезного компонента C_1 в область роста, где при температуре T_2 создается постоянное пересыщение S , обеспечивающее кристаллы непрерывным притоком свежего питательного материала. Для сохранения постоянной величины конвективного массопереноса

необходимо обеспечить регулируемый теплообмен области кристаллизации с внешней средой.

Получение кристаллов в гидротермальных условиях представляет собой частный случай выращивания кристаллов из растворов. Однако специфические особенности осуществления высокотемпературной кристаллизации в условиях высоких давлений создают целый ряд ограничений прежде всего аппаратного характера, а также в части средств контроля параметров процесса. В особенности следует указать на весьма ограниченный доступ внутрь сосуда в ходе процесса выращивания кристаллов для наблюдения и контролирования их роста.

В целях создания необходимого для роста кварца пересыщения в гидротермальных условиях и проведения непрерывной перекристаллизации в течение времени, достаточного для получения пригодных для технического применения монокристаллов, используется вертикально установленный сосуд высокого давления (автоклав). Система обогрева и теплозащиты такого кристаллизатора должна конструктивно обеспечивать режим теплопередачи, создающий стабильный режим свободного конвективного массообмена. Для создания устойчивого контролируемого массопереноса автоклав разделяется диафрагмирующей перфорированной перегородкой на две части — камеру растворения шихты в нижней части сосуда и расположенную над ней камеру кристаллизации. Соответственно создаются и температурные поля в рабочем пространстве кристаллизатора: в нижней части сосуда задается и поддерживается более высокая по сравнению с верхней частью температура. Разность между ними строго поддерживается на уровне заданного температурного перепада. Такой способ выращивания получил название метода температурного перепада.

Гидротермальная перекристаллизация кварца методом температурного перепада эффективно может осуществляться в весьма широком диапазоне емкостей кристаллизационного оборудования. Она одинаково применима как к сосудам с рабочим объемом в несколько кубических сантиметров, так и к наиболее крупногабаритному промышленному автоклавному оборудованию емкостью в несколько кубических метров. Существенную роль здесь, однако, играет такой геометрический параметр, как отношение высоты рабочего пространства сосуда l к его диаметру d , т. е. относительное удлинение сосуда $L=l/d$. Для реакторов с большим относительным удлинением ($L \geq 10$) возникают определенные трудности в стабилизации температурного режима по высоте сосуда, что может привести к неравномерности скоростей роста кристаллов в объеме камеры кристаллизации.

Рассмотрим некоторые особенности, играющие существенную роль в выращивании монокристаллов методом температурного перепада. Рост кристаллов кварца в гидротермальных условиях, как и рост кристаллов из растворов вообще, может быть описан уравнением вида

$$dm/S = k\Delta Cdt, \quad (1)$$

где m — масса кристаллизующего вещества, S — площадь растущей грани, C — пересыщение раствора, t — время, k — коэффициент пропорциональности. Уравнение (1) справедливо для любого случая роста кристаллов из раствора, каким бы методом ни создавалось пересыщение раствора C . В случае метода температурного перепада величина C зависит от ряда параметров, учет влияния которых представляет большой практический интерес для получения монокристаллов кварца, тем более что в условиях гидротермального синтеза величина пересыщения рабочего раствора непосредственному измерению пока не поддается.

К наиболее существенным факторам, влияющим на скорость роста, могут быть отнесены следующие: T — температурный перепад между камерами роста и растворения; S_1 — площадь поверхности затравочных пластин; S_2 — площадь активной поверхности растворения шихты; Q — интенсивность циркуляции раствора между камерами роста и растворения (массовый расход); δ_1 , δ_2 — толщина диффузионного слоя соответственно около растущей грани кристалла («дворник кристаллизации») и растворяющейся поверхности шихты.

Анализ показывает, что с учетом перечисленных факторов уравнение (1), описывающее рост кристаллов, может быть записано в виде:

$$v = \frac{\Delta T (\gamma/\rho)}{1/q + 1/v_1 + 1/\sigma v_2}, \quad (2)$$

где v — линейная скорость кристаллизации; ΔT — температурный перепад; γ — температурный коэффициент растворимости, равный производной от концентрации насыщенного раствора по температуре ($\gamma = dC/dT$); ρ — плотность кристаллизующего вещества; q — относительная интенсивность циркуляции, или удельный расход раствора ($q = Q/S_1$); σ — относительная поверхность растворения.

Величины v_1 и v_2 равны соответственно: $v_1 = k/\delta_1$, $v_2 = k/\delta_2$, где k — коэффициент диффузии кристаллизующего вещества в рабочем растворе или величина, ему пропорциональная.

Как видно из уравнения (2), оно симметрично относительно входящих в знаменатель его правой части величин q , v_1 и σv_2 , так как зависимость скорости роста от этих трех величин носит одинаковый характер, выяснить который можно на примере любой из них. Рассмотрим зависимость скорости роста от этих величин на примере влияния относительной интенсивности циркуляции.

Пусть q возрастает от 0 до ∞ . При этом первое слагаемое знаменателя правой части уравнения (2) будет уменьшаться до нуля, а знаменатель будет изменяться от нуля до величины, равной $1/v_1 + 1/\sigma v_2$, так что скорость роста будет возрастать от нуля, асимптотически стремясь к предельному значению:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} v_q = \frac{\Delta T (\gamma/\rho)}{1/v_1 + 1/\sigma v_2}. \quad (3)$$

Аналогичный вид имеет и зависимость скорости роста от относительной поверхности растворения с той лишь разницей, что в этом случае предельная скорость роста лимитируется другими величинами знаменателя:

$$\lim v_g = \frac{\Delta T (\gamma/\rho)}{1/q + 1/v_1} \quad (4)$$

Для случая бесконечно большой интенсивности циркуляции и относительной поверхности растворения получим:

$$v_{g, \infty} = \frac{\Delta T (\gamma/\rho)}{1/v_1},$$

$$\text{или} \quad v = v_1 \Delta T (\gamma/\rho). \quad (5)$$

Поскольку произведение $\Delta T \gamma$ равно пересыщению ΔC , а произведение линейной скорости роста v на плотность ρ тождественно выражению $(dm/dt) (1/S)$, уравнение (5) приводится к виду:

$$(1/S) (dm/dt) = v_1 (\Delta C), \quad (6)$$

т. е. к виду уравнения (1), причем роль коэффициента пропорциональности k играет величина v_1 . Физический смысл величины v_1 виден из уравнения (5). Величина $\Delta T \gamma = \Delta C$ имеет ту же размерность, что и плотность ρ . Следовательно, $\Delta T (\gamma/\rho)$ есть безразмерный коэффициент, и величина v_1 имеет размерность линейной скорости роста. Очевидно, она численно равна той скорости роста, которая имела бы место при условии $\Delta T (\gamma/\rho) = 1$ или $\Delta C = \rho$. Назовем ее характеристической скоростью роста, а аналогичную ей величину v_2 — характеристической скоростью растворения. Таким образом, характеристическая скорость роста — это такая скорость, при которой грань начинает расти при условии, что концентрация избыточно растворенного вещества будет равна плотности его кристаллической фазы.

Как видно из изложенного, исходное уравнение (1) является частным случаем полученного уравнения (5), описывающего рост кристаллов в случае метода температурного перепада, и получается из него при бесконечно большой интенсивности циркуляции и поверхности растворения. Поскольку практически такие условия недостижимы, скорость роста всегда меньше определяемого уравнениями (5) или (1) предельного значения и может быть найдена из уравнения (2), учитывающего конкретные значения величин g и z . Это же уравнение дает возможность сделать выводы об оптимальных значениях величин g и z , при которых наблюдающиеся при выращивании кварца колебания режимных параметров, а также их изменения от опыта к опыту будут оказывать минимальное влияние на скорость роста, а следовательно, и на физические свойства полученных кристаллов.

Одним из основных показателей процесса выращивания кварца, характеризующим его эффективность и качество полученных кристаллов, является скорость нарастания кристаллического

материала на затравках. Скорость роста v является линейной функцией разности температур ΔT между камерами роста и растворения, причем линейный характер этой зависимости для грани (0001) сохраняется, как показывает большинство исследований, даже при малых величинах ΔT и экстраполируется до нулевой скорости при $\Delta T = 0$. Установлено, что верхний предел допустимых температурных параметров, определяющийся началом выделения спонтанных кристаллов на внутренних поверхностях автоклава, для содовых растворов равен приблизительно 15—17 °C. Для растворов гидроксида натрия в результате их высокой метастабильности он имеет более высокие значения. Поэтому в растворах NaOH достижимы более высокие скорости кристаллизации.

Рассматривая зависимость скорости роста кристаллов кварца от температурного перепада, следует обратить внимание на большой разброс экспериментальных данных для растворов NaOH. Это объясняется, по-видимому, тем, что данные, полученные Р. Лодизом и другими исследователями, базируются зачастую на кратковременных экспериментах (1,5—2 сут). В некоторых из них получались кристаллы с «вырожденной» поверхностью (0001), что не давало возможности установить истинную величину скорости роста базисной поверхности. В кратковременных опытах американскими исследователями получены значения скорости роста до 4 мм/сут без спонтанной кристаллизации.

Иная картина была получена нами при проверке этих данных в длительных опытах. Установлено, что в таких циклах выращивания спонтанная кристаллизация в растворах гидроксида натрия проявляется уже при скорости роста порядка 3,5 мм/сут. Одновременно предпринимались попытки изучения циркуляции раствора внутри автоклава путем измерения перепада температур между верхней и нижней частями сосуда в зависимости от степени заполнения и температуры. В результате установили, что для каждого заполнения при специфической температуре имеется определенный минимум ΔT , что связано с различиями коэффициента температурной зависимости удельных объемов воды в исследованном температурном интервале. Как установлено Р. Лодизом [17], перепад температур для пустого сосуда примерно в пять раз больше при каждой температуре, чем для наполненных водой сосудов при малых степенях заполнения. Этот результат показывает, что вода в надкритических условиях характеризуется высокой теплопроводностью. Скорости роста кристаллов не имеют скачкообразных изменений вблизи тех участков кривых, которые показывают минимумы.

Характер изменения скоростей роста в зависимости от перепада температур существенно изменяется под воздействием совместно действующих факторов — состава раствора, температуры кристаллизации, кристаллографического направления. Влияние указанных факторов наглядно проявляется на обобщенном графике зависимости v — ΔT , показанном на рис. 7. Как видно из рис. 7, с понижением температуры кристаллизации и уменьше-

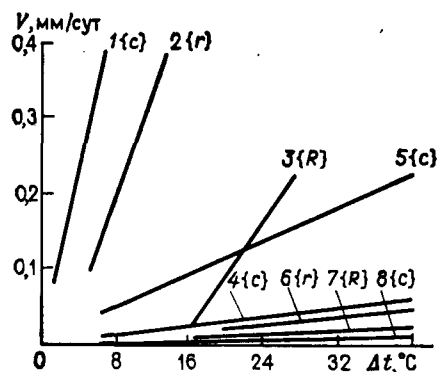


Рис. 7. Влияние состава раствора, температурного перепада и температуры на изменение скоростей роста различных граней кварца [2]

$T = 330$ °C: 1, 2, 3 — содовый раствор; $T = 280$ °C: 4 — содовый раствор; 5, 6, 7 — фторидный раствор. Грани: {c} — пинакOID (0001); {r} — отрицательный ромбоэдр ($\bar{1}\bar{1}01$); {R} — положительный ромбоэдр (1011); 8 — слабощелочной бикарбонатный натриевый раствор

сти в столь точном регулировании температуры, как для содовых растворов.

Многочисленные эксперименты по выращиванию кварца в сосудах различного объема (в широком диапазоне емкостей) выявили существенную зависимость скорости роста кристаллов от значения температуры кристаллизации. Обращает на себя внимание факт, что на графиках зависимости скоростей роста от перепада температур $v = f(\Delta T)$ низкотемпературные изотермы имеют меньший угол наклона к оси абсцисс. На первый взгляд может показаться, что переход к раствору NaOH аналогичен ведению процесса в карбонатной среде при низкой температуре. Однако имеются принципиальные отличия условий кристаллообразования в этих средах. Необходимо подчеркнуть, что ведение процесса при одинаковых температурах с одними и теми же перепадами температур в автоклавах вместимостью менее 20 л и в установках большего объема приводит к различиям в скоростях роста, которые всегда несколько выше для сосудов малых объемов. Р. Лодиз [17] для растворов NaOH установил аналогичную зависимость и показал, что логарифм скорости роста представляет собой линейную функцию обратной величины абсолютной температуры зоны кристаллизации. Оценка на основании этой зависимости энергии активизации для поверхности (0001) дает величину 80 кДж/моль и не зависит, по данным Р. Лодиза [17], от степени заполнения автоклава. Отмеченная температурная зависимость удельной скорости роста выявлена при ведении опытов как в изохорических (повышение температуры с целью повышения давле-

нием растворимости кварца скорости роста кристаллов по различным кристаллографическим направлениям падают, и их относительные значения приближаются к 1. Для сравнения результатов опытов, проведенных с различными температурными перепадами, при различных температурах или давлениях удобно пользоваться величиной удельной скорости роста $u = v/\Delta T$. Из-за низкого температурного коэффициента растворимости кварца в растворах NaOH при прочих равных условиях удельная скорость роста меньше, чем в содовых растворах. Это явление имеет большое практическое значение, так как для растворов гидроксида натрия нет необходимо-

Таблица 4

Энергия активации роста граней кварца в различных средах, кДж/моль

Грань	Na_2CO_3	NaHCO_3	KHCO_3	NaOH^*	KOH^*
(0001)	81,5	68,9	59,6	79,8	88,2
(1120)	103,3	103,3	97,6	109,2	—
(1120)	114,7	113	—	113,4	—

* Наклон касательной к кривой $\lg v - 1/T$ при 370 °C.

ния), так и в изобарических условиях (повышение температуры вследствие снижения степени заполнения), однако в последнем случае для каждой концентрации раствора и заданного заполнения существует определенный температурный предел, начиная с которого поверхность (0001) вырождается, что ведет к нарушению однородности нарастающего материала.

К несколько отличающимся результатам относительно характера функциональной связи скоростей роста кристаллов и температуры кристаллизации пришли А. А. Чернов и В. А. Кузнецов [29], установившие, что для роста кварца в растворах NaOH и KOH имеет место отклонение от линейного характера зависимости $\lg v$ от $1/T$, тогда как для кристаллизации кварца в растворах, карбоната и бикарбоната натрия и калия наблюдается линейная зависимость. Полученные А. А. Черновым и В. А. Кузнецовым энергии активации для разных сред и разных кристаллографических направлений приведены в табл. 4. Концентрация растворов во всех опытах составляла 0,5 М. Коэффициент заполнения во всех опытах также одинаков и был равен 0,75.

Как следует из данных табл. 4, энергии активации роста грани одного индекса остаются практически постоянными для разных растворов.

Наблюдается закономерное возрастание энергии активации для каждого раствора в следующем порядке: (0001), ($\bar{1}\bar{1}20$), (1120). Для грани пинакоида (0001) отмечаются наиболее низкие по сравнению с другими средами значения энергии активации в бикарбонатных растворах, в которых данная поверхность развивается с сильно вырожденным вихвальным рельефом. Обнаруженная нелинейность зависимости $\lg v - 1/T$ может служить следствием изменения поверхностного рельефа с температурой, а также является свидетельством влияния адсорбции собственных частиц на кинетику кристаллизации.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал показывает, что процесс выращивания кристаллов кварца принципиально может быть организован в широком диапазоне давлений, начиная приблизительно от 15 МПа. При этом чем выше давление, тем шире благоприятная для осуществления процесса температурная зона растворимости.

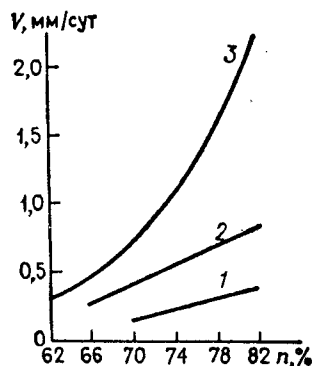


Рис. 8. Зависимость скорости роста кварца от степени заполнения автоклава для растворов гидроксида натрия:

1 — базис (0001); 2 — отрицательный ромбоэдр (011̄); 3 — положительный ромбоэдр (101̄)

однако линейная зависимость между температурой и растворимостью силикатов натрия при постоянном давлении дает основание предполагать, что такая зависимость должна существовать и между давлением, плотностью раствора и растворимостью силикатов. На линейный характер зависимости скорости роста от коэффициента заполнения указывает Р. Лодиз [17] (см. рис. 7). Он отмечает, что такой характер зависимости имеет при низких степенях заполнения как для содовых, так и для щелочных сред. Если же степень заполнения в растворах гидроксида натрия превышает 82 %, то, начиная с температуры 380 °С (давление порядка 200 МПа), эта зависимость отклоняется от линейного вида. При этом небольшое увеличение степени заполнения сосуда приводит к существенному повышению скорости роста. Р. Лодиз также указывал, что постановка опытов в растворах NaOH при высоких степенях заполнения позволяет выращивать однородные кристаллы с высокими скоростями роста без признаков вырождения растущей поверхности.

Возникает вопрос о практической целесообразности применения при выращивании кварца как низких, так и высоких давлений. Вообще давление препятствует уменьшению плотности раствора с повышением температуры и тем самым способствует повышению растворимости силикатов. Соответственно величина применяемого давления должна определяться температурой кристаллизатора. Чем выше температура, при которой проводится выращивание кристаллов, тем выше должно быть и давление в автоклаве. Давления, порядка 100 МПа и выше, необходимо приме-

нять при кристаллизации кварца в растворах NaOH, поскольку в этом растворителе растворимость образующегося силиката натрия резко падает с ростом температуры и снижением плотности раствора. Кроме того, в этих растворах не происходит также образования спонтанных паразитических кристаллов. Поэтому для поддержания достаточной скорости роста и обеспечения нормального питания затравок необходимо вести процесс при больших коэффициентах заполнения автоклава (рис. 8).

Проведение синтеза в условиях малых коэффициентов (<0,7) заполнения существенно осложняет процесс ввода автоклава в заданный режим роста, так как при нагревании сосуда в системе происходит выделение нерастворимых силикатов, которые оседают на поверхности затравок. В процессе кристаллизации участки поверхности, покрытые таким осадком, полностью не зарастают, что приводит к получению дефектных, непригодных для использования кристаллов.

Как показывает опыт работы с кристаллизаторами различной вместимости, изменения скорости роста в основном бывают связаны с неоднородностью температурного поля в камере кристаллизации при больших раскрытиях диафрагмы. В кристаллизаторах больших объемов из-за специфических условий циркуляции на разных этапах процесса (затрудненный доступ раствора к поверхностям роста по мере увеличения толщины кристаллов) от опыта к опыту наблюдаются значительный (20—30 %) разброс скоростей роста и появление в осевой части кристаллизационной камеры кристаллов с вырожденной базисной поверхностью. Это явление может быть обусловлено не самим фактором конвективного движения среды, а падением концентрации питательного вещества в потоке, т. е. снижением массообмена. Необходимо отметить, что роль диффузии в процессе роста кристаллов в гидротермальных условиях, вероятно, невелика, так как опыты в динамическом режиме с вращением затравки не показали изменение удельных скоростей роста.

Если питательный материал поступает в камеру кристаллизации в ограниченном количестве, то увеличение площади затравок при одном и том же массообмене должно приводить к снижению скорости роста кристаллов. Сопоставление большого числа опытов, проведенных с сохранением одинаковых условий процесса, но с различной площадью затравок показало, что в отдельных случаях действительно скорость роста кристаллов сильно зависит от площади поверхности затравок. При сохранении одинаковыми всех прочих условий процесса скорость роста кристаллов падала по мере увеличения суммарной площади затравок. Важно отметить, что, несмотря на падение линейной и весовой скоростей роста, суммарный прирост кристаллов, или производительность автоклава, с увеличением площади затравок вначале возрастает до некоторой максимальной величины, а затем начинает падать.

Увеличение площади затравок ведет к снижению скорости роста при одинаковом массообмене. Зависимость скорости роста

кристаллов от площади поверхности затравочных пластин является выражением зависимости скорости роста от удельного массообмена q , величина которого определяется как количество раствора, протекающего в единицу времени из зоны растворения в зону роста (и обратно), отнесенное к площади затравочных пластин. При оценке влияния на скорость роста величины отношения поверхности растворения и поверхности роста экспериментально установлено, что если это соотношение больше 5, то скорость роста остается постоянной на протяжении всего периода кристаллизации.

Влияние исходных продуктов и химического состава раствора на кристаллизацию кварца исследовалось ранее только для содового раствора во время проведения экспериментальных работ по определению растворимости SiO_2 в условиях роста кристаллов кварца. Было установлено, что равновесная концентрация SiO_2 в этих условиях мало зависит от начальной концентрации соды и в разных растворах имеет примерно одинаковое значение — около 7 г/л при 350 °C и давлении 35 МПа. На основании этого можно было бы предполагать, что скорость роста кварца не должна зависеть от начальной концентрации содового раствора. Опыт, однако, показывает, что состав растворов в условиях роста мало отличается по содержанию SiO_2 , но существенно отличается по концентрации свободной щелочи. Определение щелочности отработанных растворов показывает, что чем выше концентрация соды в исходном растворе, тем выше концентрация свободной щелочи в условиях роста, несмотря на осаждение сравнительно большого количества «тяжелой» фазы. Это, вероятно, объясняется тем, что при сравнительно быстром нагревании автоклава во время ввода его в заданный режим равновесное состояние между реагентами не достигается, что приводит к более высокой остаточной концентрации соды. Более высокая остаточная концентрация свободной щелочи, безусловно, должна оказывать влияние на величину pH раствора, а это, в свою очередь, должно влиять на скорость роста кристаллов.

Сопоставление величин удельных скоростей роста базисной поверхности (0001) кварца в содовых растворах с различной начальной концентрацией соды показало отсутствие прямой пропорциональности между щелочностью раствора и скоростью роста. Это обстоятельство позволяет заключить, что удельная скорость роста кристаллов, по-видимому, зависит от особого активного состояния SiO_2 , которое обусловлено величиной концентрации щелочи, но целиком ею не определяется. Поскольку высокие концентрации соды вносят усложнение в процесс выращивания в результате выпадения из раствора силикатной фазы и, кроме того, дают менее качественный кварц вследствие захвата большого количества примеси, выигрыш в скорости роста при высоких концентрациях соды едва ли может компенсировать потери в качестве кристаллов и время простоя оборудования, затраченное на очистку автоклавов от осадка «тяжелой фазы». Этот вывод сле-

дует распространить также в какой-то мере и на растворы гидроксида натрия, в которых при концентрации NaOH выше 5 % даже при давлениях выше 100 МПа наблюдается образование силикатного осадка.

Проведение синтеза в растворах с повышенной концентрацией соды или гидроксида натрия целесообразно вести в тех случаях, когда возникает необходимость регенерации дефектов на дефектных затравках (залечивание трещин и полостей) или при выращивании кристаллов на затравочных y -стержнях, когда желательно увеличить выход кварца на единицу массы затравочного материала.

Рост кристаллов кварца в щелочных растворах нельзя отождествлять с процессами растворения и последующей перекристаллизации в обычном понимании этого явления. Растворение кварца сопровождается химической реакцией перехода диоксида кремния в соли кремневой кислоты — силикаты. Образовавшийся в результате такого взаимодействия силикат переходит в раствор в больших или меньших количествах в зависимости от условий протекания процесса. Именно этот силикат в процессе роста кристаллов служит источником питания (или транспортирующим агентом) затравочной пластинки диоксидом кремния. В ходе указанного акта щелочной силикат должен претерпевать разложение на свободную щелочь и диоксид кремния, который служит строительным материалом для растущего кристалла. Следовательно, процесс выращивания кварца состоит из двух противоположных стадий: а) образования щелочного силиката в результате взаимодействия исходного кварцевого сырья со щелочью; б) разложения образовавшегося силиката с выделением SiO_2 и ее кристаллизацией. Обе эти стадии представляют собой химические реакции и зависят от природы щелочи, концентрации ее в растворе и от внешних условий — температуры, давления и массообмена.

Реакции в данном случае протекают между раствором и твердым телом, и, следовательно, они зависят от скорости диффузии реагентов к поверхности твердого тела. Таким образом, выращивание кварца представляет сложный химический процесс, и изучение его следует проводить прежде всего с физико-химической точки зрения с учетом тех или иных превращений реагентов в условиях протекающего процесса.

При работе с содовым раствором следует учитывать гидролитическое разложение его в водной среде на свободную щелочь NaOH и бикарбонат NaHCO_3 по уравнению $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$, и, кроме того, образовавшийся силикат натрия Na_2SiO_3 может при высоких температурах подвергаться превращению в дисиликат и высшие силикаты. Иначе говоря, в процессе выращивания кварца имеет место комплекс реакций, тесно связанных между собой.

Большинство исследованных кристаллов естественного и синтетического кварца обнаруживает ритмично-слоистое зональное строение, обусловленное нестабильностью режимов кристаллиза-

ции и некоторыми особенностями механизма захвата различных примесей. Периодическое изменение температур в камерах роста и растворения, связанное с изменением наружных температур и колебаниями напряжения, подаваемого на обмотки электронагревателей, ведет к колебаниям скорости роста, в результате которых изменяются коэффициенты захвата примесей растущим кристаллом. Неравномерное распределение примесей в выросших слоях выявляется с помощью ионизирующих излучений — рентгеновского и γ -излучения (структурные примеси), а также при нагревании кристаллов до температур 600—800 °С (неструктурные примеси).

Установлено, что колебания температуры и давления, характеризующиеся величиной порядка 1 МПа/градус, приводящие к появлению в системе газовой фазы при снижении температуры ниже точки гомогенизации, вызывают образование резких свиелей, хорошо различимых невооруженным глазом. Менее значительные колебания давления — порядка 3—5 МПа — достаточно хорошо выявлялись также с помощью приборов для изучения оптической однородности стекол конструкции ГОИ.

Многие факторы, приводящие к слоистой неоднородности растущих кристаллов, действуют совместно, перекрывая и маскируя друг друга, что вызывает большие трудности в выявлении причин, порождающих дефекты. Проведение опытов в сосудах малой вместимости (порядка 0,2 л), обладающих практически ничтожной тепловой инерцией, равно как и в сосудах большой вместимости с высокой тепловой инерционностью, не показывают заметных отличий однородности выращенных в них кристаллов. Слоистость наблюдается также в кристаллах, выращенных во вкладышах по методу «сосуд в сосуде», хотя в этих условиях внутренний сосуд, находящийся в своеобразном термостате, не должен подвергаться резким температурным воздействиям.

Появления слоистости, связанной с захватом неструктурной примеси, в ряде случаев можно избежать, например, путем снижения скоростей роста кристаллов. Однако часто даже в кристаллах с относительно бездефектной пирамидой роста пинакоида $\langle 0001 \rangle$ в секторах роста $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ наблюдается обычно слоистое распределение неструктурной примеси, не говоря уже о том, что после γ -облучения в секторах ромбоэдров всегда выявляется зональность распределения дымчатой окраски.

В длительных циклах кристаллизации отмечалось постепенное снижение скоростей роста вследствие сокращения величины поверхности растворения. Это явление ведет к тому, что внутренние зоны кристаллов синтетического кварца отличаются по примесному составу и однородности от наружных зон. Однако такое отличие может быть обнаружено в исключительных случаях при исследовании внутреннего строения второстепенных секторов роста. При изучении особенностей зонального строения синтетического кварца необходимо учитывать, что существуют по меньшей мере две различные группы факторов, препятствующие полноте

нию однородных во всем объеме кристаллов. Чаще всего проявляются периодические, следующие через несколько суток нарушения режима, которые фиксируются синхронно во всех секторах кристаллов, расположенных в различных областях камеры роста, в виде ритмично-зональных слоевых линий. В синтетическом кварце изменения плотности дымчатой окраски от слоя к слою (и, соответственно, градиент концентрации примеси) происходят обычно скачкообразно, причем контраст значительно усиливается после термообработки препаратов. Диффузные переходы от слоя к слою характерны для крупных природных кристаллов. Помимо ритмично-зональных текстур прослеживается постепенное снижение концентрации примесей по направлению от затравки к поверхности кристалла, что можно объяснить торможением роста в заключительные стадии кристаллизации, когда уже израсходована большая часть шихтового питательного материала и в связи с этим снижается массообмен.

В ряде случаев наблюдалось монотонное изменение концентрации примеси структурного алюминия в выросшем слое, обусловленное постепенным снижением или увеличением содержания этого примесного элемента в гидротермальном растворе. Уменьшение интенсивности дымчатой окраски в пирамидах ромбоэдров по направлению от затравки к поверхности роста свидетельствует о том, что растущие кристаллы извлекают почти весь алюминий из окружающей среды. Подобные случаи распределения (коэффициент примеси $k \leq 1$) возможны лишь при сравнительно малых содержаниях алюминия в растворе (перекристаллизация шихты из синтетического кварца) и выращивании на затравках, ориентированных параллельно поверхностям, активно адсорбирующим примесь. В некоторых циклах отмечалась обратная картина.

При выращивании базисных кристаллов из природного шихтового кварца в растворе может накапливаться примесь алюминия, что приводит к более интенсивному ее внедрению в пирамиды $\{11\bar{2}0\}$ и $\{1\bar{1}22\}$ на завершающих стадиях процесса роста. Аналогичные закономерности распределения структурной примеси проявляются и в случае выращивания кварца из растворов, содержащих примесь ионов железа. При изменении состава и строения примесных комплексов или ионов нередко вырастают полизональные кристаллы. Соответствующие перестройки структуры примесных фаз могут происходить как в растворе (например, изменение степени окисления ионов железа приводит нередко к нарастанию разноцветных слоев в пирамиде пинакоида), так и в кристаллической матрице непосредственно в процессе выращивания и, как уже отмечалось, после завершения роста при различных воздействиях. В последнем случае имеют место довольно сложные процессы изменения строения примесных дефектов кристаллической решетки, что наблюдалось при выращивании цитринов и амethystов (образование окрашенных зон преимущественно в поверхностном слое). Значительные изменения физико-хи-

мических условий роста могут приводить к формированию зональных неоднородностей за счет дефектов примесного характера. Подобные явления происходят в природных процессах хрусталеобразования.

Причины ритмично-зонального распределения примесей в синтетическом кварце окончательно не выяснены. В настоящее время в связи с возросшими требованиями к однородности пьезокварца этот вопрос приобретает значительную актуальность. При интерпретации экспериментальных данных следует учитывать возможность проявления различных механизмов, приводящих к неравновесному распределению примесей. Принципиально возможны следующие варианты.

1. Пересыщение и, соответственно, скорость роста стабильны на протяжении всего цикла, а концентрация примеси в растворе, окружающем кристалл, периодически изменяется. Это может быть при неравномерном поступлении примеси из растворяющегося шихтового кварца.

2. Скорость роста и интенсивность захвата примеси, равномерно поступающей в раствор при растворении шихты, изменяются периодически либо вследствие изменения градиентов концентрации в камере кристаллизации, связанных с неоднородностью температурного поля конвекционных потоков, либо вследствие внешних возмущений.

3. Температурные и концентрационные поля в реакционном объеме автоклава однородны на протяжении всего периода роста, но в результате увеличения концентрации примеси в среде за пограничным диффузионным слоем периодически происходят торможение и адсорбирование примесной фазы на поверхности грани с последующим ее зарастанием.

Необходимо отметить, что не во всех случаях зональное распределение примесей в кристалле можно связывать с изменениями условий роста. Например, отчетливо выраженные в сечении *сх* закономерные чередующиеся 2—3-миллиметровые зоны дымчатой окраски в секторах тригональной пирамиды синтетических кварцев проявляются в результате пересечения серии паразитных пластинчатых пирамид в секторе $\{1\bar{1}22\}$. Эти вторичные секторы, образованные аксессуарными поверхностями грани (1122) , располагаются взаимно параллельно и под углом 45° к оси *у*. Поэтому в тонких пластинках, параллельных плоскости $(\bar{1}010)$, пересекающих несколько вторичных пирамид сектора $\{1\bar{1}22\}$, наблюдается чередование слоев с дымчатой окраской различного оттенка и интенсивности. Различие в окраске объясняется эффектом аномального плеохроизма, свидетельствующим о достаточном сложном строении аксессуарного рельефа поверхности дипирамиды. Наклонное положение вторичных секторов вызвано перемещением вдоль направления оси *у* аксессуарных холмиков во время роста кристалла. Возможности проявления ложной зональности необходимо учитывать при изучении внутренней морфологии кри-

сталлов, построенных пирамидами роста граней с ребристыми формами аксессуарного рельефа.

Сравнительная оценка стабильности режимов кристаллизации с помощью инструментальной микрофотометрии подвергнутых облучению равными дозами образцов позволяет сделать следующие выводы.

1. Плотность дымчатой окраски и последовательность чередования окрашенных зон в микронных слоях кристаллов, выращенных в различных точках камеры кристаллизации, отстоящих друг от друга на значительном удалении, примерно одинаковы.

2. Периоды чередования радиационно окрашенных слоев линий в кристаллах, выращенных как в малогабаритных лабораторных автоклавах (до 1 л), так и в кристаллизаторах большой вместимости, приблизительно одного порядка. Это свидетельствует о том, что увеличение объема сосудов при сохранении существующих систем регулирования электрообогрева и теплообмена не обеспечивает стабильных условий для роста кристаллов.

3. В кристаллах, выращенных с весьма малыми скоростями роста, градиент концентрации структурного алюминия даже в секторах роста, образованных активно адсорбирующими эту примесь гранями, меньше, чем в пирамидах пинакоида кристаллов, синтезированных в условиях обычных скоростей роста пьезокварца.

На основании накопленного опыта и имеющихся литературных данных можно констатировать, что колебания параметров, проявляющиеся в ритмически-слоистой неоднородности выросшего материала, характерны для всех кристаллов кварца как отечественного, так и зарубежного производства. Это свидетельствует, с одной стороны, о несовершенстве систем управления процессом, с другой — о ритмичности вхождения примеси, связанной, очевидно, с колебаниями параметров режима кристаллизации. Задача однозначной идентификации причин такой ритмической неоднородности до сих пор остается нерешенной.

Выше отмечалось наличие сравнительно грубой зональности, порождающей в растущих кристаллах свили, обусловленные часовыми, суточными и другими колебаниями режима или состояния окружающей среды. Однако с помощью более информативного способа выявления зональных неоднородностей — гидротермального травления — обнаруживается значительно более тонкая ритмическая свилеватость, отражающая колебания условий кристаллизации и захвата примеси с периодом порядка 15—20 мин. В пределах этого периода наблюдается, как правило, убывание концентрации примеси. Следует также указать на существование еще одной разновидности микрозональности, которая обусловлена поверхностной тангенциальной миграцией уступов, образуемых эшелонами слоев роста. Эта разновидность, которая в сущности является псевдозональностью, также образует иногда чередующиеся свили, однако это явление требует более детального изучения.

Аппаратурное обеспечение процесса синтеза кварца и воспроизводство затравочного материала

Технологические процессы, связанные с использованием гидротермальных сред, находят все более широкое применение в науке и производстве. Одним из факторов, препятствующих технологическому освоению лабораторных методик гидротермального синтеза и перекристаллизации различных технически ценных и ювелирных монокристаллов (корунда, оксида цинка, кальцита, изумруда и других соединений), является сложность аппаратурного обеспечения процесса. Создание надежных и высокопроизводительных сосудов высокого давления требует чрезвычайно больших капиталовложений, обусловленных спецификой конструирования и изготовления автоклавов на предприятиях тяжелого машиностроения. Рассматривая общие технологические требования к кристаллизаторам, следует отметить, что в настоящее время можно считать успешно решенной лишь задачу создания автоклавов для гидротермальной технологии синтеза кристаллов кварца. Относительно малые значения промышленных скоростей роста кристаллов кварца требуют проведения длительных (до нескольких месяцев) непрерывных кристаллизационных циклов, что выдвигает проблему обеспечения чрезвычайно высокой надежности затворных устройств автоклавов, а также уплотняющих узлов коммуникаций контроля давления, внутренних температур и энергоснабжения установок с внутренними нагревателями. Цикличность процесса осложняет эксплуатацию затворных узлов, особенно на крупногабаритных автоклавах, где после каждого ростового цикла требуется прецизионная механическая обработка деталей обтюрирующих устройств.

В отечественной и зарубежной практике гидротермального синтеза кварца применяются автоклавы, работающие при температуре до 400 °С в диапазоне давлений от 50 до 180 МПа с отношением внутреннего диаметра к высоте камеры кристаллизации от 8 до 20, объемом до нескольких кубических метров. Имеются зарубежные разработки автоклавов вместимостью до 1000 л, рассчитанные на температуру до 500 °С. В нашей стране промышленный синтез кварца осуществляется в крупногабаритных автоклавах, что обеспечивает высокую экономичность процесса за счет снижения удельных энерго- и трудозатрат. При разработке конструкций крупногабаритных автоклавов приходится выбирать компромиссные решения, поскольку увеличение объема ростовой камеры вследствие ограниченной массы исходных поковок корпусов неизбежно ведет к снижению рабочего давления. Эксплуатация автоклавов при пониженных давлениях осложняется вследствие выделения после каждого ростового цикла в донной части автоклава силикатной «тяжелой» фазы, цементирующей остатки шихтового кварца. Для обеспечения удобного обслуживания автоклавов при их загрузке и разрядке, ремонте внутренних электронагревательных элементов, а также рационального размеще-

ния затравок при разращивании крупноразмерных кристаллов требуются кристаллизаторы с внутренним диаметром не менее 500 мм. Сосуды высокого давления с широкой горловиной имеют относительно малые удлинения, что несколько ограничивает ростовые температуры вследствие снижения пороговых значений температур стабильного, морфологически устойчивого развития быстрорастущих поверхностей (0001) и (1120) кварцевых затравок. В сосудах высокого давления с большим внутренним диаметром значительно упрощаются задачи контроля внутренних температур за счет свободного размещения в реакционном объеме нескольких карманов для стационарных и контрольных термодатчиков.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом интенсивно проводятся исследования в области гидротермального синтеза, перекристаллизации, облагораживания и обогащения кристаллических материалов в технологических средах, которые при повышенных термобарических параметрах в той или иной мере взаимодействуя с материалом кристаллизационной аппаратуры могут способствовать ее разрушению и загрязнению продуктов синтеза примесями. В связи с этим весьма актуальна проблема создания надежных систем защиты автоклавного оборудования от коррозионного влияния гидротермальных сред. Хотя при выращивании кварца из низкоконцентрированных щелочных растворов при температурах до 400 °С коррозия стальных автоклавов предотвращается за счет образования акмитовой пленки, все же необходим периодический контроль за состоянием внутренней поверхности кристаллизационной камеры, который может быть надежно выполнен лишь в сосудах с широкими горловинами. Такие автоклавы перспективны также для освоения процессов синтеза и других кристаллических материалов из агрессивных растворителей, поскольку одним из наиболее эффективных способов защиты сосудов высокого давления от коррозионного влияния технологических сред служат коррозионные футеровки «плавающего» типа, промышленная эксплуатация которых может проводиться лишь в сосудах с достаточно большим внутренним диаметром.

Энергоснабжение производится наружными и внутренними электронагревателями. Применение внутреннего обогрева, как уже отмечалось, понижает расход электроэнергии и одновременно способствует снижению уровня температурных напряжений на стенках автоклава за счет уменьшения перепада температур между наружной и внутренней поверхностями сосуда, достигающего больших величин в случае применения наружных нагревательных элементов. Тем не менее использование внутренних нагревателей лишь в камере раствора осложняет ведение технологического процесса и обслуживания установок, так как затрудняются операции очистки автоклавов, усложняются конструкции контейнеров для шихтового кварца и неизбежно понижается их вместимость. Непосредственное размещение источников энергоподдачи в гидротермальной кристаллизационной среде при недостаточно совершенных системах стабилизации питающего

напряжения может создавать неконтролируемые осцилляции температурных и, соответственно, концентрационных полей в растворителе, приводящие к формированию зонально-неоднородных кристаллов. Таким образом, энергоемкость процесса гидротермальной перекристаллизации определяется не способом обогрева кристаллизационной среды, а конструкцией установки автоклава и его теплоизоляции.

В отечественной и зарубежной практике проектирования предприятий синтеза кварца применяются два способа размещения сосудов высокого давления в цехах: эстакадный и шахтовый. При эстакадной компоновке автоклавы устанавливаются в отдельных камерах, а их обслуживание производится с общей площадки, вынесенной над полом цеха. В случае шахтного варианта автоклавы погружаются в цилиндрические колодцы, снабженные монтажно-эксплуатационными площадками, а их горловины находятся на уровне пола цеха. Последний способ требует значительных капиталовложений на строительно-монтажные работы, но обеспечивает снижение теплотерь и нарушающих заданный ростовой режим внешних температурных воздействий, а также влияние тепловых потоков от смежных автоклавов. Эстакадная компоновка требует постройки высоких цеховых помещений, так как в пространстве между их потоком и площадками для обслуживания должны проходить карманы внутренних термопар, имеющие значительные размеры.

Промышленному освоению методики гидротермальной перекристаллизации кварца в значительной мере способствовали геологические службы, обеспечивающие новое производство уникальными по размеру и однородности кристаллами, из которых были изготовлены первые партии крупноразмерных затравочных пластин различной, преимущественно базисной ориентации. В дальнейшем для выращивания пьезооптических кристаллов в массовом количестве стали применяться затравки из синтетических кристаллов, производство которых осуществлялось параллельно с выпуском товарной продукции для радиоэлектронной и оптической промышленности. Поскольку в процессе перекристаллизации нарастание кристаллов по граням гексагональной призмы практически не происходило и основная деловая пирамида роста плоскости базиса интенсивно выклинивалась положительным и отрицательным ромбоэдрами, для обеспечения технически приемлемых размеров синтетических кристаллов пьезокварца эпизодически требовалось пополнять «затравочный фонд» за счет природного кристаллосырья. Наряду с этим во ВНИИСИМС была разработана и внедрена рациональная каскадная система воспроизводства синтетического затравочного кварца, что позволило стандартизировать размеры и форму товарных затравок базисной ориентации. Принятая для серийного производства пьезокварца конфигурация затравок в виде прямоугольных пластин, значительно удлиненных в зоне оси *у*, обеспечила максимальный выход делового кристаллосырья из базисной

пирамиды роста, свободной от двойников и примесей. При разделке кристаллов, полученных на таких затравках на заготовки пьезоэлементов (в отличие от пьезокварца, производимого рядом зарубежных фирм на стержневых *у*-затравках), исключается возможность попадания в резонаторы участков пирамид роста тригональных призм, содержащих примеси Al и Na, что гарантирует высокое качество пьезоэлементов, производимых в массовых масштабах из практически монопирамидального однородного кристаллического материала.

Крепление затравочных пластин к кристаллодержателям производится либо проволочными петлями через два отверстия в затравке, расположенные на расстоянии 2—3 мм от торцевой части затравки, параллельной грани гексагональной призмы, либо с помощью специальных зажимов различных конструкций из тонкой стальной проволоки или фольги. Детали креплений обычно зарастают в кристалле и удаляются при распиловке товарных образцов на затравки.

К качеству кристаллов, предназначенных для изготовления затравочных пластин для выращивания пьезокварца и оптически однородного кварца, предъявляются различные технические требования. Для изготовления пьезокварцевых затравок используются обычно синтетические кристаллы любой энантиоморфной разновидности, свободные от дофинейских и бразильских двойников, выращенные с различными, преимущественно повышенными скоростями. До последнего времени в пьезокварцевом затравочном кристаллосырье не лимитировались концентрация примесей, твердых включений, а также плотность ростовых дислокаций. По мере ужесточения требований к качеству резонаторов и вытеснения из производственной сферы дорогостоящего и дефицитного природного кварца синтетическим предпринимаются попытки нормирования плотности дислокаций в синтетическом пьезокварце. Однако выращивание пьезокварцевых кристаллов с контролируемой плотностью дислокаций на вертикально расположенных затравочных пластинах является чрезвычайно сложной технологической задачей, поскольку линейные несовершенства не только наследуются от затравок, но и образуются в больших количествах в местах вращающихся в кристаллы твердых включений.

В настоящее время основная масса синтетических кристаллов пьезокварца, производимых в нашей стране и за рубежом, содержит ростовые дислокации. Тем не менее эти кристаллы находят широкое применение в радиоэлектронике, практически вытеснив природное кристаллосырье из этой области техники. Необходимо отметить, что и в природных кристаллах кварца образуются ростовые (а иногда и деформационные) дислокации, которые в случае декорирования их примесями выявляются визуально и получили у геологов название дефекта «голубых лучей». Исследования реальной структуры синтетического и природного кристаллического кварца методами термодекорирования, избирательного травления и рентгеновской типографии, выполненные на образ-

цах, полученных в специально проведенных экспериментах, позволили не только выявить основные источники дислокаций, но и уяснить механизм роста бездислокационных природных кварцев. Однако эти результаты не могли быть использованы непосредственно для экономически эффективного производства бездислокационного кварца, необходимого для производства оптических деталей, так как реализация эффекта выклинивания ростовых дислокаций из пирамид нарастания граней основных ромбоэдров потребовала бы чрезвычайно длительных циклов перекристаллизации. В природных ростовых процессах фактор времени играл определяющую роль и обеспечил возможность образования уникальных по размеру и совершенству кристаллов, которые целенаправленно подбирались и использовались для подготовки первых бездислокационных затравок, необходимых для организации выпуска оптически однородных синтетических кристаллов кварца. При разрачивании таких затравок в условиях, исключающих включение в выросший материал твердых включений, образуются синтетические бездислокационные кристаллы, которые могут быть использованы как товарный оптический монокристалльный кварц, а также для воспроизводства бездислокационных затравок.

Глава 3

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

ЭПР и оптическая спектроскопия структурных дефектов

Как отмечалось, структура кварца принадлежит к тригональному классу D_3^4 . Для такой структуры можно сформулировать ряд общих свойств. Поскольку оси третьего порядка в структуре кварца винтовые, позиции тригональной симметрии в ней отсутствуют и, следовательно, тем самым исключается возможность образования центров с данной симметрией. В такой структуре могут образоваться только моноклинные активные центры с магнитной кратностью, равной 3, и единственным физически выделенным направлением, перпендикулярным к кристаллографической оси c_3 , или триклинных активных центров с магнитной кратностью 6 (магнитные оси таких центров являются псевдоосями).

Таблица 5

Типы позиций в структуре кварца

G_α	k_α, k_α^m	D_3^4
c_2	3/3	$\frac{2(a, b)}{+}$
c_1	6/6	$\frac{1(c)}{-}$

В табл. 5 приведены основные сведения по возможным активным центрам в структуре кварца. Для каждой из допустимых групп локальной симметрии указаны: число дефектов каждого типа в элементарной ячейке (k_α) и их магнитная кратность (k_α^m); число возможных неэквивалентных типов с данной локальной симметрией G_α в соот-

ветствии с федоровской группой кварца; ориентация физически выделенных осей активных центров каждого типа относительно кристаллографических осей (параллельность соответствующей оси обозначена знаком плюс, а отсутствие выделенной оси — знаком минус).

ЭПР и оптические характеристики Al-центров

Метод ЭПР-спектроскопии был впервые применен для исследования облученного природного кварца Дж. Гриффитсом, Дж. Оуэном и Дж. Вардом в 1954 г. Они идентифицировали центры, получившие впоследствии название Al-центров дымчатой окраски и присутствующие во всех синтетических кристаллах кварца, содержащих структурную примесь алюминия. Наблюдаемый (при $T < 150$ К) спектр ЭПР состоит из шести групп по шесть линий в каждой (магнитная кратность ($k_\alpha^m = 6$)). Появление сверхтонкой шестикомпонентной структуры (СТС) обязано взаимодействию неспаренного спина с магнитным моментом ядра алюминия (спин ядра $I = 5/2$). На основе экспериментальных данных О'Брайен в 1955 г. рассмотрела модель такого парамагнитного центра и провела расчет схемы его электронных уровней в рамках приближения молекулярных орбиталей — линейных комбинаций атомных орбит (МО ЛКАО). По этой модели центр представляет собой «дырку», локализованную на кислородах «дефектного» тетраэдра, в котором ион кремния замещен ионом алюминия, а недостающий заряд компенсируется щелочным ионом (Na^+Li^+) или протоном (H^+), располагающимся в структурном канале вблизи такого тетраэдра.

Спектр ЭПР описывается спиновым гамильтонианом вида

$$(S = 1/2): \mathcal{H} = \beta \hat{H} \hat{g} S + A_\perp (S_x I_x + S_y I_y) + A_z S_z I_z + \\ + Q' [I_z^2 - 1/3 I(I+1)] - \gamma \beta_N H I.$$

Главные значения g -тензора (выше уже отмечалось, что парамагнитные центры в кварце с магнитной кратностью $k_\alpha^m = 6$ являются триклинными, а магнитные оси этих центров — псевдоосями) следующие (для $T = 78$ К): $g_{yy} = 2,059 \pm 0,001$; $g_{xx} = 2,0045 \pm 0,0005$; $g_{zz} = 2,0036 \pm 0,0005$. Поскольку спектр почти аксиален, то в литературе обычно приводятся данные для g_\parallel и g_\perp . Оси тензора сверхтонкой структуры ($A_z' = 4,8 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$; $A_x' = A_y' = 5,6 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$) и g -тензора не совпадают. Величина квадрупольного взаимодействия невелика: $Q' = -4,5 \cdot 10^{-5}$ см $^{-1}$.

В дальнейшем было установлено, что если облучение ведется при комнатных температурах, то щелочной ион диффундирует от образовавшегося Al-центра, однако понижение температуры кварца до 80—90 К и ниже препятствует такой диффузии (в этом случае наблюдается СТС от щелочного иона), и характеристики наблюдаемых в этом случае Al-центров несколько отличаются от вышеприведенных. Аналогичным образом основные спектроско-

пические данные Al-центров в случае, если компенсатором является протон (такие центры образуются только тогда, когда облучение ведется при $T < 130$ К; при более высокой температуре такие центры распадаются) или одновременно литий с протоном (центры цитриновой окраски), отличаются от таковых для Al-центров дымчатой окраски (табл. 6). В табл. 6 приведены данные и для Al-центров дымчатой окраски, получаемых электролизом в вакууме при высоких температурах.

Отметим, что псевдоось симметрии g -тензора близка к направлению линии, соединяющей в структуре кварца два кремния, а тензора СТС — к линии, соединяющей кислород с кремнием. Таким образом, каждому из трех различных (но кристаллографически эквивалентных) Si (Al)-тетраэдров в элементарной ячейке соответствуют две группы линий в спектре ЭПР, что позволяет оценить относительную «заселенность» примесным алюминием этих тетраэдров.

Для кварца с дымчатой окраской характерно наряду с интенсивным поглощением в ультрафиолете при $\lambda < 250$ нм появление полос 450 и 620 нм. Основные и первые возбужденные состояния О-центра имеют конфигурации $(sp_z)^2 p_x$ и $(sp_z) p_x^2$. Спин-орбитальное взаимодействие смешивает эти состояния, и в первом приближении имеем $g_x \approx g_z \approx g_e$, а $g_y \approx g_e + (2\xi\epsilon^2)/\Delta$, где ξ — константа спин-орбитального взаимодействия, $g_e = 2,0023$, ϵ — амплитуда p_z в (sp_z) , Δ — разделение двух нижних состояний. Для $g_y \approx g_{yy}$ и $\xi = 150$ см⁻¹ получено $\Delta/\epsilon^2 \approx 5000$ см⁻¹ [48].

Следует также отметить, что в тетраэдре из четырех кислородов два расположены несколько ближе ($\approx 1,5\%$), чем два других. Это приводит к тому, что «дырка» может быть локализована на любом из этих кислородов, при этом образуется своеобразная система из двух уровней, расположенных довольно близко. В результате возникает возможность тепловых переходов между такими близлежащими уровнями, что существенно при спин-фонном взаимодействии и приводит к сложной зависимости времени спин-решеточной релаксации.

Оказалось, что при температуре 77 К более 98 % захваченных «дырок» локализовано на кислородах одного типа, тогда как при температурах около 300 К — до 75 %. Относительная заселенность кислородов различного типа описывается формулой

$N_1/N_2 = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, причем в области ≈ 100 К $\Delta E = 0,03$ эВ. Таким образом, второе состояние «дырки» можно рассматривать как возбужденное состояние на близлежащем уровне.

Полоса 450 нм в дымчатом кварце (в случае с радиационной цитриновой окраской эта полоса расположена в области 400 нм) связана с переносом заряда между электронными уровнями кислородов, тогда как полоса 620 нм окончательно не идентифицирована. Она обязательно присутствует во всех кварцах с различными (по компенсации) типами Al-центров без какого-либо сдвига в отличие от полосы в области 400—450 нм, поглощение

Таблица 6

Спектроскопические характеристики Al-центров в кварце

Центр	Компенсатор	Главные значения g -тензора	Ориентация осей g -тензора, градус		СТС от Al ²⁷ . 10 ⁻⁴ см ⁻¹		Ориентация тензора СТС, градус	
			θ	φ	А изо	В	θ	φ
Al-центр, полученный облучением при T=77 К, электролиз в воздухе	H ⁺	$g_1 = 2,003 \pm 0,001$ $g_2 = 2,009 \pm 0,001$ $g_3 = 2,058 \pm 0,001$	50,2	-111,9	8,88	-1,0 +0,3 +0,7	110,7	176,9 -99,2 -42,4
	Li ⁺	$g_1 = 2,003$ $g_2 = 2,008$ $g_3 = 2,062$	118,6 53,7	-48,8 -15,1	7,49	-1,03	75,2 154,2	150,5 -123,4 -50,2
	Na ⁺	$g_1 = 2,002$ $g_2 = 2,009$ $g_3 = 2,044$	120,3 51,8	-44,8 +17,7	8,1	-1,06 +0,36 +0,71	116,2 41,6 152,3	166,7 -108,0 -31,1
Двухалюминиевый центр		$g_x = 2,004$, $S = 1$ $g_y = 2,018$ $g_z = 2,047$	45,1 111,3 52,6	-118,5 -51,4 +21,0	$ E = 0,006$ см ⁻¹		120,2 82,1 148,5	
Al-центр дымчатой окраски (облучение при T = 300 К), электролиз в вакууме		$g_x = 2,004$ $g_y = 2,060$ $g_z = 2,004$	$ D = 0,66$ см ⁻¹		—	-0,86 0,4	135,8	-25,9 Аксальный
Al-центр цитриновой окраски		$g_1 = 1,995$ $g_2 = 2,007$ $g_3 = 2,070$	58,9	174,2	5,8	—	114 63 153	164 102 46
Al-центр с компенсатором ионов серебра		$g_{cp} = 1,9973$	—	—	8,3	-1,0 —	—	—
					СТС от Al ²⁷ ($I = 5/2$) $A_{cp} = 0,22$ СТС от Ag ¹⁰⁷ $A_{cp} = -29,16$			

Таблица 7
Основные спектроскопические характеристики центров нечуждой природы

Предполагаемая модель центра	Тип захватываемого заряда	ЭПР-характеристики	Приписываемая полоса оптического поглощения, нм	Некоторые особенности центров
Вакансия кислорода	Электрон	$k_{\alpha}^M = 6$ $g_1 = 2,0018 \pm 0,0005$ $g_2 = 2,0003 \pm 0,0005$ $g_3 = 2,0005 \pm 0,0005$ CTC от Si^{29} ($I = 1/2$, содержание 4,7 %), ближайший $A_{\parallel} = 424 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 364 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, за ближайшим $A_{\parallel} = 8,61 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp} = 6,89 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ $g_1 = 2,0020 \pm 0,0001$ $g_2 = ?$ $g_3 = 3,0004 \pm 0,0001$ $g_1 = 2,0020 \pm 0,0001$ $g_2 = 2,0007 \pm 0,0001$ $g_3 = 2,0006 \pm 0,0001$ CTC от Si^{29} ($I = 1/2$) $A_{\parallel} = A_{\perp} = 410 \text{ Э}$ CTC от H^1 ($I = 1/2$) $A_1 = 1,35 \text{ Э}$ $A_2 = 0,2 \text{ Э}$ $A_3 = -0,1 \text{ Э}$	210	Захваченный электрон, по крайней мере частично, локализован на исвязывающей гибридной орбитали кремния
Дивакансия кислорода	Электрон		220	Центр и спектр ЭПР идентифицированы недостаточно определенно
Дивакансия кислород-кремния; предполагается, что протон осуществляет частичную зарядовую компенсацию	Электрон		230	Наблюдалось также CTC от следующих за ближайшими атомами Si^{29} с $A_{\parallel} \approx 1,0$ $A_{\parallel}^* = 0,8$ $A_{\parallel}^* = 0,4 \text{ Э}$
O^- в тетраэдре с вакансией кремния	«Дырка»	$g_1 = 2,0057 \pm 0,0005$ $g_2 = 2,011 \pm 0,001$ $g_3 = 2,033 \pm 0,001$ $g_1 = 2,004 \pm 0,001$ $g_2 = 2,007 \pm 0,001$ $g_3 = 2,052 \pm 0,001$	200	Наблюдается CTC от ближайшего Si^{29} ($I = 1/2$)
Междоузельный кислород (O^-)	«Дырка»		165	Можно рассматривать как O^- в тетраэдре с дивакансией кислорода-кремний

которой существенно зависит от характера компенсации. Поэтому отнесение полосы 620 нм к разрешенному переходу с нижнего уровня на связывающую орбиталь может оказаться и не совсем правильным. Возникновение дырочных Al-центров сопровождается захватом образующихся при радиационном воздействии электронов на электронзахватывающих центрах (табл. 7). Природа и глубина этих ловушек может быть самой различной (Ge-центры, а также кислородные вакансии и дивакансии кислород — кремний). С этими центрами и связано повышенное оптическое поглощение в ультрафиолетовой области спектра во всех кристаллах кварца с радиационными окрасками.

ЭПР-центры в кристаллах с примесью германия

Радиационные германиевые центры были впервые описаны для кристаллов кварца, выращенных в щелочном (натриевом) растворе, в который была введена примесь оксида германия. Позднее центры, связанные с германием и имеющие различные типы зарядовой компенсации, были получены путем электролиза, а также в кристаллах кварца, выращенного во фторидных системах. В дальнейшем были выращены кристаллы, обогащенные изотопом ^{73}Ge , и, кроме того, число описанных германиевых центров увеличивалось в результате реакторного облучения. Многообразие германиевых центров обусловлено тем, что, несмотря на изозарядовый изоморфизм, вхождение ионов германия вместо ионов кремния сопровождается образованием в кристаллической решетке микрообластей с локальным избытком положительного заряда. Из-за различия в экранировке ядер германия и кремния такие области являются ловушками электронов. В результате проявляется диффузия щелочных ионов (Na^+ , Li^+) от Al-дырочных центров к таким германиевым центрам и различные сложные случаи зарядовой компенсации (протон, литий и водород в виде Li_2H). Германиево-литиевые (т. е. германий плюс ион-компенсатор Li^+) и германиево-водородно-литиевые центры были получены при замещении ионов натрия в кварце путем электролиза соответствующими ионами. Изучение природных кристаллов позволило установить наличие в некоторых из них германиево-литиевых и реже германиево-водородных центров. При этом было отмечено, что наиболее часто такие центры встречаются в кварцах с радиационной цитриновой окраской. На примере синтетических кристаллов был накоплен обширный экспериментальный материал, показавший, что различия в химизме растворов отражаются в различиях ионов-компенсаторов. Так, германиево-натриевые центры образуются в кристаллах, выращенных в гидротермальных растворах гидроксида и карбоната натрия, германиево-водородные — в слабокислых фторсодержащих растворах и т. п. В табл. 8 приведены главные значения g -тензора, тензора CTC и некоторые константы суперсверхтонкого взаимодействия, а также тип компенсации и положение полосы оптического поглощения, характерной для данного германиевого центра.

Типы радиационных германиевых и фосфорного центров

Тип центра	Междоузельный комплексатор	Главное значение тензора	Главное значение тензора в СТС, 10^{-4} см $^{-1}$	Оптическое положение, нм	Некоторые особенности центров
[Ge $^{3+}$ (I)]	—	$g_1 = 1,994$ (77 K) $g_2 = 2,001 \pm 0,001$ $g_3 = 2,002$	СТС от 3 Si^{29} ($I = 1/2$) $A_1 = 1,2$ $A_2 = 2,2 \pm 0,2$ $A_3 = 3,6$ СТС от Ge 73 ($I = 9/2$) $A_1 = -276$ $A_2 = -288 \pm 1$ $A_3 = -279$ СТС от Si 29 ($I = 1/2$) Плохо разрешается СТС от Li 7 ($I = 3/2$) $A_1' = 0,76 \pm 0,1$ $A_2' = 0,07$ $A_3' = 0,30$ СТС от Ge 73 ($I = 9/2$) $A_1 = -308,7$ $A_2 = -294,4$ $A_3 = -295,5$ СТС от Na 23 ($I = 3/2$) $A_1 = 0,64$ $A_2 = 0,84$ $A_3 = 0,99$	296	Короткоживущий германиевый центр
[Ge (II) e $^-$]	—	$g_1 = 1,9936$ (77 K) $g_2 = 2,0010 \pm 0,0005$ $g_3 = 2,0015$		—	Неизученный центр
[Ge (C) e $^-$ /Li]	Li $^+$	$g_1 = 1,9947$ (77 K) $g_2 = 1,9988 \pm 0,0005$ $g_3 = 2,0014$		270	Оси g-тензора и тензора СТС не совпадают
[Ge (C) e $^-$ /Na]	Na $^+$	$g_1 = 1,9959$ (300 K) $g_2 = 1,9970 \pm 0,005$ $g_3 = 2,0050$		285	—

[Ge (H)]	H $^+$	$g_1 = 1,995$ (77 K) $g_2 = 1,998 \pm 0,001$ $g_3 = 2,001$	СТС от H 1 ($I = 1/2$) $A_1 = 0,8 \pm 0,2$ $A_2 < 0,1$ $A_3 = 0,4$ СТС от 3 Si^{29} ($I = 1/2$) $A_1 = 1,8$ $A_2 = 2,4$ $A_3 = 3,5$	260	—
[Ge $^{3+}$ (A)/Li]	Li $^+$	$g_1 = 1,9907$ (77 K) $g_2 = 2,0003 \pm 0,0005$ $g_3 = 2,0019$	СТС от Li 7 ($I = 3/2$) $A_1 = 0,38$ $A_2 = 0,98 \pm 0,1$ $A_3 = 0,43$ СТС от Ge 73 ($I = 9/2$) $A_1 = -278,6$ $A_2 = -295,6 + 0,5$ $A_3 = -282,0$	272	—
[Ge $^{3+}$ (A) /Na)]	Na $^+$	$g_1 = 1,992$ (300 K) $g_2 = 2,000 \pm 0,001$ $g_3 = 2,001$	СТС от Si 29 ($I = 3/2$) $A_1 = 0,6$ $A_2 = 1,0 \pm 0,2$ $A_3 = 0,6$ СТС от Ge 73 ($I = 9/2$) $A_1 = -270$ $A_2 = -285 \pm 1$ $A_3 = -274$	290	Центры отличаются друг от друга положением и типом компенсирующего иона
[Ge (LiH)] Li 2	H $^+$	$g_{cp} = 1,998$ (300 K)	СТС от H 1 ($I = 3/2$) $A_{cp} = 84$ СТС от Li 7 ($I = 3/2$) $A_{cp} = 0,32$ СТС от Ge 73 ($I = 9/2$) $A_{cp} = -217$ СТС от Ge 73 ($I = 7/2$) $A_{cp} = -228$ СТС от Si 29 ($I = 1/2$) $A_{ } = 9,85$ $A_{\perp} = 7,65$ (I) $A_{ } = 9,15$ $A_{\perp} = 7,01$ (II)	—	—
[Ge (E $_1$)]	[O]	$g_1 = 2,0011$ $g_2 = 1,9950$ $g_3 = 1,9939$		—	Центр вблизи вакансин кислорода

Тип центра	Междоузельный компенсатор	Главное значение тензора	Главное значение тензора в СТС. 10^{-4} см^{-1}	Оптическое положение, нм	Некоторые особенности центров
$[\text{Ge}(E_2)]$	$[\text{Si} - \text{O}]$	$g_1 = 2,0009$ $g_2 = 1,9952$ $g_3 = 2,9943$	СТС от $\text{Ge}^{73} (I = 7/2)$ $A_{\text{cp}} = 270$ СТС от $\text{H}^1 (I = 1/2)$ $A_1 = 1,02$ $A_2 = -0,32$ $A_3 = -0,55$ СТС от $\text{Si}^{29} (I = 1/2)$ $A_{\text{cp}} = 1,3$ (I) $A_{\text{cp}} = 0,7$ (II)	—	Центр вблизи дивакансий кислорода-кремний
$[\text{Ge}(\text{IV})]$	$[\text{O}]$	$g_1 = 2,0010$ $g_2 = 1,9942$ $g_3 = 1,9935$	СТС от $\text{Ge}^{73} (I = 7/2)$ $A_{\text{cp}} = -262$ СТС от Si^{29} $A_1 = 9,61$ $A_3 = 7,55$ (I) $A_1 = 10,58$ $A_3 = 8,21$ (II) СТС от $\text{H}^1 (I = 1/2)$ $A_1 = 1065$ $A_2 = 1049$ $A_3 = 989$	—	Центр вблизи вакансий кислорода
$[\text{Ge}(\text{H}_2)]^*$	H^+	$g_1 = 2,011$ $g_2 = 2,0025$ $g_3 = 2,003$ $g_{\text{cp}} = 1,995$	СТС от $3 \text{ H}^1 (I = 1/2)$ $A_{\text{cp}} = 8,7$ (I) $A_{\text{cp}} = 0,055$ (II) $A_{\text{cp}} = 0,048$ (III)		Получен после электролиза

Примечание. Тип захваченного заряда во всех случаях — электрон.

В связи с большим числом германиевых центров целесообразно дать краткое описание условий их образования. Центры Ge (I) (здесь и далее используется общепринятая классификация германиевых центров), получившие также название короткоживущих, возникают непосредственно в процессе облучения или наблюдаются в течение 20—30 ч после облучения. Этот центр — предшественник германий-щелочного центра, к которому щелочной ион еще не подошел. Такие центры по истечении указанного времени практически целиком переходят в германиево-щелочные (частично они распадаются из-за малой термической устойчивости) и могут быть стабилизированы охлаждением образцов до температур ниже 100 К, когда процесс диффузии существенно замедляется. Указанные центры не наблюдаются в образцах, в которых имеются преимущественно германиево-водородные или германиево-литиево-водородные центры, поскольку последние образуются непосредственно в процессе роста, а не в результате диффузии указанных ионов. Следует отметить, что если короткоживущие германиевые центры относятся к триклинным ($k_{\alpha}^* = 6$), то все германиево-щелочные — к моноклинным ($k_{\alpha}^* = 3$), и этот переход можно наблюдать на экране осциллографа ЭПР-спектрометра. Поскольку все компенсаторы, входящие в состав германиевых центров, располагаются по оси второго порядка, такие центры, естественно, относятся к моноклинным. Примечательным является тот факт, что изменение локальной симметрии «чувствуется» активным центром задолго до подхода иона-компенсатора. В зависимости от иона-компенсатора (Na^+ , Li^+) и его положения в структурном канале различают Ge (A)- и Ge (C)-литиевые и натриевые центры, причем если первые получены путем электролиза, то вторые — непосредственно в кристаллах, выращенных в натриевых системах. Кроме того, в табл. 8 приведены спектроскопические данные Ge-центров вблизи вакансий и дивакансий кислорода и кремния: эти центры наблюдались в германий-содержащих кварцах, подвергавшихся реакторному облучению. О природе центра, обозначенного в табл. 8 как Ge (II), практически ничего не известно, а центры Ge (H) и Ge (Li_2H) образуются, как уже говорилось, без процесса диффузии ионов-компенсаторов и являются своеобразными ростовыми дефектами.

В табл. 8 приведены также положения основной полосы оптического поглощения для германиевых центров различного типа. Для понимания природы германиевых центров были выращены кристаллы кварца, обогащенные изотопом $\text{Ge}^{73} (I = 9/2)$. Спектр ЭПР короткоживущих германиевых центров описывается спин-гамильтонианом вида ($S = 1/2$, $I = 9/2$):

$$\mathcal{H} = g\beta HS + SA I.$$

Учитывая, что для этих центров можно записать [21]:

$$g = g_{\text{iso}}E + \Delta g \quad \text{и} \quad A = A_{\text{iso}}E + \Delta A,$$

где E — единичная матрица, рассмотрение ведется в приближе-

нии, в котором $\Delta H_S = \beta H \Delta g + S \Delta A I$ рассматривается как возмущение к изотропной части спин-гамильтониана. В этом случае приближенные формулы для значений магнитных полей для каждой проекции ядерного спина m можно записать (для $H \parallel z$):

$$(H_m - H_{m_0})/2m \simeq A_z/g_z\beta/1 - (A_z/2h\nu)^2.$$

Аналогичные выражения можно записать и для других ориентаций. Расчет ведется методом последовательных приближений, а точные значения констант определяются расчетом на ЭВМ путем полной диагонализации соответствующей матрицы с опорными значениями, полученными при приближенном расчете.

Другой особенностью германиевых центров кварца является то, что величина сверхтонкого взаимодействия с щелочным ионом невелика и сравнима с ядерной зеемановской энергией. Полученные данные позволили провести расчет вкладов $4s$ - и $4p$ -орбиталей германия в $3s$ -орбитали натрия в волновую функцию для электронов германиевых центров. Были получены следующие значения: для короткоживущих центров $C_s^2 = 0,52$; $C_p^2 = 0,38$; для Ge (Na) -центров $C_s^2 = 0,52$; $C_p^2 = 0,39$ (для германия) и $C_s^2 \simeq 0,002$ (для натрия). Такие коэффициенты нормированной молекулярной орбитали показывают, что фактически все германиевые центры представляют собой состояния, близкие к Ge^{3+} , так как неспаренный электрон большую часть времени проводит на германии.

Исследования структурной примеси железа

Впервые спектр ЭПР железа (Fe^{3+}) в природном [30], а позднее и синтетическом кварце был описан именно для аметистов. Так, Д. Р. Хаттон показал [30], что наблюдаемый в аметистах спектр ЭПР относится к ионам Fe^{3+} , изоморфно замещившим ионы Si^{4+} . Эффекты низкой симметрии, которые могут иметь место для центров моноклинной симметрии (а именно к таким центрам относится, судя по ($k_a^M = 3$), описанный центр), были, по-видимому, невелики, и спектр описан в приближении ромбической симметрии спин-гамильтонианом вида ($S = 5/2$)

$$\mathcal{H} = g\beta HS + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^2 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^2 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^4.$$

Параметры спин-гамильтониана равны: $g = 2,003 \pm 0,001$, $b_2^0 = 9,34 \pm 0,001$ ГГц, $b_2^2 = 5,16 \pm 0,01$, $b_4^0 = 0,24 \pm 0,01$, $b_4^2 < 0,1$, $b_4^4 = 0,1$ ГГц. Ориентация магнитных псевдоосей следующая: ось x параллельна a (L_2), ось y образует угол 33° с осью c (L_3) и перпендикулярна к оси a , а ось z образует угол 57° с осью c .

Позже было показано, что данный спектр ЭПР описывает ионы Fe^{3+} , присутствующие в исходном, т. е. в необлученном, кварце (аметистовая окраска имеет радиационную природу). На синтетических кристаллах, приобретающих после облучения аметистовую окраску, установлено, что вышеописанный спектр ЭПР относится к центрам-предшественникам аметистовых центров ок-

раски. После облучения (и, следовательно, появления в таких кристаллах аметистовой окраски) вышеописанный спектр ЭПР уменьшается вплоть до полного исчезновения. С интенсивностью, составляющей $\simeq 20$ — 30% от интенсивности исходного спектра ЭПР, наблюдается новый парамагнитный центр Fe^{3+} , описываемый спин-гамильтонианом того же вида и со следующими константами: $g = 2,003 \pm 0,001$, $b_2^0 = 7,68 \pm 0,01$ ГГц, $b_2^2 = 4,99 \pm 0,01$, $b_4^0 = 0,98 \pm 0,01$, $b_4^2 = 0,05 \pm 0,01$, $b_4^4 = 0,20 \pm 0,01$ ГГц. Ориентация магнитных псевдоосей (центр имеет триклинную симметрию и, следовательно, $k_a^M = 6$) x , y , z относительно кристаллографических направлений такова: ось x лежит в плоскости, содержащей оси a и c , и наклонена к оси a на 16° , оси y и z составляют с осью c углы $27,6^\circ$ и 68° соответственно. Эффекты низкой симметрии для данного спектра также, по-видимому, невелики, и поэтому спектр описывается в приближении ромбической симметрии.

Из приведенных данных видно, что исходные ионы Fe^{3+} и возникшие после облучения различаются ориентацией магнитных псевдоосей, локальной симметрией и незначительно отличаются по константам спин-гамильтониана. Проведенные измерения показали, что ионы Fe^{3+} характеризуются следующими величинами расщепления в нулевом поле (в ГГц): $\text{Fe}_{\text{исх}}^{3+} - \Delta_1 = 24,16 \pm 0,01$; $\Delta_2 = 35,36 \pm 0,01$; $\text{Fe}_{\text{обл}}^{3+} - \Delta_1 = 20,37 \pm 0,05$; $\Delta_2 = 30,44 \pm 0,05$.

Что касается переориентации магнитных осей, то можно предположить, что она связана с диффузией щелочных ионов, имеющей место при радиационном воздействии. Выше отмечалось, что $\text{Fe}_{\text{обл}}^{3+}$ составляет лишь небольшую (по концентрации) часть исходного спектра ЭПР Fe^{3+} . Это означает, что большая часть ионов при облучении переходит в другое валентное состояние. Предположение о том, что таким состоянием может быть $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$, высказывалось М. Лемманом и другими исследователями, но впервые это было подтверждено прямыми ЭПР-измерениями в работе С. Кокса. Наблюдался спектр ЭПР активного центра с эффективным спином $S = 2$. Из-за больших начальных (нулевых) расщеплений наблюдался переход с $\Delta M = \pm 4$, который характеризуется следующими константами спин-гамильтониана: $g_{zz} = 1,9874 \pm 0,0025$; $g_{\text{эфф}} = 7,9502 \pm 0,0025$; $\Delta_2 = 10,166$ ГГц. Грубая оценка величины начального полного расщепления дает величину $\Delta > 320$ ГГц [39].

Имеются две особенности спектров ЭПР рассмотренных центров. Еще Т. Барри, А. Мак Намара и П. Мооре в 1965 г. обратили внимание на неравномерную заселенность ионами Fe^{3+} кристаллографически эквивалентных позиций Si. Именно этим и объясняется факт аномальной плеохроичности аметистовой окраски, не находивший ранее правильного объяснения в минералогической литературе. Поскольку неравномерность заселенности, характерная для исходных ионов Fe^{3+} , сохраняется по данным ЭПР и для ионов $\text{Fe}_{\text{обл}}^{3+}$ и Fe^{4+} , это является еще одним доказательством в пользу вышеописанной схемы взаимного преобразования всех трех типов парамагнитных центров. Вторая

проблема — это выяснение роли ионов-компенсаторов при изоморфизме $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$. По данным ИК-спектроскопии во всех аметистах наблюдаются ОН-группы, приуроченные к кислородам тетраэдров, причем, судя по тому, что при замене водорода дейтерием (в специально проведенных опытах по выращиванию аметистов в дейтерированных средах) никакого уширения линий ЭПР Fe^{3+} не наблюдалось, протон не является локальным компенсатором, хотя именно эта роль наиболее естественно объясняет его присутствие в аметистах. Сложнее обстоит дело с щелочными ионами. Оказалось, что каких-либо прямых ЭПР-данных (появление суперсверхтонкой структуры и т. п.) о присутствии в составе $\text{Fe}_{\text{обл}}^{3+}$ (или Fe^{4+})-центров щелочных ионов нет. Тем не менее нет сомнения, что щелочные ионы, даже если они и являются компенсаторами Al-центров, присутствующих зачастую в аметистах, играют определенную роль в переориентации при облучении магнитных осей для $\text{Fe}_{\text{исх}}^{3+}$ -центра. Кроме того, проведенные опыты по отжигу аметистов при $T \approx 900^\circ\text{C}$ в смеси с NaCl или LiCl показали, что центры, обозначенные выше как $\text{Fe}_{\text{обл}}^{3+}$, можно получить и такой специальной обработкой. И, наконец, тот факт, что в электрическом поле при ориентации его параллельно оси с линии $\text{Fe}_{\text{исх}}^{3+}$ расщеплялись на две равноинтенсивные компоненты, свидетельствует о том, что эти ионы компенсированы, предположительно, локальными зарядами, расположенными на осях второго порядка. Следует также отметить, что по данным ЭПР и оптической спектроскопии роль зарядовых компенсаторов могут выполнять междуузельные ионы Fe^{3+} , переходящие при облучении в ионы Fe^{2+} . Спектр ЭПР междуузельных ионов Fe^{3+} был впервые описан в 1967 г. Т. Матерезе, А. Уэльсом, А. Петерсоном. Ионы Fe^{3+} наблюдались в буром синтетическом кварце, а позднее они были обнаружены и в аметистах. Спектр имеет моноклинную симметрию ($k_{\alpha}^{\text{в}} = 3$) и описывается соответствующим обобщенным спин-гамильтонианом для симметрии C_2 следующего вида:

$$\mathcal{H} = g\beta H S + C_{20} T_0^{(2)} + C_{22} [T_{22}^{(2)} \exp(-2i\lambda_{22}) + T_{-2}^{(2)} \exp(2i\lambda_{22})] + \\ + C_{40} T_0^{(4)} + C_{42} [T_2^{(4)} \exp(-2i\lambda_{42}) + T_{-4}^{(4)} \exp(2i\lambda_{42})] + \\ + C_{44} [T_{44}^{(4)} \exp(-4i\lambda_{44}) + T_{-44}^{(4)} \exp(4i\lambda_{44})],$$

где C — действительные коэффициенты, T — эквивалентные операторы Рака соответствующих сферических функций. Экспериментально определенные значения спин-гамильтониана следующие:

$$g = 2,0039 \pm 0,0001; \quad \lambda_{44} = 71,8 \pm 0,3^\circ; \quad C_{42} = (0,21 \pm 0,04) 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ \lambda_{22} = 90,70 \pm 0,02^\circ; \quad C_{20} = (734,3 \pm 0,3) 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ C_{44} = (1,40 \pm 0,04) 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ C_{42} = (29,5 \pm 4,5) 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \quad C_{40} = (2,52 \pm 0,04) 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ C_{22} = (401,7 \pm 0,3) 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Отметим, что если рассмотреть в «ромбическом» приближении, то соответствующие основные константы имеют следующие значения: $b_2^0 = D = C_{20}^0 = 2,333 \text{ ГГц}$ и $b_2^2 = 3E = \sqrt{6} C_{22} = 0,63 \text{ ГГц}$, т. е. для междуузельного железа начальные расщепления значительно меньше, чем для Fe^{3+} , изоморфно замесивших Si^{4+} .

В кварце, судя по структурным особенностям, имеется междуузельная тетраэдрическая ($R_{1,2} = 0,199$, $R_{3,4} = 0,203 \text{ нм}$) позиция в структурном канале на оси второго порядка. В стандартной установке эти три кристаллографически эквивалентные позиции находятся на высотах $1/6$, $1/2$ и $5/6$ (по оси C).

Для спектра оптического поглощения аметиста характерно наличие полос при 360, 540 и 930 нм. Было показано, что поглощение в области 550 нм связано с электронными переходами с расщепленных уровней состояния 5T для $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$ на расщепленные подуровни следующего квинтетного состояния 5E . Других квинтетных состояний для конфигурации d^4 нет, а следовательно, в рассматриваемой области спектра полоса 550 нм — единственная ожидаемая интенсивная полоса. Особенности поляризации наблюдаемых полос поглощения в этой области и измерения спектра при пониженной температуре (рис. 9) подтверждают эти предположения. Выше отмечалось, что при облучении около 25 % ионов Fe^{3+} сохраняется в этом электронном состоянии. Поэтому поглощение в области 360 нм было отнесено к переходу $^6A \rightarrow ^4E$, 4A для ионов $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$. Известно, что этот переход, слабо зависящий от Dq , может «заимствовать» интенсивность в тех случаях, когда ион расположен вблизи полосы переноса или края поглощения. В аметисте после облучения поглощение в ультрафиолете (УФ) сдвигается в длинноволновую область, и переход 360 нм наблюдается на фоне интенсивного поглощения в области 280—300 нм. Поглощение в УФ, по-видимому, связано как с образованием при облучении электронзахватывающих центров, так и с полосой переноса иона Fe^{4+} .

Сложнее обстоит дело с природой поглощения в области 930 нм. По-видимому, оно связано преимущественно с электронными переходами с расщепленных уровней состояния 5T для междуузельного $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ на подуровни единственного квинтетного состояния 5E . Такие ионы могут образоваться путем захвата электронов, возникающих при образовании ионов F^{4+} в процессе облучения.

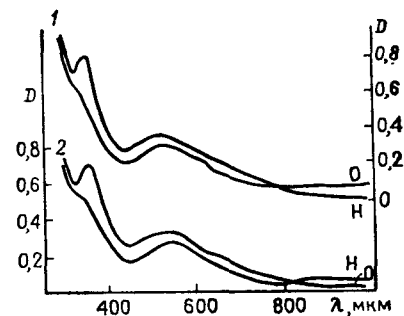


Рис. 9. Кривые спектрального поглощения образцов синтетического аметиста:

1 — пластинка параллельна плоскости xz ; 2 — пластинка параллельна плоскости yz ; O — обыкновенная, H — необыкновенная волны; D — коэффициент поглощения

Как уже отмечалось, аметистовая окраска является аномально-плеохроичной, что связано с неравномерным заселением центров окраски (Fe^{4+}) кристаллографически эквивалентных кремниевых тетраэдров.

Изучение парамагнитных центров в кристаллах с примесью галлия и вольфрама

Примеси галлия и вольфрама в структурной форме удалось ввести при выращивании кварца во фторидных растворах. В опытах, которые проводились при сравнительно невысоких температурах (< 600 К), применялись фторопластовые футеровки для предотвращения коррозии стенок автоклава и попадания в раствор неконтролируемых примесей. В нижнюю зону автоклава вместе с кварцем-шихтой помещалась примесь оксида галлия или вольфрама в количествах, указанных в табл. 9. Там же приведены данные спектрального анализа на эти элементы в выросших кристаллах и для сравнения результаты аналогичного опыта, но в щелочной системе.

Выращенные кристаллы не имели видимой окраски, но приобретали ее после γ -облучения ($\geq 1,3 \cdot 10^2$ Кл/кг): кристаллы с примесью вольфрама — аметистоподобную небольшой интенсивности, с примесью галлия — желто-коричневую (цитриновую) окраску. В кристаллах с примесью W наблюдался спектр ЭПР, который описывается спиновым гамильтонианом вида ($S=1/2$)

$$\mathcal{H} = (g_z H_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y) \beta$$

со следующими главными значениями g -тензора: $g_z = 2,0023 \pm 0,0005$, $g_x = 2,011 \pm 0,001$, $g_y = 2,074 \pm 0,001$. Поскольку вольфрам имеет изотоп ^{183}W со спином ядра $I=1/2$ (содержание 14,4 %), наблюдалась сверхтонкая структура (СТС) из двух сателлитов с отношением интенсивностей основной линии и линий СТС 1:0,08. Константы тензора СТС следующие: $A_z = 18 \pm 1$; $A_x = 9 \pm 1$; $A_y = 1,5 \pm 1$ Э (77 К). Центр имеет триклинную симметрию с $k_\alpha^M = 6$ и был идентифицирован как ион-радикал O^- на кислороде тетраэдра, в котором ион вольфрама (W^{4+}) замещает ион

Таблица 9

Распределение W и Ga в шихте и в кристаллах

Количество вводимой примеси, г/л		Содержание примеси в кристалле, %		Скорость роста, мм/сут
WO_3	Ga_2O_3	W	Ga	
80	—	$4,0 \cdot 10^{-3}$	—	0,38
160	—	$4,0 \cdot 10^{-3}$	—	0,32
—	80	—	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,08
—	160	—	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0,07
—	80	—	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,02 (NaOH)

кремния. Наблюдаемый спектр ЭПР и окраска отжигаются при $T \geq 450$ К.

Используя формулы, аналогичные приведенным в разделе, можно рассчитать (для вышеприведенных главных значений g -тензора) расщепление уровней этого центра: $g_z \approx g_e$, $g_x \approx g_e - 2\lambda/(E_1 - E_2)$, $g_y \approx g_e - 2\lambda/(E_1 - E_4)$.

Тогда ($g_e = 2,0023$; $\lambda = -132$ см $^{-1}$ для O^-) имеем $E_1 - E_2 \approx 3600$ см $^{-1}$, $E_1 - E_4 \approx 29000$ см $^{-1}$. Наблюдаемая в кристаллах с примесью W полоса в области 3500 нм, по-видимому, и обязана переходу $E_1 \rightarrow E_4$. Отметим, что так же, как и Al-центр, описываемый спектр ЭПР не наблюдается при $T > 150$ К.

Подобно кристаллам с примесью W, в образцах с примесью Ga спектр ЭПР (и одновременно краска) наблюдается лишь после γ -облучения ($\geq 1,3 \cdot 10^2$ Кл/кг). При комнатной температуре спектр ЭПР состоит из двух изотропных линий со следующими g -факторами: $g_1 = 2,011 \pm 0,001$, $g_2 = 2,028 \pm 0,001$. Никакой сверхтонкой структуры при полуширине линий (по точкам перегиба) $\approx 4,5 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ не наблюдается. При температуре жидкого азота спектр ЭПР состоит из большого числа линий ($\Delta H \approx 1,6 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$) с анизотропными g -факторами. Спектр ЭПР принадлежит двум неэквивалентным парамагнитным центрам (с $k_\alpha^M = 6$, т. е. по шесть эквивалентных парамагнитных центров каждого типа в элементарной ячейке, различающихся лишь ориентацией осей g -тензора). Наблюдается для каждого центра сверхтонкая структура из четырех линий ($I=3,2$, содержание ≈ 100 %). Спектр описывается спиновым гамильтонианом вида $\mathcal{H} = g\beta HS + IAS$, $S=1/2$, $I=3/2$ со следующими константами:

I центр — $g_z = 2,000 \pm 0,001$; $g_x = 2,008 \pm 0,001$; $g_y = 2,072 \pm 0,002$;

$$A_z = (4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \quad A_x = (2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$A_y \leq 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

II центр — $g_z = 2,008 \pm 0,001$; $g_x = 2,016 \pm 0,002$; $g_y = 2,662 \pm 0,002$;

$$A_z = (2,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \quad A_x = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$A_y \leq 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Можно предполагать, что данный спектр ЭПР связан с ионом Ga^{4+} , изоморфно замесившим ион Si^{4+} (наличие двух типов центров, вероятно, связано с различиями в механизмах компенсации). Галлий имеет электронную конфигурацию $[A] 5d^{10} 4s^2 4p$, а следовательно, ион Ga^{3+} имеет электронную структуру $[A] 5d^{10}$. Как известно, такие системы способны к образованию spd -гибридизированных тетраэдрических связей. Поэтому можно предполагать, что в исходных необлученных кристаллах ионы Ga^{3+} изоморфно замещают ионы Si^{4+} . При облучении ионы галлия из трехвалентного состояния переходят в четырехвалентное (Ga^{4+})

с электронной конфигурацией $[A]5d^9$ (т. е. состояние, изоэлектронное Cu^{2+}).

Таким образом, наблюдаемый спектр ЭПР следует приписать ионам Ga^{4+} , находящимся в тетраэдрическом окружении из четырех кислородов. В пользу предположения о переходе галлия в необычное (Ga^{4+}) валентное состояние при облучении свидетельствует также тот факт, что отжиг облученных кристаллов кварца при $T \approx 300^\circ\text{C}$ в течение 20–30 мин приводит к полному исчезновению спектра ЭПР так же, как и соответствующей окраски, а повторное γ -облучение — к их восстановлению.

Электронная структура тетраэдрических комплексов $3d^9(\text{Cu}^{2+})$ должна быть такой же, как и структура октаэдрических комплексов, но с обращенным порядком уровней. Вероятно, что большее спин-орбитальное взаимодействие приводит к ян-теллеровскому связыванию, и, следовательно, к возникновению искажений тетраэдрических комплексов, дополнительных к уже имеющимся в структуре (в кварце кремнекислотные тетраэдры являются искаженными), хотя величины искажений как по расстоянию Si—O, так и по углам Si—O—Si составляют $\approx 1,5\%$ абсолютных величин расстояний и углов соответственно). В этом случае можно объяснить изотропность g -тензора при комнатной и анизотропность g -тензора при низких температурах для Ga^{4+} так же, как это было сделано для иона Cu^{2+} ряда кристаллов.

В правильном тетраэдре (симметрия T_d) d -орбиты (d^9) расщепляются на трехкратно вырожденный уровень 2T_2 и двукратно вырожденный уровень 2E . В искаженном тетраэдре (но так, что сохраняется симметрия D_{2d}) уровень 2E расщепляется на два орбитальных синглета, тогда как уровень 2T_2 — на дублет и синглет. При дальнейшем понижении симметрии (D_2 , C_{2v} , C_2 и т. д.) дублет также расщепляется. Для точечной группы симметрии C_2 имеется лишь два неприводимых представления, причем орбиты $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} и d_{xy} преобразуются по представлению A , тогда как набор d_{xy} и d_{yz} — по представлению B . Хотя и имеет место смешивание разных орбит, в первом приближении можно считать нижним состоянием, как обычно, орбиту d_{xy} . В этом случае должны наблюдаться четыре оптических перехода $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$ (y -поляризация), $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (все xz -поляризация). Однако в слабо искаженных тетраэдрах расщепление $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} невелико, поэтому соответствующие полосы поглощения налагаются так же, как и полосы переходов $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$, d_{yz} , которые часто отдельно не разрешаются. Соответственно g -тензор таких парамагнитных центров должен иметь небольшую ромбичность. Тетраэдрические комплексы d^9 рассматривались в ряде работ, однако нулевая СТС для d^9 ионов (как это наблюдается при комнатной температуре для Ga^{4+}) была объяснена тем, что даже небольшое примешивание $4p_z$ состояния к $5d_{xy}$ основному состоянию ведет к уменьшению СТС. При соответствующем выборе констант СТС можно объяснить обращение ее в нуль.

Следуя У. Бэйтсу, уровни энергии E_i иона в тетраэдрическом окружении можно записать [30] в виде:

$$\begin{aligned} (E_1) & \frac{N_1}{(1+k'^2)^{1/2}} \left| xy + \frac{k'}{(1+k'^2)^{1/2}} \right| 4p_z > + N_1, \\ (E_2) & \frac{N_2}{(1+k''^2)^{1/2}} \left| xy + \frac{k''}{(1+k''^2)^{1/2}} \right| 4p_y > + N_2, \\ (E_3) & \frac{N_3}{(1+k'''^2)^{1/2}} \left| yz + \frac{k'''}{(1+k'''^2)^{1/2}} \right| 4p_x > + N_3, \\ (E_4) & \frac{N_4}{(1+\beta^2)^{1/2}} \left| x^2 - y^2 > \frac{\beta}{(1+\beta^2)^{1/2}} \frac{N_5}{(1+\alpha^2)^{1/2}} \right| z^2 + \\ & + \frac{\alpha |\hat{I}\rangle}{(1+\alpha^2)^{1/2}} + N_4, \\ (E_5) & \frac{N_5}{(1+\beta^2)^{1/2} (1+\alpha^2)^{1/2}} \left| z^2 > + \frac{\alpha}{(\alpha^2 + \beta^2)^{1/2} (1+\alpha^2)^{1/2}} \right| \hat{I} > + \\ & + \frac{\beta N_4}{(1+\beta^2)^{1/2}} \left| x^2 - y^2 > + N_5. \end{aligned}$$

Здесь $|\hat{I}\rangle = 4S$ и использованы обозначения: $\langle \hat{I} | (\lambda, p) L | n \rangle = N_n N_m \langle d_{xy} | (\lambda, p) L | d_n \rangle \langle \hat{I} | L | n \rangle = k_{1n} \langle d_{xy} | L d_n \rangle$, $|L\rangle$ — типичное возбужденное состояние. Как показал Т. Тинкхам, нормировочные константы характеризуются соотношением $N_1 < N_2 < N_3$. Для таких обозначений во втором порядке теории возмущений главные значения g -тензора запишутся:

$$\begin{aligned} g_z &= 2 - \frac{8N_1 N_4 \lambda_d k_{14}}{(1+\beta^2)(1+k'^2)} \left[\frac{1}{E_4 - E_1} + \frac{\beta^2}{E_5 - E_1} \right], \\ g_x &= 2 - \frac{2(N_1 N_3 \lambda_d - k' k'' \lambda_p)(k_{12} - k' k'')}{(E_3 - E_1)(1+k'^2)(1+k''^2)}, \\ g_y &= 2 - \frac{2(N_1 N_3 \lambda_d - k' k'' \lambda_p)(k_{12} - k' k'')}{(E_3 - E_1)(1+k'^2)(1+k''^2)}. \end{aligned}$$

И аналогично для главных значений тензора СТС:

$$\begin{aligned} A &= T + \lambda_d \left\{ \frac{-4/7 N_1^2}{1+k'^2} + \left[(g_z - 2) \frac{N_1 N_4}{k_{14}} \right] + \frac{3}{14} \left[\frac{(g_x - 2) N_1 N_2}{(k_{12} - k' k'')} + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{(g_y - 2) N_1 N_3}{(k_{13} - k' k''')} \right] \right\} + \lambda_p \left\{ \frac{(4/5) k'^2}{1+k'^2} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{3}{10} \left[\frac{(g_x - 2) k' k''}{(k_{12} - k' k'')} + \frac{(g_y - 2) k' k'''}{(k_{13} - k' k''')} \right] \right\}; \\ B &= T + \lambda_d \left\{ \frac{2/7 N_1^2}{1+k'^2} + \left[\frac{(g_x - 2) N_1 N_2}{(k_{12} - k' k'')} \right] - \frac{3}{14} \left[\frac{(g_y - 2) N_1 N_3}{(k_{13} - k' k''')} \right] \right\} + \\ & \quad + \lambda_p \left\{ \frac{2/5 k'^2}{1+k'^2} - \left[\frac{(g_x - 2) k' k''}{(k_{12} - k' k'')} \right] - \frac{3}{10} \left[\frac{(g_y - 2) k' k'''}{(k_{13} - k' k''')} \right] \right\}; \end{aligned}$$

$$C = T + \lambda_d \left\{ \frac{2/7 N_1^2}{1 + k'^2} + \left[\frac{(g_y - 2) N_1 N_3}{(k_{13} - k'k'')} \right] - \frac{3}{14} \left[\frac{(g_x - 2) N_1 N_2}{(k_{12} - k'k'')} \right] \right\} +$$

$$+ \lambda_p \left\{ \frac{-2/5 k'^2}{1 - k'^2} - \left[\frac{(g_y - 2) k'k''}{(k_{13} - k'k'')} \right] - \frac{3}{10} \left[\frac{(g_x - 2) k'k''}{(k_{12} - k'k'')} \right] \right\},$$

$$\text{где } T = -k \left[\frac{\lambda_d N_1^2}{1 + k''} + \frac{\lambda_p k'^2}{1 + k'^2} \right];$$

$$\lambda_d = 925 \pm 40 \text{ см}^{-1} \text{ и } \lambda_p = -828,7 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, установлено, что существующие теории спектра ЭПР ионов d^9 в тетраэдрических комплексах позволяют качественно объяснить характер спектра ЭПР и его изменения при высоких и низких температурах. Количественное же описание возможно лишь при наличии большого числа параметров. То, что Ga^{4+} образуется лишь при воздействии на кристалл ионизирующей радиации, может, вероятно, служить косвенным доказательством наличия значительных эффектов ковалентности, а следовательно, смешивания различных орбит металла и лигандов. Наличие искажения для таких тетраэдрических комплексов GaO_4 , обусловленных как структурой кварца, так и проявлениями эффектов Яна-Теллера, осложняет и без того сложную ситуацию.

Распределение структурных дефектов и аномальная оптическая симметрия в кристаллах кварца

Аномальная симметрия поглощения света, не соответствующая истинной симметрии кристалла, была достаточно давно обсуждена и описана для одной из окрашенных разновидностей кварца — аметиста. Аналогичное явление резко аномального плеохроизма, не соответствующего оптической индикатрисе, было, в частности, отмечено Г. Г. Леммлейном в 1944 г. у кристаллов из пегматитовой жилы на Волини. Хотя вопрос о возможной природе этого явления неоднократно обсуждался в минералогической и кристаллографической литературе, почти полное отсутствие данных о структуре соответствующих центров окраски не позволяло надеяться на отыскание какого-либо разумного решения.

Особенно отчетливо эффект аномального плеохроизма прослеживается в пирамидах роста граней отрицательного ромбоэдра кристаллов синтетического кварца, выращенных в системе $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{CO}_3$ при относительно низких температурах (ниже 400°C).

На рис. 10, а показана пластинка, вырезанная параллельно плоскости $(1\bar{1}20)$ из кристалла, выращенного на затравке из материала пирамиды $\langle c \rangle$ (не окрашивается при облучении), ориентированной по грани отрицательного ромбоэдра $(\bar{1}101)$. На рис. 10, б дана схема с указанием ориентировки кристаллографи-

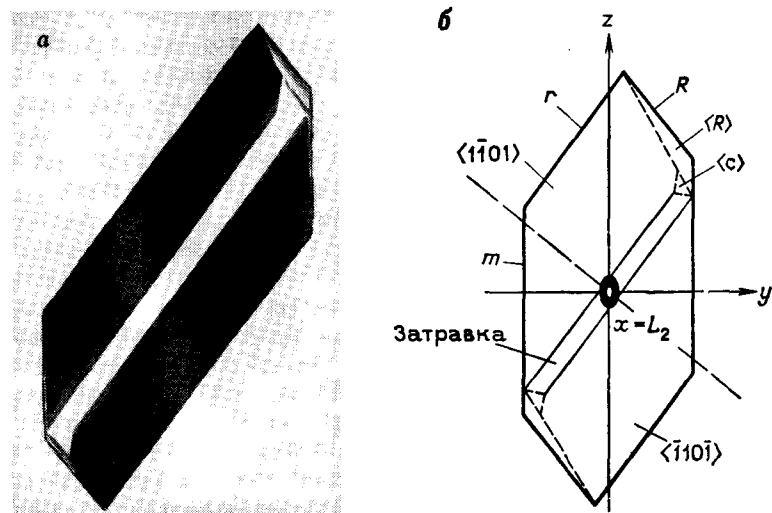


Рис. 10. Полированный срез $1\bar{1}20$ из r -кристалла синтетического кварца, облученного γ -лучами

ческих осей, обозначением граней и пирамид роста. Как видно из рис. 10, б, пирамиды роста отрицательных ромбоэдров $\langle 1\bar{1}01 \rangle$ и $\langle \bar{1}10\bar{1} \rangle$, связанные друг с другом поворотом вокруг оси L_2 , перпендикулярной к поверхности пластины и лежащей в плоскости затравки, окрашиваются при облучении в дымчатый цвет (о природе дымчатой окраски будет сказано ниже). Затравочная пластина, на которой производилось наращивание кристалла, изготавливалась из пирамиды пинакоида $\langle 0001 \rangle$ кристалла синтетического кварца, которая, как известно, не окрашивается при облучении. Если описываемую пластину рассматривать так, чтобы луч зрения располагался нормально к ее поверхности (т. е. вдоль направления оси L_2), то окраска в пирамидах $\langle 1\bar{1}01 \rangle$ и $\langle \bar{1}10\bar{1} \rangle$ имеет одинаковый цвет и интенсивность. При наклоне же пластины вокруг любого направления, но так, чтобы луч зрения обязательно составил с ее поверхностью острый угол, наблюдается явление плеохроизма, а именно: изменение окраски кристалла от фиолетово-дымчатой до зеленовато-дымчатой. Однако изменение цвета в двух противоположных пирамидах роста происходит во взаимно обратном порядке: в то время как одна из пирамид роста приобретает фиолетовый оттенок, другая окрашивается в зеленоватый цвет. Было также обнаружено, что эффект аномального плеохроизма обладает энантиморфизмом. В аналогичных препаратах, но приготовленных из левого и правого кварца, смена окрасок в пирамидах $\langle r \rangle$ происходит таким образом, что наблюдаемые картины могут быть получены путем отражения в плоскости симметрии. Это обстоя-

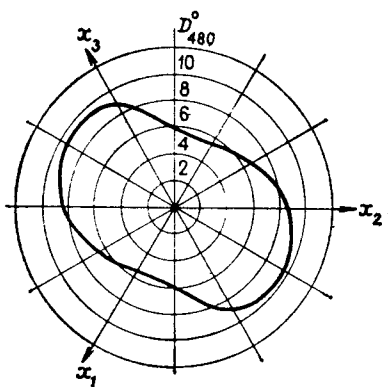


Рис. 11. Сечение плоскостью (0001) поверхности коэффициента поглощения обыкновенной волны при $\lambda = 480$ нм

случаях, когда эти пирамиды окрашиваются в дымчатый цвет при облучении.

Визуальное наблюдение окрашенных облучением в дымчатый цвет r -кристаллов синтетического кварца указывало на то, что форма сечения плоскостью (0001) поверхности коэффициента поглощения в максимуме дымчатой окраски отличается от круговой, присущей нормально дихроичным кристаллам. Для проверки этого предположения и получения количественной информации было выполнено измерение спектров поглощения на различно ориентированных пластинах, приготовленных из пирамиды $\langle r \rangle$ кристалла кварца с заведомо аномально плеохроичной окраской. На рис. 11 приведено сечение плоскостью (0001) поверхности коэффициентов поглощения D при длине волны $\lambda = 480$ нм. Такая длина волны выбрана потому, что на трех из шести кривых в этом месте наблюдается характерный максимум. На рис. 11 видно отклонение формы этого сечения от круговой. Ориентировка аналогичного сечения для противоположной пирамиды $\langle r \rangle$ может быть получена поворотом данного сечения вокруг оси x_2 на 180° .

Как упоминалось, аномальный плеохроизм в наиболее яркой форме присущ природным аметистам, для которых он был впервые описан еще в 1854 г. Этот же эффект наблюдается и у синтетических аметистов, относительно недавно полученных гидротермальным методом в системе $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O—K}_2\text{CO}_3$ с примесью Fe.

Эффект аномального плеохроизма дымчатой окраски в пирамидах $\langle r \rangle$ кристаллов синтетического кварца был обнаружен Л. И. Цинобером в 1961 г. В том же году А. В. Шубников опубликовал работу о симметрии и физических свойствах пирамид роста. В ней он постулировал возможность понижения симметрии кристалла в различных реальных пирамидах роста за счет

тельство может служить косвенным указанием на то, что причина данного явления кроется в особенностях расположения красящих дефектов в структуре кристалла, поскольку энантиоморфизм кварца имеет структурную природу.

Аномальный плеохроизм, аналогичный описанному для пирамид $\langle r \rangle$, наблюдается, хотя и в менее ярко выраженной форме, в пирамиде роста граней положительного ромбоэдра $\langle R \rangle$, положительной тригональной призмы $\langle +x \rangle$ и положительной дипирамиды $\langle +s \rangle$ кристаллов синтетического кварца. Однако он никогда не наблюдается в пирамидах базиса $\langle c \rangle$ кристаллов синтетического кварца в тех

того, что собственная симметрия образующих эти пирамиды границей ниже полной симметрии кристалла. А. В. Шубников писал, что неодинаковость пирамид роста одного и того же кристалла вызывается тем, что грани разных простых форм имеют неодинаковую структуру и в силу этого могут по-разному относиться к образованию на них тонких и грубых дефектов строения и к адсорбции на себе химических примесей. Это положение, как мы увидим ниже, дает правильное формально-симметричное объяснение явления аномального плеохроизма, окончательная и конкретная расшифровка природы которого была получена лишь после исследования центров окраски в кварце методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Как отмечалось выше, спектр ЭПР кристалла кварца с дымчатой окраской состоит из трех пар (шести) групп линий по шесть линий в каждой группе. Интенсивность линий ЭПР, как известно, пропорциональна концентрации соответствующих парамагнитных дефектов. Поэтому, сопоставляя интенсивность групп линий в спектре ЭПР дымчатого кварца, можно оценить концентрацию дырочных центров, приуроченных к дефектным тетраэдрам, а следовательно, заселенность этих тетраэдров примесными ионами алюминия. Анализ спектров ЭПР показал, что в то время как в нормально дихроичных кристаллах все три пары групп линий имеют одинаковую интенсивность, в аномально плеохроичном кварце интенсивности разных групп существенно различаются между собой. Так, например, в наиболее типичном r -кристалле отношение интенсивностей трех пар групп линий составляет 8:1, 5:1. Подобный спектр представлен на рис. 12, а, б, в.

Указанная особенность спектров ЭПР пирамид $\langle r \rangle$ -кристаллов кварца с аномально плеохроичной дымчатой окраской свидетельствует о различии заселенности примесными ионами алюминия трех эквивалентных положений кремния в элементарной ячейке кварца. Исследование спектров ЭПР для образцов синтетического кварца с дымчатой окраской, приготовленных из различных пирамид роста, показало, что отношение интенсивностей различных групп линий непосредственно зависит от собственной симметрии грани, сформировавшей данную пирамиду роста. Так, для пирамид ромбоэдра $\langle r \rangle$ и $\langle R \rangle$, имеющих собственную симметрию 1, спектр ЭПР состоит из трех пар групп линий с различной интенсивностью; для пирамид $\langle +x \rangle$ с симметрией 2 наблюдаются одна пара с большей интенсивностью и две пары с меньшей, но одинаковой интенсивностью (см. рис. 12, б); для пирамид $\langle c \rangle$ с симметрией 3 интенсивности всех групп одинаковы (см. рис. 12, в).

Причину различной заселенности тетраэдров примесными ионами алюминия для разных пирамид роста нетрудно понять, если рассмотреть проекции структуры кварца на соответствующие грани (см. рис. 12, д, е). В то время как по отношению к грани с ориентировка всех структурных элементов (тетраэдров) одина-

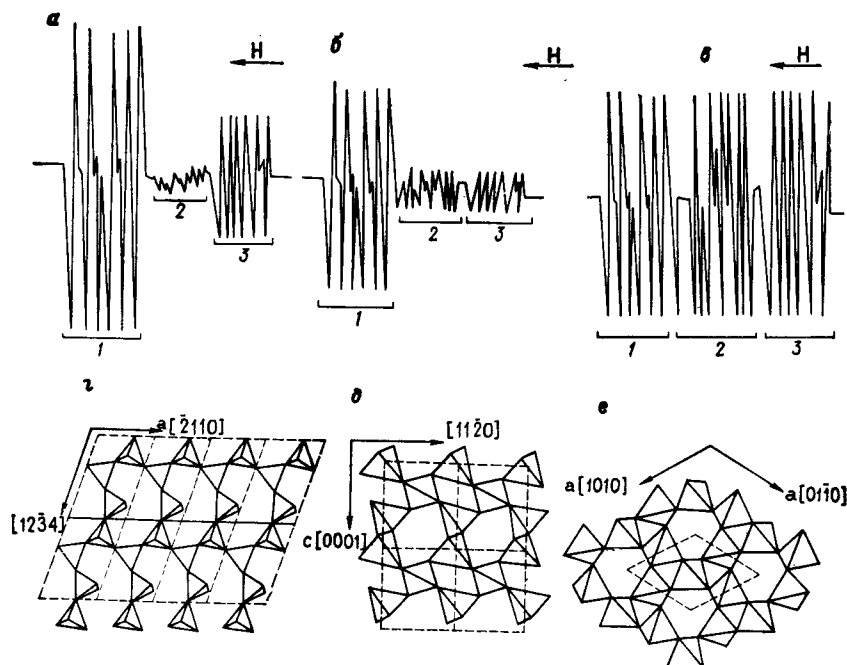


Рис. 12. Спектры ЭПР дырочных центров $[AlO_4]$ в пирамидах роста $\langle r \rangle$ (а), $\langle +x \rangle$ (б), $\langle c \rangle$ (в) кристалла синтетического кварца и проекции структуры кварца на плоскости $r(e)$, $+x(e)$ и $c(e)$:

1—3 — группы линий ЭПР от дырочных центров локализованных на трех трансляционно-неэквивалентных дефектных «алюминиевых» тетраэдрах

кова, на грани $+x$ мы имеем две, а на грани $r(R)$ — три различные ориентировки. Естественно предположить, что следствием этого обстоятельства будут равенство коэффициентов захвата примеси для трех одинаковых положений на грани и различие этих коэффициентов для разных положений на гранях $r(R)$ и $+x$.

Таким образом, элементы структуры (в данном случае кислородные тетраэдры), эквивалентные в объеме кристалла, становятся неэквивалентными, располагаясь на поверхности грани, собственная симметрия которой в общем случае ниже симметрии кристалла. Сказанное в равной мере относится к любому месту в структуре, в том числе и к междуузлиям — структурным пустотам. Не исключено, что неравномерность заселенности тетраэдров определяется не только различием коэффициентов захвата примеси алюминия в них, но и различием этих коэффициентов для ионов-компенсаторов в междуузлиях. Вхождение этих ионов, как известно, должно сопровождать микроизоморфное замещение четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием в кварце. Наличие выделенных положений центров окраски неизбежно

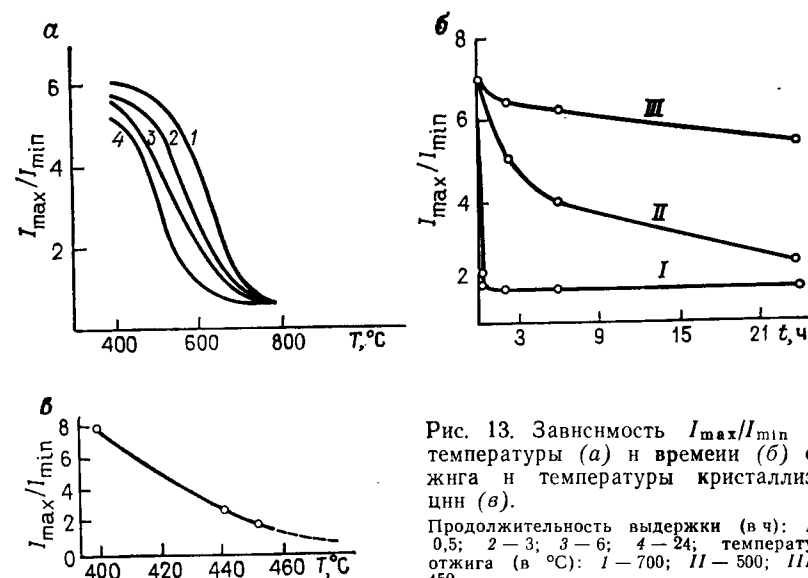


Рис. 13. Зависимость I_{max}/I_{min} от температуры (а) и времени (б) отжига и температуры кристаллизации (в).

Продолжительность выдержки (в ч): 1 — 0,5; 2 — 3; 3 — 6; 4 — 24; температура отжига (в $^\circ C$): 1 — 700; II — 500; III — 450

должно привести к нарушению оптической симметрии, т. е. к появлению оптической двухвалентности и аномального плеохроизма, что и наблюдается в действительности.

Аналогичный результат был получен для спектров ЭПР аномально плеохроических кристаллов аметиста, причем как для спектров ионов F^{3+} , так и для центров окраски, образованных облучением. Установлено, что для природных кристаллов заселенность одного из трех положений кремния ионами Fe^{3+} примерно на порядок больше заселенности двух других, тогда как для синтетических аметистов она несколько меньше.

Упорядоченное распределение примеси по структурным позициям, не совпадающее с симметрией кристаллической матрицы, является, конечно, существенно неравновесным и поэтому может быть переведено в упорядоченное (равномерное по всем эквивалентным положениям) с помощью высокотемпературного отжига. За меру аномальности плеохроизма можно принять отношение интенсивностей самой интенсивной и самой слабой группы линий в спектре ЭПР (I_{max}/I_{min}). Зависимость этой величины от температуры и времени отжига кристалла приведена на рис. 13, из которого видно, что, например, при $600^\circ C$ отжиг в течение суток практически полностью устраняет аномальное распределение примеси. Энергия активации процесса разупорядочения составляет для дымчатой окраски 0,3 эВ.

Сложнее обстоит дело с отжигом аномально плеохроических аметистов, поскольку при $t > 500^\circ C$ происходит необратимое разрушение соответствующих центров. Тем не менее и для железа

наблюдается процесс разупорядочения, хотя протекает он с гораздо меньшими скоростями из-за низких температур отжига.

Поскольку аномальное распределение структурных примесей — следствие кинетически неравновесного процесса образования кристалла, оно существенно зависит от таких параметров, как температура и скорость выращивания. На рис. 13 приведена зависимость I_{\max}/I_{\min} для Al-центров дымчатой окраски от температуры кристаллизации, из которой видно, что с увеличением температуры степень аномального плеохроизма уменьшается.

Данная зависимость получена в интервале температур роста 400—450 °C для пирамиды $\langle r \rangle$ кристалла синтетического кварца, выращенного стандартным гидротермальным методом в 4 %-ном растворе NaOH. Кристаллы, выращенные при температуре выше 500 °C, заведомо являются нормально дихроичными. Ряд экспериментальных данных свидетельствует о том, что степень упорядоченности распределения примеси зависит и от скорости роста, увеличиваясь по мере ее возрастания. В целом данное явление относится к так называемым кинетическим фазовым переходам и подробно рассмотрено в работах А. А. Чернова [32].

Природа водородсодержащих дефектов и электронзахватывающих центров в кристаллах кварца

Оптическое поглощение в кварце в области 3200—3700 см⁻¹ связано с различным водородсодержащим дефектом. Изучение синтетических и природных кристаллов различного генезиса, подвергшихся различным внешним воздействиям (радиация, электролиз на воздухе и в вакууме, термохимическая обработка), показало, что возникновение таких дефектов обусловлено вхождением структурной примеси алюминия вместо кремния и необходимостью зарядовой компенсации*. Поскольку такая компенсация осуществляется как щелочными ионами, так и протонами, то можно утверждать, что одной из основных характеристик всех кристаллов кварца являются концентрация структурной примеси алюминия и относительные концентрации различных ионов-компенсаторов. Следует также отметить, что в кварцах с радиационной цитриновой окраской осуществляется компенсация Al-центров сложными дефектами, в состав которых входят как щелочной ион, так и протон.

Хотя единого мнения о природе водородсодержащих дефектов до сих пор нет, наиболее общепризнанна модель локальной компенсации Al-центра протоном, который располагается в структурном канале, образуя водородную связь с кислородом тетраэдра, где Al³⁺ изоморфно заместил Si⁴⁺. Предполагается, что такой OH-дефект в кварце (как в природных, так и в синтетических кристаллах) обуславливает алюмоводородные полосы поглощения

* Ряд полос в области 3200—3700 см⁻¹, связанных с наличием молекулярной воды, здесь не рассматривается [45].

3310, 3370, 3435 см⁻¹. Кроме этих основных полос, в различных типах кварца наблюдаются полосы алюмоводородно-щелочные, соответствующие колебаниям OH-групп, «возмущенных» ионами одновалентных металлов, расположенными в структурных пустотах: OH(Li⁺) — 3390, 3480, 3520 см⁻¹ (наиболее интенсивные полосы); OH(Na⁺) — 3400, 3440, 3585 см⁻¹ (наиболее интенсивные полосы). Высказывались также предположения о возможности компенсации ионами K⁺, Ag⁺, Cu⁺. Однако из-за недостоверности таких случаев мы их рассматривать не будем. Отметим, что присутствие заряженного иона естественно изменяет степень водородного связывания, что и приводит к сдвигу полос поглощения.

Радиационное воздействие (γ - и β -излучение, рентгеновские) дозы 10³—10⁴ Кл/кг приводит к уменьшению интенсивности алюмоводородно-щелочных полос (т. е. 3390, 3480, 3520 см⁻¹ в природном кварце, где основной ион-компенсатор Li⁺, а также 3400, 3440 и 3585 см⁻¹ в синтетическом кварце, где основной ион-компенсатор Na⁺) с одновременным возрастанием так называемых алюмоводородных полос (т. е. 3310, 3370, 3435 см⁻¹). Была показана полная симбатность этих процессов, так что имеет место своеобразная «перекачка» интенсивностей одной группы полос в другую. Этот процесс также симбатен образованию центров дымчатой окраски. Последующий нагрев при температурах 400—600 °C в течение 15—40 ч (в зависимости от типа кварца) восстанавливает первоначальные интенсивности полос, так что процесс «перекачки» является обратимым [28].

Аналогичное изменение интенсивностей этих групп полос происходит при электролизе на воздухе и при термохимической обработке с той разницей, что в первом случае наблюдаются вынос щелочных ионов и вхождение вместо них протонов, а во втором — вынос ионов железа и, возможно, таких ионов, как кальций и магний, и вхождение протонов. Именно сохранением щелочных ионов в объеме кристаллов и объясняется тот факт, что кристаллы, потерявшие способность к окрашиванию при γ -, β - или рентгеновском облучении после термохимической обработки, восстанавливают эту способность после реакторного облучения (дозы 5·10¹⁷ нейтрон/см² и более). Следует отметить, что электролиз в вакууме каких-либо изменений в ИК-спектры кварца не вносит.

Своеобразный спектр оптического поглощения (в области 3200—3700 см⁻¹) имеют кварцы с аметистовой окраской. Для них типично присутствие полос 3400, 3440 и 3585 см⁻¹, а также широкой диффузной полосы (наложенной на дискретный спектр) в области 3400 см⁻¹, которая обусловлена примесью неструктурной молекулярной воды. При отсутствии в аметистах Al-центров дымчатой окраски (в заметных концентрациях) никаких изменений в ИК-спектрах при радиационном воздействии (γ -, β - или рентгеновского облучения) не наблюдается. Необходимо обратить особое внимание на тот факт, что если при облучении возрастание полос 3310, 3370, 3435 см⁻¹ происходит в результате убывания интенсивностей другой группы полос, то при электролизе на воздухе

и термической обработке эти полосы появляются в концентрации, пропорциональной исходному содержанию алюмощелочных дефектов.

Выше отмечалось, что облучение при комнатных температурах приводит к своеобразной перестройке спектра. При этом увеличивается интенсивность полос 3320 и 3385 см^{-1} , приписываемых валентным колебаниям ОН-групп, принадлежащих тетраэдрам, в которых Si^{4+} замещается Al^{3+} . Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности ряда других полос, относящихся к валентным колебаниям ОН-групп «алюминиевых» тетраэдров с расположенными вблизи междоузельными ионами-компенсаторами. Для природных кристаллов (с Li^+ в качестве компенсаторов) это полосы — 3490 и 3530 см^{-1} , а для синтетического кварца (с Na^+ -компенсатором) — 3590 см^{-1} . Причиной отмеченной перестройки спектров является, по нашему мнению, миграция щелочных ионов-компенсаторов к электронзахватывающим центрам, т. е. процесс радиационно-стимулированной диффузии.

В литературе высказываются утверждения, что такая перестройка связана с «перескоком» протона на место щелочного иона. В действительности такой процесс представляется маловероятным, поскольку в конденсированных фазах время жизни возбужденных состояний ионов составляет примерно 10^{-10} с, тогда как процессы диссоциации молекулярных ионов протекают существенно медленнее. Кроме того, известно, что энергия ОН-связи составляет около $4,5\text{ эВ}$, а это означает, что при дозах γ -облучения $\approx 3 \cdot 10^2\text{ Кл/кг}$ количество смещенных атомов будет менее 10^{12} см^{-3} . Между тем по данным измерений ИК-спектров количество ОН-связей, у которых изменилась степень водородного связывания (о чем свидетельствует изменение частоты колебаний), на 3—4 порядка больше.

Для того, чтобы убедиться в правильности предположения о радиационно-стимулированной диффузии, были сняты ИК-спектры в указанной области для образцов природного и синтетического (в том числе с примесью германия) кварца, облученного при 78 К . Оказалось, что как в кристаллах, не содержащих примесь германия (а следовательно, практически не окрашивающихся), так и в кристаллах с примесью германия (т. е. окрашивающихся), облучение при 78 К никакой перестройки не вызывает. В тех же самых образцах с примесью германия ЭПР-измерения позволяют проследить диффузию щелочных ионов. Процесс перестройки в ИК-области начинается и идет симбатно с процессом образования германийщелочных центров. Ясно, что именно миграция щелочных ионов и является причиной изменений в ИК-спектре ОН-колебаний. Несложный расчет показывает, что величина потенциального барьера, который преодолевает щелочной ион в процессе диффузии, составляет $\approx 0,05\text{ эВ}$, а скорость диффузии приблизительно отвечает одному перескоку в секунду между квазиравновесными положениями в решетке. Отметим, что в аметистах, где диффузия щелочных ионов практически отсутст-

вует, процесс перестройки в указанной области ИК-спектра также не имеет места.

В последние годы был получен ряд новых данных об особенностях ИК-спектров ОН-дефектов в синтетическом кварце. Все кристаллы, выращенные в щелочных (Na_2CO_3) системах, имеют сходные ИК-спектры независимо от пирамиды нарастания (исключая диффузную полосу 3400 см^{-1} с интенсивностью, пропорциональной содержанию неструктурной примеси). При этом коэффициенты захвата такой примеси для различных пирамид роста существенно отличны. Основными полосами в синтетическом кварце являются, как уже отмечалось выше, полосы 3400 , 3440 , 3585 см^{-1} . Облучение (γ -, β -облучения, рентгеновские) приводит к вышеописанному эффекту «перекачки», однако, хотя ИК-спектры разных пирамид и близки, скорость такого процесса и в особенности скорость отжига спектров в исходное состояние зависит от пирамиды роста. Наибольшую длительность при заданных температурах отжига имеет процесс отжига в образцах пирамиды $\langle +x \rangle$ по сравнению с образцами из пирамиды роста $\langle c \rangle$. В кристаллах кварца, выращенных на затравках ромбоэдрического среза, спектр Al-ОН-дефектов отсутствует. Следует отметить, что в образцах синтетического кварца с большой концентрацией неструктурной примеси диффузия щелочных ионов фактически отсутствует и ИК-спектр не изменяется при облучении. Электролиз таких образцов также малоэффективен.

Все приведенные данные налагают определенные ограничения на общепринятую модель локализации протона-компенсатора непосредственно вблизи Al-центра. В этом случае трудно объяснить, почему электролиз на воздухе, термохимическая обработка и радиационные воздействия приводят к идентичным ИК-спектрам, несмотря на то, что исходные центры различны.

Объяснить имеющиеся данные можно исходя из предположения о преимущественно нелокальном характере компенсации ионами водорода (протонами) Al-центров и о преобладающей роли стабильности и строения электронзахватывающих центров как при рассмотрении устойчивости дымчатой окраски, так и при ее отсутствии в некоторых случаях.

Возникает вопрос, какова природа электронзахватывающего центра? Например, для кварца могут быть (как это следует из данных ЭПР) вакансии кислорода-кремния, в состав которых входят двухвалентные ионы-компенсаторы (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}). До сих пор предполагалось, что в кварце основным электронзахватывающим центром являются кислородные вакансии. Однако в этом случае трудно объяснить диффузию щелочных ионов к таким центрам, захватившим электрон, поскольку у дефекта (если говорить о данной локальной области) не хватает еще одного отрицательного заряда для полной компенсации. Аналогично обстоит дело с дивакансией кислорода. Наиболее вероятно предположение, что основным электронзахватывающим центром в кварце являются дефекты типа дивакансий кислород-кремний, в состав

которых также входят (для зарядовой компенсации) ионы железа (F^{2+}) и другие двухвалентные ионы (Mg^{2+} , Ca^{2+}), всегда присутствующие в тех или иных количествах во всех кристаллах кварца. При этом следует отметить, что должны существовать и вакансии кислород-кремний без дополнительных двухвалентных ионов, а также аналогичные дефекты, содержащие водород и щелочной ион (как это было показано ЭПР-измерениями). Большая часть таких электронзахватывающих центров приурочена к структурно разупорядоченным участкам кристалла и, как уже отмечалось, не дает вклада в спектры ЭПР.

При такой модели центров захват электрона изменяет «нейтральный» зарядовый баланс в области расположения центра так, что подошедший щелочной ион вновь восстанавливает эту «нейтральность». При термохимической обработке, которая не приводит к выносу щелочных ионов, а сопровождается выносом железа и других двухвалентных ионов, происходит преобразование таких центров в дефекты, в которых двухвалентный ион замещается одновалентным. Образующиеся центры теряют способность окрашиваться. Реакторное облучение, образующее различные электронзахватывающие центры других типов, восстанавливает эту способность к окрашиванию.

Можно предполагать, что электролиз в вакууме сводится к перзахвату электронов с Al-центров на наиболее глубокие уровни электронзахватывающих центров с последующей диффузией щелочных ионов к этим центрам. При этом, по-видимому, имеет место частичный вынос двухвалентных ионов и, в меньшей степени, щелочных ионов. Происходит видоизменение электронзахватывающих центров, однако сохранение щелочных ионов в объеме образца приводит к восстановлению способности терять окраску при отжиге и вновь окрашиваться у таких кристаллов после реакторного облучения (дозы 10^{17} нейтрон/см² и более).

При электролизе на воздухе вынос щелочных ионов приводит к тому, что электронзахватывающие центры, не изменившие структуры, приобретают способность захватывать электрон, но отсутствие щелочных ионов не дает возможность восстанавливать зарядовую нейтральность, и такие центры будут нестабильными. Это ведет к тому, что образцы после электролиза на воздухе не обладают способностью окрашиваться при комнатной температуре, а только при облучении при температурах жидкого азота, когда понижение температуры, как известно, стабилизирует центры захвата.

Что касается аметистов, то для них характерны внутрицентровые переходы без какой-либо диффузии щелочных ионов, следовательно, без какого-либо изменения по частоте положений полос поглощения (что соответствует отсутствию изменения степени водородного связывания для ОН-групп в аметисте).

Глава 4

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА (ДИСЛОКАЦИИ, ДВОЙНИКИ, ВКЛЮЧЕНИЯ)

Структура и некоторые физические характеристики α -кварца

Низкотемпературный α -кварц относится к тригонально-трапецеэдрическому классу симметрии 32 (D_3) и кристаллизуется с равной вероятностью в виде двух энантиоморфных разновидностей — правой и левой. Структура α -кварца впервые была определена в 1925 г. У. Бреггом и Дж. Гиббсом [3] и с тех пор многократно подтверждалась и уточнялась. Структура описывается в двух федоровских группах $p3_121$ и $p3_221$ и характеризуется следующими данными. Гексагональная элементарная ячейка при температуре 25°C имеет параметры $a=0,49039$ нм, $c=0,53943$ нм, $c/a=1,1000$ и содержит 3 молекулы SiO_2 . Атомы кремния расположены в однопараметрическом положении ($u=0,470$), а атомы кислорода — в общем положении ($x=0,4145$, $y=0,2662$ и $z=0,1189$).

На рис. 14 представлены проекции структуры кварца на плоскость (0001) и (1120). Структура представляет собой трехмерный каркас из кремнекислородных тетраэдров. Тетраэдры расположены на трех уровнях вдоль оси z и «нанизаны» атомами кремния на систему пересекающихся осей L_2 таким образом, что образуют спирали — правые в группе $p3_121$ и левые в группе $p3_221$ *.

Прецизионные исследования при различных температурах показали, что тетраэдр, хотя и близок к идеальному, но все же несколько отличается от такового. Две связи Si—O, обращенные к более «круто» наклоненному (в проекции на плоскость (0001) более короткому) ребру O—O, оказались несколько короче ($\sim 0,1597$ нм), чем связи, обращенные к противоположному более пологому ребру ($0,1617$ нм). Указанная неправильность тетраэдра весьма интересна с точки зрения возможного объяснения некоторых особенностей роста кристаллов кварца, распределения зарядов при пьезоэффекте и также при изучении парамагнитных характеристик кварца, о чем более подробно сказано ниже. Углы O—Si—O также близки к идеальному тетраэдрическому и составляют $O_1Si_1O_2 = 110,39^\circ$. Угол Si—O—Si при комнатной температуре равен $143,9^\circ$.

Прежде чем приступить к более детальному анализу взаимосвязи структуры и физических характеристик кварца, остановимся на некоторых неоднозначностях его морфологической и структурной установок, с которыми связаны многочисленные недоразумения в истории исследования этого минерала.

Как уже отмечалось, кварц образует две энантиоморфные модификации. В связи с этим возникает проблема «абсолютной

* Чтобы исключить недоразумения, отметим, что правой мы называем спираль, вдоль которой, следуя сверху вниз, как по винтовой лестнице, надо все время поворачивать по часовой стрелке, т. е. направо.

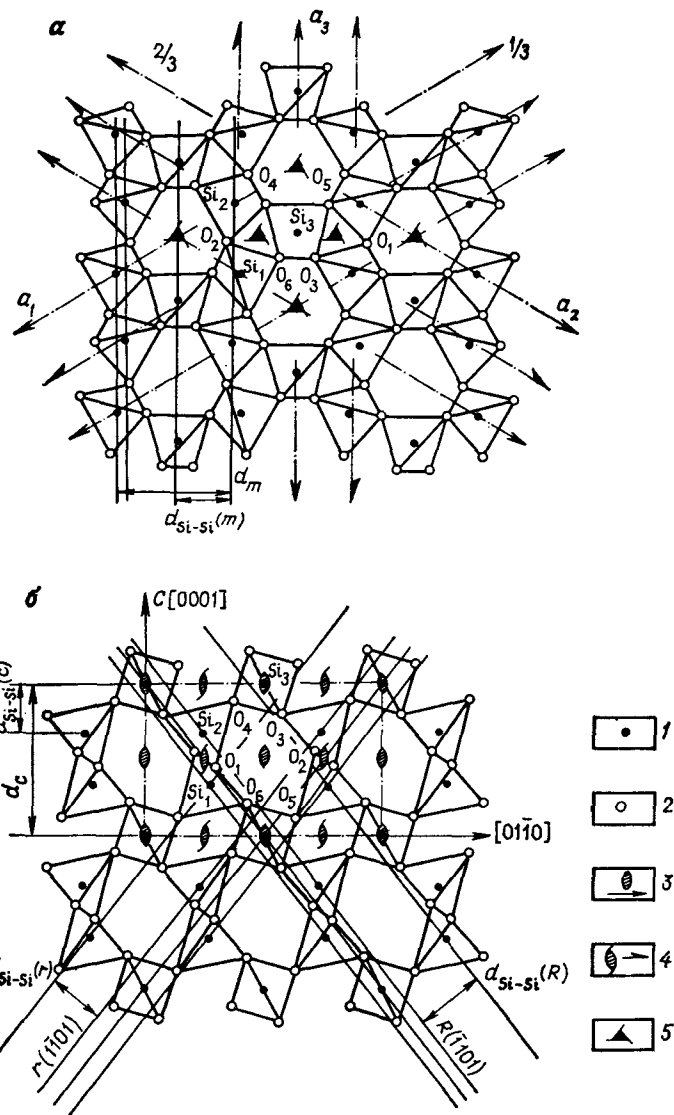


Рис. 14. Проекция структуры кварца на плоскость (0001) (а) и (1120) (б):

1—2 — атомы Si (1) и O (2); 3 — ось второго порядка; 4—5 — винтовые оси второго (4) и третьего порядков (5), координаты атомов: Si₁ — 0,53; 0; 0; Si₂ — 0; 0,53; 0,67; Si₃ — 0,47; 0,47; 0,33; O₁ — 0,59; 0,73; 0,12; O₂ — 0,27; 0,86; 0,79; O₃ — 0,14; 0,41; 0,45; O₄ — 0,86; 0,27; 0,88; O₅ — 0,41; 0,14; 0,21; O₆ — 0,73; 0,59; 0,55

конфигурации», т. е. установления корреляции между структурными спиралями (принадлежность кристалла к одной из групп: $p3_121$ или $p3_221$) и морфологическим проявлением энантиоморфизма. В 1956 г. А. де Врисом [8] методом аномального рассеяния рентгеновских лучей установлено, что морфологически левый кристалл кварца (т. е. кристалл, у которого трапецоэдр расположен слева под гранью R) имеет структуру с правыми спиралями (т. е. относится к группе $p3_121$). Соответственно морфологически правые кристаллы имеют левые структурные спирали. Еще две неоднозначности связаны с тем, что в структуре кварца сочетаются тригональная группа симметрии (D_3) и гексагональная решетка. Это приводит к неоднозначности выбора положительных направлений осей x (а), совпадающих с полярными осями L_2 , и основного ромбоэдра среди двух ромбоэдров с одинаковыми межплоскостными расстояниями.

Задолго до появления рентгеноструктурного анализа и расшифровки структуры кварца при кристаллографических описаниях кристаллов этого минерала были приняты следующие соглашения. Один из основных ромбоэдров, а именно тот, который был сильнее развит на кристаллах, назван большим (или положительным) и ему приписан символ $\{10\bar{1}1\} - R$ (с соответствующей перестановкой индексов по ромбоэдрическому закону). Соответственно другой ромбоэдр назван малым (отрицательным) — $\{011\bar{1}\} - r$. Для описания и кристаллографических расчетов кристаллов кварца применялись две системы координат: морфологически правые кристаллы описывались в правой, а левые — в левой системе координат. Положительные концы полярных осей x (x_2) выбирались в направлении на то ребро гексагональной призмы, которое не притуплялось гемиедрическими гранями дипирамиды (и тригонального трапецоэдра). Отрицательные концы осей x в этом случае переходили через противоположные ребра гексагональной призмы, притуплявшиеся гемиедрическими гранями. При такой установке кристалла кварца грани большого и малого ромбоэдров получали указанные выше символы.

После того, как была определена структура кварца, появилась необходимость согласования морфологической и структурной установок. В результате всестороннего анализа структурных данных в последнее время была предложена следующая корреляция между структурными и морфологическими данными. Морфологические левые (правые)* кристаллы кварца кристаллизуются в пространственной группе $p3_121$ ($p3_221$). Структурные спирали в таких кристаллах закручены по правому (левому) винту. Эти кристаллы вращают плоскость поляризации света вдоль оси z в соответствии с направлением вращения структурных спиралей, т. е. также по часовой стрелке (против часовой стрелки), если

* Здесь и далее в скобках проставлены определения, необходимые для приложения этого правила к другой энантиоморфной разновидности.

смотреть вдоль луча от источника света, как это и принято по новому определению правой и левой поляризации. Во всех старых работах такие кристаллы относили к левовращающим (правовращающим), поскольку вращение плоскости поляризации рассматривалось в направлении на источник света. Описание кристаллического многогранника кварца и его структуры следует проводить в левой (правой) системе координат. Положительные направления осей x при этом проходят через ребра гексагональной призмы, не притупленные гемиедрическими гранями. В кристаллах синтетического кварца этим направлениям соответствуют поверхности положительной тригональной призмы ($+x$). В структуре кварца эти направления выходят из более «длинных» (менее круто наклоненных к плоскости (0001) ребер тетраэдра). При таком выборе направления осей большой ромбоэдр, как это уже отмечалось, приобретает символ $\{10\bar{1}\}$, а малый — $\{01\bar{1}\}$. Необходимо отметить, что при растяжении образцов кварца вдоль осей x на поверхностях, соответствующих выходу таким образом выбранных положительных концов координатных осей будет возникать отрицательный электрический заряд.

Трехмерная периодичность любого кристалла позволяет рассматривать его структуру в трех аспектах: 1) совокупность элементарных ячеек; 2) совокупность структурных рядов; 3) совокупность структурных слоев. Конечно, в двух последних случаях структурный ряд или структурный слой является периодическим образованием (в случае ряда одномерно периодическими, а в случае слоя — двумерно) и поэтому несет в себе избыточную информацию. Однако, если нас интересует влияние структуры на макроскопические характеристики кристалла, то рассмотреть весьма полезно в том отношении, что оно дает возможность понять некоторые связи, плохо различимые при анализе геометрии лишь одной элементарной ячейки. Здесь уместна аналогия из области структурной микроструктурологии. Известно, что примитивная ячейка или, вернее, ее независимая часть, хотя в ней и заключена вся информация о структуре кристалла, во многих случаях не позволяет составить представление его истинной симметрии; для этого нужно рассмотреть ячейку Браве. Точно так же анализ геометрии структурных рядов и слоев способствует наглядному анализу трансляционной симметрии кристалла.

При геометрическом анализе структурных рядов и слоев следует, конечно, ограничиваться рядами и слоями, соответствующими наиболее рациональным узловым прямым и сеткам решетки. Только в этом случае можно надеяться, что в рассматриваемый ряд или слой целиком войдут структурные элементы данного соединения. В случае кварца таким элементом является кремнекислородный тетраэдр. Поскольку размер тетраэдра составляет 0,26 нм, анализ структурных слоев с меньшими межплоскостными расстояниями, очевидно, не имеет смысла: такие слои будут состоять из «кусков» тетраэдров и, следовательно, не будут составлять единый структурный мотив.

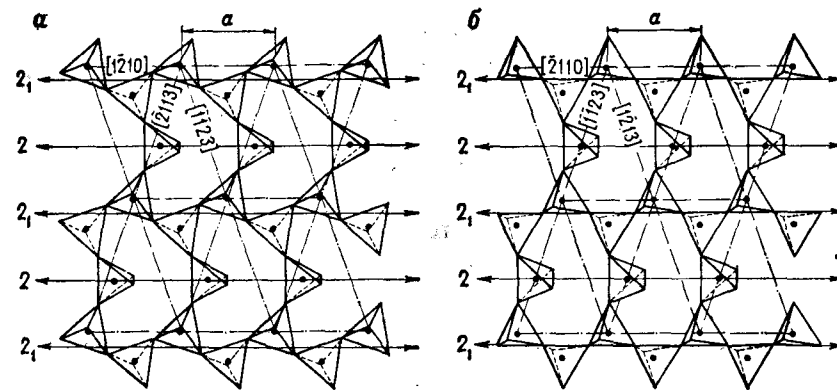


Рис. 15. Фронтальные проекции структурных слоев большого ромбоэдра R (а) и малого r (б)

Структурные слои. Наиболее важные структурные слои кварца расположены в двух зонах, оси которых параллельны основным векторам решетки a_0 и c_0 . В зоне $[1120]$ a_0 расположены четыре важных структурных слоя: пинакOID $\{0001\}$ — c , гексагональная призма $\{10\bar{1}0\}m$, большой (положительный) ромбоэдр $\{10\bar{1}\}R$ и малый (отрицательный) ромбоэдр $\{01\bar{1}\}r$.

Слой пинакоида состоит из трех тетраэдрических подслоев. Винтовые оси третьего порядка, перпендикулярные к этому слою, максимально «дезинтегрируют» три атома кремния и шесть атомов кислорода, размещая их на трех равноотстоящих уровнях так, что фактически здесь невозможно выделить структурный слой. Начало и конец слоя можно приурочить к любому из трех равноотстоящих уровней (см. рис. 14, б).

Структурный слой гексагональной призмы включает два подслоя: один (более плотный) состоит из полярных цепочек тетраэдров, соединенных винтовыми осями второго порядка, другой — из одиночных тетраэдров, «нанизанных» на оси второго порядка, параллельные рассматриваемому слою. Эти одиночные тетраэдры отстоят друг от друга на вектор a_0 , так что между ними образуется значительное пустое пространство (см. рис. 14, а).

Различие и сходство структурных слоев большого и малого ромбоэдров (рис. 15) проще всего понять, рассмотрев «генетическую» связь между структурами α - и β -кварца. Структура высокотемпературного β -кварца в топологическом отношении полностью совпадает со структурой α -кварца, но имеет более высокую симметрию (группы 6_222 и 6_422). В β -кварце кремнекислородный тетраэдр расположен в высокосимметричной позиции на пересечении трех осей второго порядка: $2x$, $2y$ и $2z$. Превращение β -кварца в α -кварц происходит путем диссимметризации структуры, которая сводится к коллективному повороту тетраэдров вокруг осей $2x$ на одинаковый угол и одновременному небольшому

смещению тетраэдров вдоль этих осей. При такой дисимметризации происходит исчезновение осей $2y$ и $2z$, а оси b_2 и b_4 переходят соответственно в 3_1 и 3_2 . Пространственные группы rb_222 и rb_422 переходят в rp_122 и rp_222 . В гексагональном β -кварце вместо двух основных ромбоэдров α -кварца имеется одна простая форма — гексагональная дипирамида. При указанной дисимметризации она распадается на два основных ромбоэдра α -кварца, которые ниже точки $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода становятся кристаллографически неэквивалентными (одинаковое межплоскостное расстояние этих ромбоэдров — следствие гексагональной решетки). При повороте тетраэдра атомы кремния в одном из ромбоэдрических слоев, а именно в R -слое, сближаются, и он становится более «плотным», чем его предшественник в β -кварце — структурный слой дипирамиды. В другом ромбоэдре, наоборот, происходит расхождение кремниевых атомных сеток, и слой становится менее плотным (см. рис. 14, б). Этому ромбоэдру морфологически соответствует малый ромбоэдр r . Для подтверждения этого была проведена рентгеновская идентификация ромбоэдрических структурных конфигураций морфологическим R - и r -граням. Расчеты показали, что более плотной конфигурации соответствует больший структурный фактор. Затем методом рентгеновской топографии на крупном дофинеиском двойнике установлено, что интенсивность отражения от морфологически идентифицированного большого ромбоэдра больше, чем от малого. Таким образом, было еще раз показано, что конфигурация с более плотным расположением атомов кремния соответствует плоскости R , а с менее плотным — плоскости r . Следует отметить, что указанное различие хорошо подтверждается и лучшей спайностью вдоль плоскостей (большее расстояние между наиболее далеко отстоящими «кремниевыми» сетками) и большей скоростью роста малого ромбоэдра (на рис. 14, б хорошо видно, что слой r имеет гораздо большую атомную «шероховатость», чем слой R).

В зоне $[0001]$, параллельной оси z , расположены два важных структурных слоя: в этой зоне пересекаются три слоя гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$, которые мы уже рассматривали, и три слоя тригональной призмы $+x$ ($-x$). Слой тригональной призмы в проекции на плоскость z имеет волнистую конфигурацию и состоит из «торцевых» и «наклоненных» тетраэдров (см. рис. 14, а).

Структурные ряды. Наиболее важные структурные ряды проще всего рассматривать как пересечения наиболее важных структурных слоев. При этом одновременно на пересечении «пустых» промежутков в структурных слоях образуются наиболее широкие структурные каналы.

Структурные ряды (каналы) $[0001]$. При пересечении трех плоскостей $\{10\bar{1}0\}$ образуются однозаходные тригональные спирали с периодом c_0 , между которыми на скрещивании пустых промежутков между тетраэдрами из второго подслоя m формируются известные широкие структурные каналы, с которыми связана по-

вышенная ионная проводимость кварца вдоль оси z . Эти каналы оконтурены двухзаходными спиралями с периодом $2c_0$. Указанные спирали имеют противоположное направление вращения по сравнению с упомянутыми выше однозаходными тригональными спиралями.

Структурные каналы $[11\bar{2}0]$. На пересечении структурных R - и r -слоев, параллельных одной и той же оси x , образуются два типа структурных каналов: малые четырехугольные и большие шестиугольные (см. рис. 14, б). Атомы кислорода, оконтуривающие малые каналы, образуют в кварце отчетливо выраженную однозаходную спиральную конфигурацию с шагом, равным a_0 , и с противоположным знаком вращения по сравнению с однозаходными спиралями вдоль оси z в этой же структуре. Вдоль широких шестиугольных каналов можно выделить двухзаходные спирали с шагом $2a_0$.

Структурные ряды (каналы), образующиеся на пересечении ромбоэдрических слоев. На пересечении структурных слоев основных ромбоэдров формируются важные структурные ряды и каналы. Особенно интересны ряды и каналы, образующиеся на пересечении двух смежных слоев большого ромбоэдра. В этом случае образуются тройки тетраэдров, почти предельно вытянутых в направлении ребра R/R . Поскольку в R -слоях все три тетраэдра стянуты к одной плоскости и между этими плоскостями имеется большой «пустой» промежуток, при пересечении таких слоев образуются достаточно широкие структурные каналы почти квадратного сечения (двугранный угол между смежными R -плоскостями составляет $\approx 94^\circ$, а сам ромбоэдр близок к кубу) (рис. 16). R/R -каналы (ряды) образуют три системы (соответственно трем ребрам ромбоэдра, сходящимся у тройной оси), наклоненные к оси z под углами $\approx 57,5^\circ$. Аналогичные ряды и каналы образуются и на пересечении смежных r -слоев. Однако в этом случае вследствие особенностей строения r -слоя (тетраэдры больше, чем в R -слое, рассредоточены в межплоскостном промежутке, и поэтому там меньше «пустого» пространства) тройки тетраэдров гораздо сильнее «свернуты», а r/r -каналы имеют гораздо меньший диаметр. Достаточно широкие каналы образуются также на пересечении R/r -слоев (угол пересечения $\sim 47^\circ$). В структуре имеется шесть систем R/r -каналов, наклоненных к оси z под углом $\sim 42,3^\circ$.

Структура кварца и направление спайности. В простейшем случае, когда кристалл можно представить как одну решетку, способность его раскалываться по различным кристаллографиче-

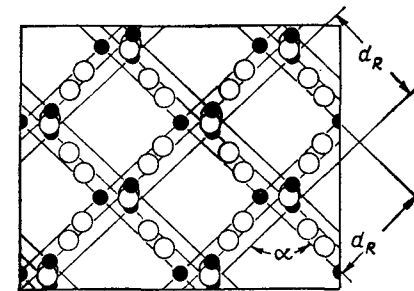


Рис. 16. Проекция структуры кварца вдоль направления $[0111]$. d_R — межплоскостные расстояния

Таблица 10

Основные кристаллографические данные

Кристаллографическая плоскость-символ, буквенное обозначение	Межплоскостное расстояние, нм	$d_{\text{Si-Si}}$, нм	n	$d_{\text{Si-Si}}/n$, нм	Вероятность спайности, по О.Бравэ	Вероятность спайности
Большой ромбоэдр (1011) <i>R</i>	0,334	0,2463	2	0,12315	3	1
Малый ромбоэдр (0111) <i>r</i>	0,334	0,1995	2	0,09975	3	2
Пинакоид (0001) <i>c</i>	0,5405	0,1801	2	0,09005	1	3
Гексагональная призма (1010) <i>m</i>	0,425	0,1978	3	0,06593	2	4
Тригональная призма (1120) ($-x$)	0,2456	0,1486	4	0,03715	4	5

ским плоскостям должна быть пропорциональна значению межплоскостных расстояний d_{hkl} : чем дальше отстоят плоскости друг от друга, тем слабее связь между ними и тем легче вдоль этих направлений должен раскалываться кристалл при механических воздействиях. В более сложных кристаллах, как известно, структура состоит из нескольких (часто разносортных) решеток, вставленных одна в другую. Структура кварца с этой точки зрения составлена из трех «кремниевых» и шести «кислородных» решеток. В этом случае при отыскании качественной зависимости направления спайности от структуры разумно рассматривать наиболее далеко отстоящие друг от друга атомные сетки кремния $d_{\text{Si-Si}}$, а также число (n_0) связывающих «кислородных» сеток, расположенных между этими максимально удаленными «кремниевыми» сетками. В первом приближении вероятность спайности будет при этом пропорциональна значению $d_{\text{Si-Si}}/n_0$ (табл. 10; см. рис. 14).

Из табл. 10 видно, что эти величины дают последовательность возможной спайности для различных плоскостей, хорошо согласующуюся с тем, что наблюдается в действительности.

Структура и оптическая активность. Известно, что кристаллы кварца вследствие спирального строения являются оптически активными. Как уже отмечалось, вращение плоскости поляризации вдоль оси z находится в соответствии с направлением закручивания структурных спиралей из атомов кислорода или кремния, проходящих вокруг винтовых осей третьего порядка. Известно также, что один и тот же кристалл кварца обладает способностью вращать плоскость поляризации света в разных направлениях (это так называемая антисимметрия тензора гирации). Так, кристалл, вращающий плоскость поляризации света вдоль оси z по правой спирали, в перпендикулярном направлении вращает плоскость поляризации по левому винту, а в промежуточном направлении становится вообще оптически неактивным. Однако до сих пор не обращали внимания на то, что этот эффект в кварце имеет простое объяснение с точки зрения структурных позиций. Дей-

ствительно, как это уже отмечалось, в кислородном мотиве структуры кварца, наряду с уже упоминавшимися спиралями вдоль оси z , можно выделить спиральные образования противоположного направления вращения, ориентированные вдоль осей x , хотя вдоль этих направлений проходят винтовые оси второго порядка, которые сами по себе не порождают спиральных образований, но расположение атомов в указанных направлениях имеет четко выраженный спиральный характер (такие конфигурации можно назвать квазиспиралями). Таким образом, можно сделать вывод, что плоскость поляризации света при его прохождении через кристалл в разных направлениях вращается в соответствии с особенностями спирального строения его структуры в соответствующих направлениях.

Проанализировав геометрические особенности структуры кварца, можно дать качественное объяснение многим физическим характеристикам этого минерала. Так, например, анализ тонких особенностей строения *R*-слоя позволяет предложить модель бразильских двойников. Особенности дисимметризации структуры при переходе от β -кварца к α -кварцу позволяют объяснить механизм формирования дофинейских двойников.

Исследование дислокационной структуры и морфологических особенностей методом рентгеновской топографии

В настоящем разделе рассмотрены корреляция между рельефом поверхности пинакоида и дислокационным строением кристалла, основные источники ростовых дислокаций в пирамидах $\langle c \rangle$ и некоторые особенности реальной структуры кристаллов синтетического кварца.

Кристаллы оптического кварца, как известно, выращиваются в виде односторонних блоков, т. е. наращивание производится по одну сторону от затравочной пластины. Другая сторона затравки обычно закрывается металлическим экраном, и рост в этом направлении не происходит. В практике выращивания используют затравочные пластины z - и x -срезов (для x -среза наращивание производится в положительном направлении оси x). Съемка преимущественно образцов из z -блоков оптического кварца производилась на камерах КРС с использованием монохроматического и лучения трубки БСВ-7 с Мо-анодом.

Основные типы рельефа поверхности пинакоида. Проведенными исследованиями установлено, что одними из основных и наиболее трудно выявляемых дефектов, ухудшающих однородность пирамид $\langle c \rangle$ кристаллов синтетического кварца, являются ростовые дислокации. Выявление других дефектов, влияющих на оптическую однородность пирамид $\langle c \rangle$, не составляет особых трудностей. «Паразитные» пирамиды поверхностей вырождения акцессорного рельефа легко локализуются по морфологическим признакам. Зонарные неоднородности хорошо выявляются на облученных (или подвергнутых отжигу) контрольных срезах, а ме-

ханические и газожидкие включения — непосредственным просмотром кристаллов или приготовленных из них контрольных блоков (в случае необходимости — с применением иммерсионных жидкостей).

Дислокации создают локальные напряжения в кристаллической решетке. Кроме того, на них обычно скапливаются примеси (в случае кварца подтверждением этого служит обнаруженное ранее явление декорирования дислокаций частицами неструктурной примеси при высокотемпературном отжиге кристаллов). Поэтому высокая плотность дислокаций в отдельных участках кристалла приводит к заметному ухудшению оптической однородности и появлению специфических дефектов — свилей.

Поскольку дислокации, особенно винтовые, тесным образом связаны с процессом роста кристаллов, интересно было изучить, не отражается ли дислокационное строение пирамиды $\langle c \rangle$ в морфологических особенностях рельефа поверхности роста пинакоида и, если подобное соответствие имеется, то нельзя ли использовать его в качестве критерия оценки распределения (а возможно, и плотности) дислокаций в кристалле. Оказалось, что для поверхности базиса в условиях нормального однородного роста характерно образование двух морфологически различных типов рельефа.

Методом рентгеновской топографии мы выявили, что рельеф типа «булыжной мостовой» в чистом виде характерен для практически бездислокационных z -кристаллов, в то время как кристаллы, поверхность пинакоида которых покрыта аксессуориями роста с активными вершинами, обязательно содержат ростовые дислокации и часто в значительных количествах. Кроме того, установили, что большинство дислокаций в кристаллах со вторым типом рельефа локализовано в ложбинах между аксессуориями роста и что в вершине каждой активной аксессуории обязательно выходит одна ростовая дислокация с винтовой компонентой вектора Бюргерса. Наличие ростовых дислокаций в вершинах и между аксессуориями роста однозначно подтверждается результатами избирательного травления кристаллов кварца. Это дает основание предполагать, что конусовидные аксессуории роста на поверхности базиса являются классическими дислокационными холмиками роста, нарастающими по известному механизму Франка.

Таким образом, естественным, присущим кварцу с его кристаллической структурой механизмом отложения вещества на поверхности базиса является нормальный механизм роста. Причина, по которой на базисе имеет место нормальное отложение вещества, равно, как и причина, по которой на гранях гексагональной призмы кристаллизация происходит только по тангенциальному механизму, заключается, очевидно, в молекулярной природе отложения кремнезема.

Если же в кристалле имеются ростовые дислокации, то на фоне ячеистой поверхности начинают образовываться активные дислокационные холмики роста, которые при условии достаточно боль-

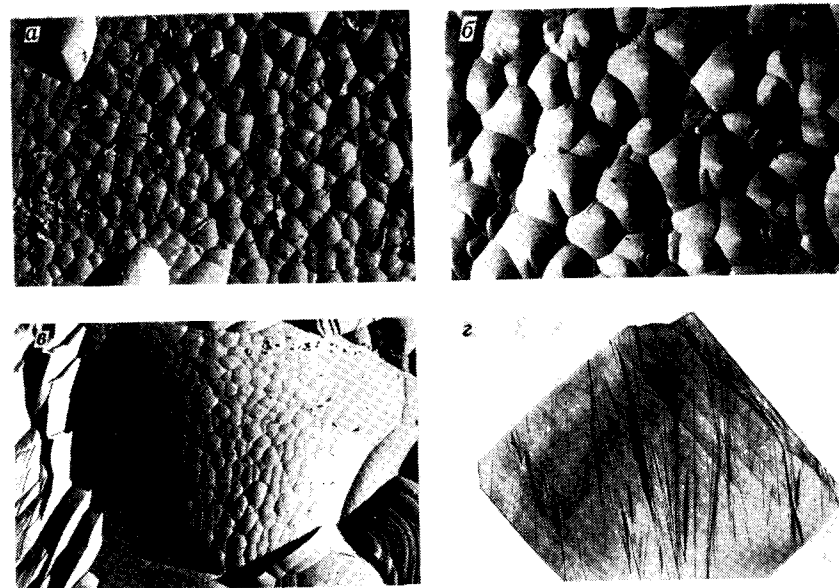


Рис. 17. Рельефы пинакоида:

а — типа «булыжная мостовая», б — с активными аксессуориями роста, в — промежуточного типа; з — рентгеновская топограмма образца, изображенного на рис. 17, б. Рефлексы 1011. Ув. 1,5

шой плотности дислокаций и соответствующей их локализации постепенно покрывают всю поверхность пинакоида, полностью вытесняя ячеистый рельеф. Установлено, что для поверхности пинакоида дислокационный механизм не дает существенного выигрыша в скорости отложения вещества по сравнению с нормальным, хотя некоторое увеличение скорости ($\approx 10-15\%$), несомненно, имеет место.

Все сказанное выше о соответствии между характером рельефа поверхности пинакоида и дислокационным строением пирамид роста, казалось бы, позволяет предложить надежный морфологический критерий оценки однородности этих кристаллов. В действительности, однако, все обстоит значительно сложнее. По мере отработки технологии выращивания кристаллов оптического кварца было установлено, что трудно избежать образования ростовых дислокаций в кристалле в процессе роста. Образование рельефа типа «булыжная мостовая» в «чистом виде» является лишь предельным случаем. Более характерно — формирование различных комбинированных типов рельефа.

Анализ особенностей морфологии базисных рельефов роста и дислокационного строения пирамид $\langle c \rangle$ для указанных участков позволяет выделить четыре основных типа рельефа на поверхности пинакоида: 1) рельеф типа «булыжная мостовая» (рис. 17, а). Соответствующие пирамиды роста, как правило, полностью

бездислокационные; 2) рельеф, составленный активными аксессуарами роста (см. рис. 17, б). Все аксессуары примерно одного размера и, очевидно, относятся к одной и той же генерации (относительно одного и того же времени зарождения). Для таких кристаллов характерна некоторая средняя плотность ростовых дислокаций (порядка 10^2 см^{-2}). Подавляющее большинство ростовых дислокаций приурочено к граничным участкам между аксессуарами роста (см. рис. 17, б). К вершине каждой аксессуара обязательно приурочена дислокация с винтовой компонентой вектора Бюргерса. Такой тип рельефа характерен для большинства кристаллов синтетического кварца, поставляемого промышленностью в качестве пьезокварца; 3) рельеф промежуточного типа (между типами 1 и 2). Основная часть поверхности представлена рельефом типа «булыжная мостовая», на фоне которого располагаются (отдельно или группами) активные аксессуары роста, обычно близкие по размеру. Расположение активных аксессуаров может быть самым разнообразным. Плотность ростовых дислокаций в таких кристаллах — промежуточная (между типами 1 и 2). Распределение дислокаций по объему кристалла резко неравномерное: в основном они приурочены к участкам, покрытым активными аксессуарами, и локализованы преимущественно по границам между активными аксессуарами, а также между активными аксессуарами и поверхностью типа «булыжная мостовая» (см. рис. 17, г); 4) для кристаллов, полученных в длительных циклах выращивания, можно выделить еще один тип рельефа, по своей морфологии близкий к предыдущему. Для этого типа также характерно сочетание активных аксессуаров и поверхностей типа «булыжная мостовая». Однако, если в третьем случае поверхность типа «булыжная мостовая» выступает в качестве «однородного фона», на котором располагаются активные аксессуары, то в четвертом — ячеистый рельеф формирует достаточно крупные (до 40 мкм) куполовидные обособления (см. рис. 17, в). При этом активные аксессуары часто имеют сглаженные, а не точечные вершины. Плотность ростовых дислокаций для таких кристаллов относительно невелика, примерно того же порядка, что и для кристаллов с третьим типом рельефа. Большинство дислокаций также приурочено к граничным участкам и к активным аксессуарам роста. Однако небольшое количество дислокаций (10 см^{-2}) выходит и на куполовидных обособлениях с ячеистым рельефом.

Иногда в результате отклонений от технологических параметров синтеза в кристаллах наблюдается массовое зарождение дислокаций (рис. 18, а). Такие кристаллы обычно резко неоднородны, что легко устанавливается как теневым методом, так и путем просмотра полированных z -срезов в скрещенных поляроидах. Для таких кристаллов характерен особый тип рельефа, составленный из множества активных аксессуаров роста, резко различающихся по размеру: на склонах относительно крупных аксессуаров расположено множество мелких аксессуаров и промежуточного размера (см. рис. 18, в).

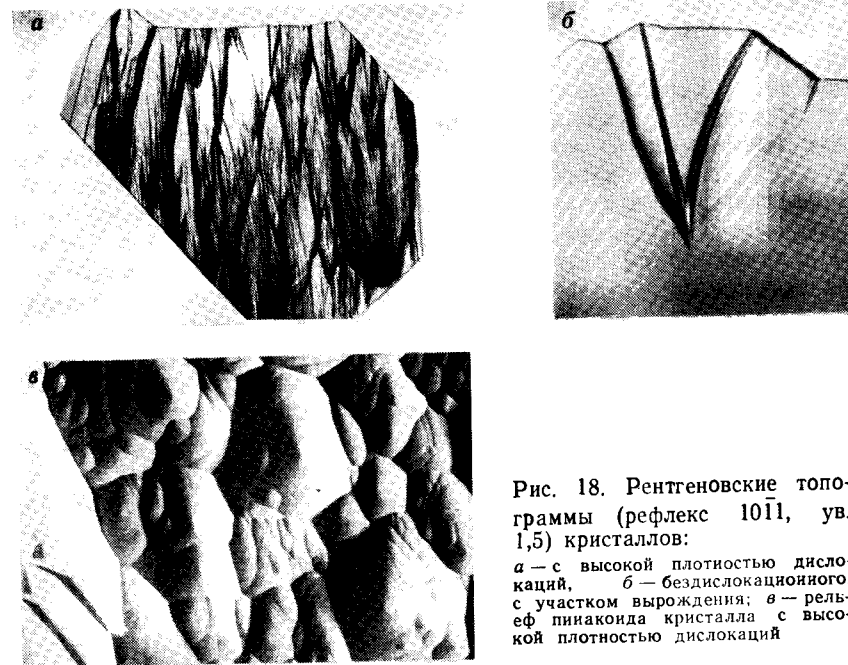


Рис. 18. Рентгеновские топограммы (рефлекс $10\bar{1}1$, ув. 1,5) кристаллов:

а — с высокой плотностью дислокаций, б — бездислокационного, с — участком вырождения; в — рельеф пинакоида кристалла с высокой плотностью дислокаций

Помимо указанных типов рельефа, на пинакоиде могут образовываться так называемые поверхности вырождения (см. рис. 18, б). Ориентировка этих поверхностей чаще всего близка к грани положительной дипирамиды $\{1121\}$. Основными известными в настоящее время причинами появления таких вырождений являются следующие: пониженная щелочность раствора, высокие температуры выращивания, недостаточный массообмен, повышенное содержание примеси алюминия в системе. По мере нарастания кристалла такие поверхности образуют «паразитные» пирамиды, которые (вследствие того, что они гораздо сильнее, чем основная пирамида $\langle c \rangle$, поглощают структурную примесь алюминия) резко контрастируют на рентгеновских топограммах (см. рис. 18, б) и хорошо визуализируются γ -облучением. Паразитные пирамиды представляют собой оптический дефект, и соответствующие им участки должны выбраковываться при разделке кристалла на изделия. Установлено также, что поверхности вырождения образуются преимущественно при длительном наращивании кварца и поэтому в основном приурочены к наружным (прилегающим к поверхности роста) участкам кристалла. Очевидно, их формирование, помимо указанных выше «внешних» причин, способствует также процесс «огрубления» аксессуарного рельефа по мере роста кристалла. Увеличение размера аксессуаров, которое, несомненно, происходит с увеличением длительности цикла выращивания, должно сопровождаться возрастанием крутизны их склонов, что

в свою очередь, может способствовать формированию поверхностей вырождения.

Результаты рентгеновского исследования подтверждают, что образование поверхностей вырождения не связано с дислокационным строением кристаллов. Если же в кристалле имеются ростовые дислокации, то, попадая на границу между поверхностью вырождения и поверхностью базиса, они собираются в этой границе аналогично тому, как они собираются в наиболее глубоких «ложбинах» между аксессуориями роста.

Дислокационная структура и процессы роста. Собирающие ростовых дислокаций в «жгуты» и «стенки» по мере развития акцессорного рельефа — весьма характерный процесс для пинакоидальных кристаллов кварца. Как уже отмечалось, дислокации не являются причиной формирования ячеистого рельефа. Такой рельеф образуется и на полностью бездислокационных кристаллах как форма проявления неустойчивостей при нормальном механизме отложения вещества. Характерная особенность рельефа типа «булыжная мостовая» — наличие нескольких порядков ячеистости. Это наблюдалось во всех без исключения исследованных кристаллах с таким видом рельефа. На толстых кристаллах наблюдается до трех порядков ячеистости, причем самые мелкие ячейки имеют размер 0,5—1,5 мм. Можно предполагать, что именно этот размер и будет характерным. Существование более крупных (более ранних по времени образования) ячеек связано с тем, что границы между ними, очевидно, «закреплены» скопленной там примесью.

Попадая в ложбины ячеистого рельефа, в более глубокие ложбины между активными аксессуориями дислокации обычно остаются там, «предпочитая» это компромиссное положение изменению ориентации (чтобы оставаться нормальными либо одному, либо другому склону «ложбины»). Кроме того, дислокации (особенно краевые) активно адсорбируют примесь, что, очевидно, приводит к еще большему снижению скорости роста в этих участках, увеличению глубины межакцессорных «ложбин» и возрастанию крутизны их склонов. Этот процесс, в свою очередь, ведет к прогрессирующей локализации дислокаций в пространстве между аксессуориями и собиранию их в «жгуты» и «стенки». Особенно хорошо это явление заметно на кристаллах с большей плотностью дислокаций (см. рис. 18, а). В таких кристаллах кварца собирание дислокаций в «жгуты» и «стенки» порождает свилеватое строение, т. е. то, что для других кристаллов обозначается термином «блочность». Значительная разориентация отдельных частей свилеватых кристаллов является причиной, не позволяющей получить достаточно хороший контраст одновременно для всей площади сканируемого образца.

Как ранее было установлено, лишь 15 % ростовых дислокаций в пирамиде <с> имеет винтовую компоненту и не гаснет в рефлексе 0003. Остальные дислокации являются краевыми. Каждая винтовая дислокация в принципе может формировать активный хол-

мик роста. Однако морфологические наблюдения показывают, что активные аксессуории порождаются лишь небольшим числом винтовых дислокаций. Причина такого несоответствия остается пока невыясненной. Возможно, здесь сказывается «отравляющая» роль примесей, а также то, что дислокации, локализованные между аксессуориями, теряют способность быть активными источниками слоев роста.

Данные рентгеновской топографии показывают, что если на поверхности пинакоида присутствуют конусовидные аксессуории, то кристалл обязательно содержит ростовые дислокации, причем подавляющее большинство из них расположено по границам активной аксессуории с другими такими же аксессуориями или с поверхностью типа «булыжная мостовая», и лишь одна из них точно локализована и выходит в вершине данной аксессуории роста. Таким образом, морфологические признаки дают лишь качественную оценку дислокационного строения кристалла.

В литературе до сих пор появляются сообщения, в которых пытаются поставить под сомнение дислокационную природу линейных дефектов в синтетическом кварце. В качестве основных доводов выдвигаются чрезмерно большая ширина этих дефектов и их необычно сильная «травимость» в таких растворах, как плавиковая кислота, приводящая к образованию протяженных каналов длиной до нескольких десятков миллиметров. Однако оба указанных эффекта могут получить разумное объяснение, если предположить, что ростовые дислокации активно адсорбируют такие примеси, как вода и щелочные металлы, что должно привести к резкому локальному повышению растворимости в области, прилегающей к ядру дислокации. Основным аргументом, подтверждающим дислокационную природу линейных дефектов, является, конечно, наблюдающийся дифракционный контраст. Приведем еще одно наблюдение, свидетельствующее о дислокационной природе этих дефектов. Часто в начальный период ввода автоклава в режим роста наблюдается интенсивное растворение затравочных пластин. Причем растворяются в основном области, прилегающие к линейным дефектам, пронизывающим затравку. Растворение может быть столь интенсивным, что в затравочной пластине образуется множество «дырок», так что она приобретает вид ажурного дырчатого образования. Последующее наращивание кристалла приводит к залечиванию большинства повреждений и формированию весьма совершенных кристаллов. При этом, если травление было сильным, то часть дислокационных «дырок» остается в виде вытянутых газождких включений. Однако, если отдельное включение порождается одиночным линейным дефектом в затравке, то, как правило, в нарастающем кристалле от этого включения также исходит лишь один линейный дефект, что, несомненно, свидетельствует в пользу его дислокационной природы.

В кристаллах синтетического кварца наблюдаются два рода механических включений, порождающих ростовые дислокации:

а) макроскопические включения, именуемые в практике выращи-

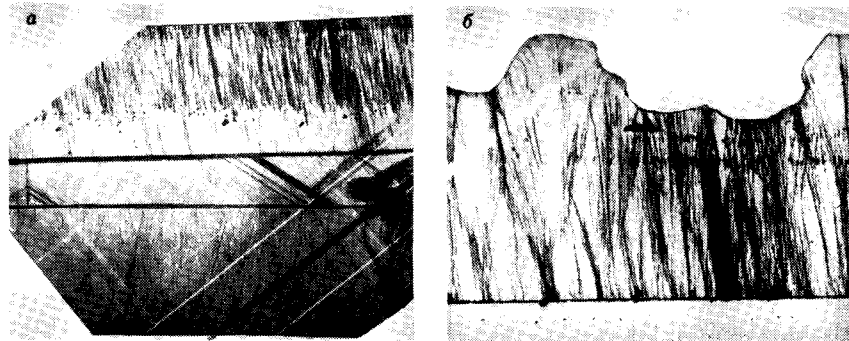


Рис. 19. Рентгеновские топограммы (рефлекс $10\bar{1}1$):

а — зарождение ростовых дислокаций на твердых включениях (ув. 1,5); б — участок растворения и роста под «экраном» (ув. 6)

вания «присыпкой», которые под оптическим микроскопом и путем непосредственного извлечения из кристалла идентифицируются как агрегаты микрокристаллов акмита, оксидов железа и кварца; б) тонкодисперсные механические включения пока еще не идентифицированной фазы, образующие белесоватые налеты, выпадающие в подавляющем большинстве случаев на поверхности затравочных пластин. Размеры этих включений столь малы, что они не поддаются изучению под оптическим микроскопом.

Для включений первого рода характерно то, что они захватываются кристаллом в различные периоды роста как вблизи затравки, так и вдали от нее. На этих включениях часто образуются пучки ростовых дислокаций (рис. 19, а). Однако примерно так же часто можно наблюдать на рентгеновских топограммах, как захват подобных включений не сопровождается образованием дислокаций. Выпадение тонкодисперсных включений на поверхности затравки обычно сопровождается массовым зарождением ростовых дислокаций, плотность которых составляет до 10^5 см^{-2} , а в отдельных случаях превосходит таковую. Кристаллы (или участки кристаллов) с такой плотностью дислокаций имеют резко неоднородное свлевоватое строение. Таким образом, мелкодисперсные включения являются одним из наиболее «опасных» дефектов синтетического оптического кварца. Приуроченность упомянутой фазы к поверхности затравок свидетельствует о том, что ее выделение происходит в начальный период процесса, вероятно, при вводе автоклава в режим. Отмечались случаи выпадения включений, порождающих дислокации в средней части выросшего слоя. После высокотемпературного отжига образца зона, от которой начинаются дислокации, помутнела. Образование примесной зоны в данном случае было связано с запрограммированным «срывом» режима выращивания (температура в течение нескольких часов упала на 150°C); однако дислокации зародились лишь в местах встраивания макрочастиц, а не на всей плоскости, адсорбировавшей «тяже-

лую фазу». В некоторых кристаллах массовое зарождение дислокаций зарегистрировано на покрывающей затравку примеси темного цвета и явно другой (не силикатной) природы.

Кристаллы оптического кварца наращивают на обращенной вниз стороне горизонтально расположенной затравочной пластины. Обращенная вверх сторона затравки обычно закрывается металлическим экраном, и поэтому толщина выросшего на ней слоя составляет несколько миллиметров (величина зазора между затравкой и экраном). Данные рентгеновской топографии показывают, что в этом расположенном под экраном и нараставшем вверх участке кристалла обычно наблюдается массовое зарождение ростовых дислокаций на механических включениях (см. рис. 19, б). Маловероятно, чтобы эти включения в столь больших количествах и почти во всех циклах выращивания заносились под экран потоками раствора. Остается предположить, что включения эти представляют собой продукт взаимодействия раствора с экраном (оксиды или силикаты железа или иных компонентов), отслоившихся от него и осевший на поверхность кристалла. Экспериментальная проверка этого предположения легко может быть проведена путем выращивания контрольного кристалла, экранированного пластиной из благородного металла.

Механические повреждения затравочной пластины, такие, как трещины, а также искусственно образованные отверстия и запылы, являются источниками дислокаций. Многочисленные подтверждения этому были получены при съемке рентгеновских топограмм. На рис. 20 видны пучки дислокаций, исходящие от трещины в затравочной пластине. На поверхности пинаконда этого кристалла на фоне рельефа «булыжной мостовой» в участке над трещиной расположена гряда активных аксессуаров роста.

Некоторые особенности реальной структуры кристаллов синтетического кварца по данным рентгеновской топографии

Стремление к минимальной энергии заставляет ростовые дислокации ориентироваться в направлении, близком к вектору скорости роста данной грани. Это хорошо иллюстрируется многочисленными примерами преломления ростовых дислокаций при переходе

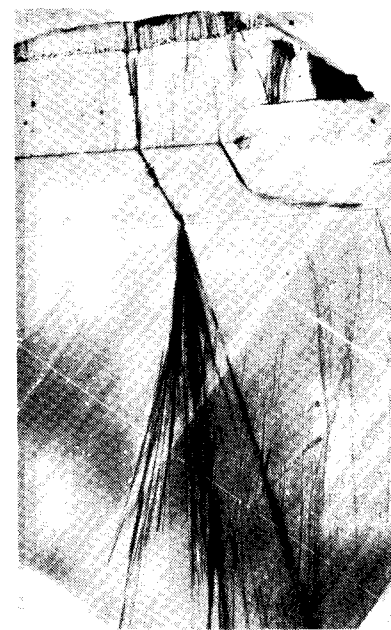


Рис. 20. Рентгеновская топограмма: Рефлекс $10\bar{1}1$. Ув. 2

из одной пирамиды роста в другую. Зачастую это свойство дислокаций может быть использовано для распознавания поверхности роста на поверхности растворения. При выращивании кристаллов оптического кварца в некоторых случаях под экраном в результате затрудненной диффузии раствора процессы роста чередуются с процессами растворения. В результате образуется поверхность со сложным рельефом и с глубокими «ложбинами», образовавшимися, очевидно, в результате частичного растворения кристалла. Рентгеновская топограмма такого образца показывает, что в отдельных участках действительно имело место растворение: ростовые дислокации срезаются поверхностью растворения под различными, часто весьма острыми углами (см. рис. 19, б). В других же местах после периода растворения последовал период роста: ростовые дислокации изгибаются так, что их направление становится примерно перпендикулярным к поверхностям граней регенерации (см. рис. 19, б). Места изгиба дислокаций соответствуют тому уровню, до которого происходило растворение и от которого началась регенерация кристалла.

Как известно, грани положительной тригональной призмы на полярной диаграмме скоростей роста кристалла кварца соответствует седловая точка: в сечении xz ей соответствует минимум, тогда как в сечении, перпендикулярном к оси z , — резкий максимум. Это обстоятельство приводит к неустойчивости этой грани. При малейшем отклонении от точной ориентировки, соответствующей кристаллографической плоскости ($\bar{1}\bar{1}20$), на ней появляются ступеньки граней других индексов. Обычно образуются ступеньки сингулярных граней гексагональной призмы и граней положительной тригональной дипирамиды $\langle +s \rangle$. По мере нарастания кристалла такие грани образуют «паразитные» пирамиды $\langle +x \rangle$. На рис. 21 видно образование «паразитных» пирамид $\langle +s \rangle$ при наращивании кристаллов по плоскости ($\bar{1}\bar{1}20$) в щелочной и фторидной системах соответственно. Хорошо прослеживается укрупнение рельефа по мере роста вследствие слияния более мелких ступенек граней в более крупные. Видно также, что по мере нарастания основной грани $\langle +x \rangle$ ступеньки $\langle +s \rangle$ во фторидной системе испытывают значительное тангенциальное смещение, тогда как в щелочной системе такого смещения почти не наблюдается, что объясняется различием соотношений скоростей роста граней $+x$ и $+s$ в указанных двух системах.

При выращивании кристаллов кварца (с использованием затравок z - или x -среза, удлиненных по оси y) на них часто образуются довольно большие по объему пирамиды роста граней положительных тригональных дипирамид $\langle +s \rangle$. Истинный символ этих граней пока не установлен. Измерение их ориентации с помощью прикладного гониометра дает углы, не позволяющие приписать им простой символ. Ближе всего эти поверхности к рациональной плоскости ($\bar{1}\bar{1}22$). Эти пирамиды обычно весьма активно захватывают структурную примесь алюминия и при

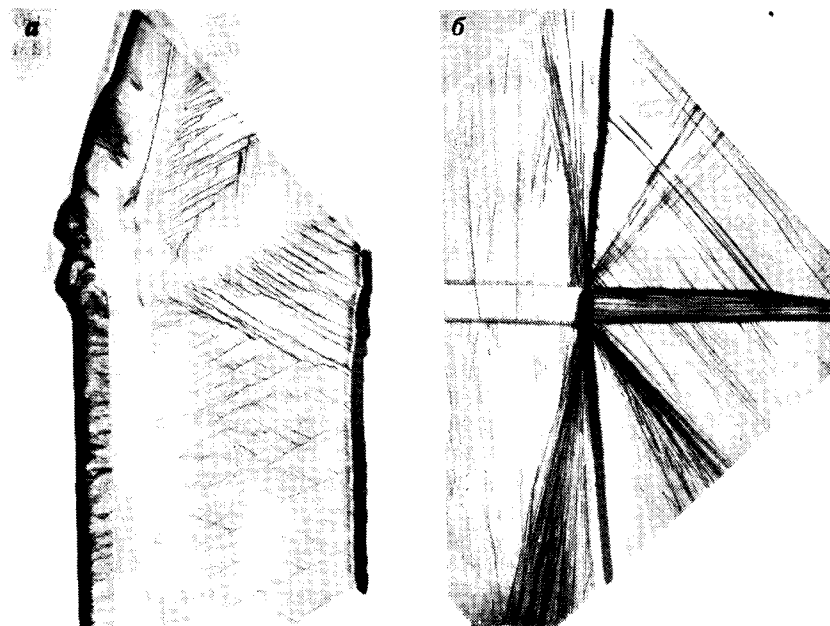


Рис. 21. Рентгеновские топограммы. Рефлекс $10\bar{1}1$. Ув. 2:
а — пирамида $\langle +x \rangle$ -кристалла, выращенного во фторидном растворе; б — псевдозонариность в пирамиде $\langle +x \rangle$ и $\langle +s \rangle$

облучении интенсивно окрашиваются в дымчатый цвет. Обращает на себя внимание несколько необычный характер распределения окраски. При просмотре y -срезов, приготовленных из таких кристаллов, наряду с истинными четкими зонами сгущения и разряжения дымчатой окраски, которым соответствуют аналогичные зоны в пирамиде $\langle +x \rangle$, наблюдаются расплывчатые зонарные полосы. Замечено, что четкость этих полос возрастает при отклонении пластины на некоторый угол от того положения, при котором она обычно рассматривается, т. е. когда луч зрения перпендикулярен к плоскости y . Замечено также, что дымчатая окраска в указанных полосах обладает аномальным плеохроизмом, причем при одной и той же ориентации кристалла некоторые участки имеют зеленоватый, а другие — фиолетовый оттенок. Объяснение этих эффектов было найдено при анализе морфологии поверхности $+s$. Для этой поверхности характерными формами роста являются «крышоподобные образования» с «коньком крыши», вытянутым перпендикулярно к оси L_3 . Разные скаты этих «крыш», очевидно, соответствуют участкам пирамиды роста с разными оттенками дымчатой окраски. По мере роста эти образования перемещаются не только в нормальном по отношению к грани s направлении, но испытывают также тангенциальные смещения

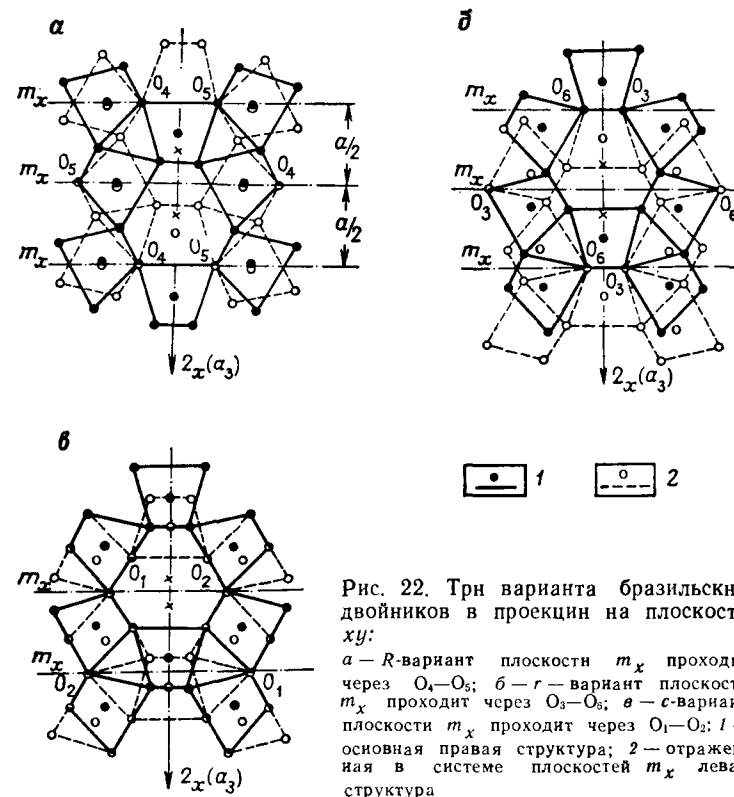
в направлении оси y . При этом в объеме кристалла остаются следы перемещения этих «скатов» в виде «паразитных» пирамид. Угол наклона этих образований определяется отношением нормальной скорости перемещения к тангенциальной. При пересечении этих образований поверхностью y -пластины они образуют полочки псевдозонарности.

Предложенная модель подтверждается данными рентгеновской топографии. Приведенная на рис. 21, б топограмма y -пластины снималась в R -рефлексе. Поскольку плоскость дифракции не составляет угол 90° с плоскостью пластины, топограмма представляет не истинное, а несколько искаженное ее изображение. Поэтому границы пирамид роста $\langle +s \rangle / \langle c \rangle$ и $\langle +s \rangle / \langle +x \rangle$ так же, как и другие секториальные границы, нормальные плоскости пластины, изображаются не одной, а двумя полосами контраста. Эти полосы соответствуют пересечению границ секторов с верхней и нижней поверхностями пластины. В пирамиде $\langle +s \rangle$ можно рассмотреть пары зонарных контрастных полос, примыкающих соответственно к разным полосам указанных выше пар, соответствующих одной и той же секториальной границе. Тот факт, что расстояние между полосами в каждой зонарной паре значительно больше, чем расстояние между парами секториальной границы, говорит о том, что соответствующие зоны расположены не под прямым, а под острым углом к плоскости пластины.

Бразильские двойники в кристаллах синтетического кварца

Бразильские двойники в кварце представляют собой закономерные срастания правого и левого кварца с параллельным расположением осей 3 и антипараллельным расположением полярных осей 2 в двойниковых индивидах. Они относятся к одному из двух (наряду с дофинеийскими двойниками) наиболее распространенных типов двойников в кварце вообще. Широко распространены эти двойники и в кристаллах синтетического кварца. В последние годы применение метода дифракционного контраста в сочетании с детальным геометрическим анализом структуры кварца позволило построить модель бразильской двойниковой границы и понять условия формирования этих дефектов во время роста кристаллов. К построению модели бразильской двойниковой границы можно подойти двумя путями.

Первый путь, который условно можно назвать экспериментальным, заключается в следующем. Методом дифракционного контраста с использованием рентгеновской топографии (для макродвойников) или под электронным микроскопом (для микродвойников) исследуется контраст двойниковой границы в различных отражениях. Затем по известной методике определяется вектор относительного смещения (H) решеток двойниковых компонент (например, для большинства бразильских двойников установлены $H_1 = \pm \frac{1}{2} [110]$, $H_2 = \frac{1}{6} [302]$ или $H_3 = \frac{1}{6} [032]$). Затем две структуры из начальной двойниковой ориентации с совпадающими ре-



шетками смещаются одна относительно другой на вектор H . После этого производится усреднение положений атомов двух структур, и такая усредненная модель приписывается двойниковой границе. Именно такой подход был применен для построения модели бразильской двойниковой границы кварца в работе [41]. Однако, как показал последующий анализ, такой «прямой» метод не всегда приводит к правильной модели. Было замечено [47], что в сдвинутых на векторы структурах, близких к H_1 -, H_2 - или H_3 -структурам, совпадают два кислорода (из шести, содержащихся в элементарной ячейке) (рис. 22). Причем атомы кислорода соединяют два последовательных R -слоя структуры (см. рис. 22, а). Поэтому полностью когерентный переход от одного двойникового индивида к другому осуществляется именно через эти два атома. Интересной особенностью структуры α -кварца является то, что в модели бразильской двойниковой границы переходный угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ равен $138,5^\circ$, т. е. всегда на $5,5^\circ$ меньше идеального значения этого угла в монокристалле ($\sim 144^\circ$). Поэтому бразильская граница является энергетически почти равноценной монокристаллу. Небольшое различие углов, очевидно, устраняется вхождением изоморфных примесей типа $[\text{Al}^{3+}]\text{Li}^+$ или $[\text{Fe}^{3+}]\text{Li}^+$.

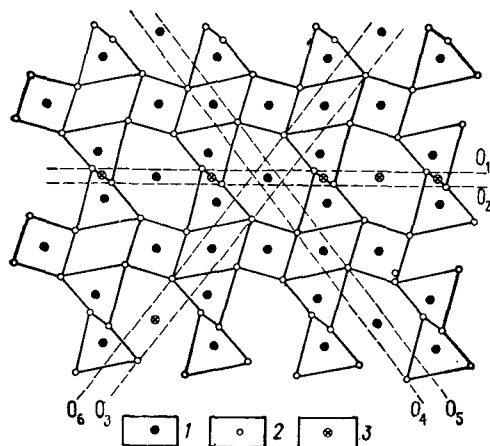


Рис. 23. Три варианта бразильских двойников в проекции на плоскость yz . Линии, разделяющие двойниковые области (пунктир), проведены через атомы O_4-O_5 (R -вариант), O_3-O_6 (r -вариант), O_1-O_2 (c -вариант). Двойнивающие плоскости m_x параллельны плоскости чертежа; 1—2—атомы Si (1) и O (2); 3—результатирующие двойнивающие центры инверсии

элемента симметрии выбрать одну из плоскостей отражения $\{1\bar{1}20\}$. Можно воспользоваться этим приемом, давно известным в макроскопической кристаллографии, для построения модели двойниковой границы на микроскопическом уровне. Для того, чтобы граница была когерентна, необходимо, чтобы левая структура кварца переходила в правую через пограничные атомы кислорода. Это условие может быть выполнено, если двойнивающие плоскости проводить именно через эти атомы (тогда при отражении атомы, расположенные в этих плоскостях, останутся на месте). Выберем в качестве двойнивающего элемента одну из трех возможных плоскостей m_x . При этом шесть атомов кислорода в элементарной ячейке разобьются на три пары, связанные осью $2x$, перпендикулярной к выбранной плоскости. Таким образом, у нас останутся только три варианта проведения двойнивающих плоскостей через пары атомов O_5-O_4 , O_3-O_6 или O_2-O_1 (см. рис. 22). Анализ структуры кварца на проекциях xu и yz показывает, что системы этих атомов соединяют в структуре кварца два последовательных R -, r - и c -слоя соответственно (рис. 23). В каждом из трех вариантов мысленно разделим структуру кварца на две части системой указанных атомов. Проведем через эти атомы систему двойнивающих плоскостей m_x и отразим в них одну из частей структуры. Периодическая (с периодом $a/2$; см. рис. 22, а) система двойнивающих плоскостей m_x при таком отражении совместится сама с собой, а граничные атомы

с которыми связана радиационная цитриновая или аметистовая окраска. Микроизоморфизм указанного типа, очевидно, изменяет стерические характеристики структуры в «нужном» направлении. Именно поэтому, очевидно, бразильские двойники широко распространены в упомянутых разновидностях кварца, особенно в аметистах.

Второй путь может быть назван кристаллографическим (или теоретическим). Как уже упоминалось, бразильские двойники характеризуются параллельным расположением осей 3 и антипараллельным расположением осей 2. Такая взаимная ориентация структур может быть получена, если в качестве двойнивающего

кислорода, расположенные в плоскостях отражения, не займут определенного положения и по-прежнему (как до отражения в монокристалле) будут связывать обе части структуры, но уже в двойниковом положении. В результате такого отражения в каждом из трех вариантов мы получим модель бразильского двойника с когерентной границей.

Однако, как показал проведенный нами анализ, только один из трех вариантов, основанный на R -границе, является удовлетворительным по стерическим условиям. Как отмечалось выше, в этом случае переходный угол Si_n-O-Si_k составляет $138,5^\circ$. Это значение близко к естественному углу $Si-O-Si$ в структуре кварца (144°), что делает такую границу мало напряженной. В случае r -границы переходный угол почти на 30° отличается от идеального и составляет примерно 114° . В третьем варианте — c -границы — построение модели приводит к сдвигу тетраэдров по общему ребру; граничный угол $Si-O-Si$ в такой системе близок к 70° . Очевидно, и r - и c -варианты неприемлемы из энергетических соображений.

Контролирующим фактором правильности той или иной модели может также служить сопоставление значений векторов смещения решеток в каждом из вариантов с экспериментальными значениями этих векторов, найденными методом дифракционного контраста. Такое сопоставление (табл. 11) подтверждает корректность R -модели. Поскольку во всех трех вариантах двойнивающие плоскости m_x не проходят через начало координат (центры шестиугольников), решетки двойниковых компонент после отражения будут смещены относительно друг друга на вектор $2b$, где b — расстояние плоскости m_x от начала координат (см. рис. 23).

В рассматриваемой R -модели двойниковые компоненты связаны двумя последовательными преобразованиями симметрии: поворотом вокруг граничной системы осей 2 и 2_1 и отражением в системе плоскостей $\{11\bar{2}0\}$, перпендикулярных к осям. Результирующими двойнивающими элементами симметрии на микроскопическом уровне будут центры инверсии, расположенные в виде ромбоэдрической сетки между двойниковыми компонентами на пересечении системы плоскостей $\{11\bar{2}0\}$ и осей 2 и 2_1 со сдвигом на $1/4a$ (см. рис. 23). Таким образом, согласно R -модели бразильские двойники в α -кварце относятся к категории инверсионных двойников. Это согласуется с их макроскопической симметрией, поскольку $32m = 32I$.

По мере увеличения температуры (наряду с общим термическим расширением структуры кварца) наблюдается уменьшение величины c/a , что хорошо объясняется постепенным разворотом

Таблица 11

Значения векторов смещения для ряда моделей

Модель	Теоретическое	Экспериментальное
R	0,58 [110]	$\pm 0,5$ [110]
r	0,69 [110]	$\pm 0,5$ [110]
c	0,11 [110]	$\pm 0,5$ [110]

тетраэдров вокруг осей a . Этот разворот происходит до тех пор, пока в точке $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перехода симметрия каждого тетраэдра не станет 222, а общая симметрия структуры — гексагональной. При этом конфигурация R - и r -слоев трансформируется в промежуточную конфигурацию гексагональной дипирамиды β -кварца. Расчет показывает, что переходный угол Si—O—Si в аналогичной модели двойниковой границы β -кварца равен 130° (в монокристалле β -кварца — 155°). Различие в 25° , очевидно, слишком велико и делает такие срастания, так же как и срастания по плоскостям r в β -кварце, энергетически неприемлемыми. Поэтому бразильские двойники никогда не наблюдаются в первично высокотемпературном кварце.

Из сказанного следует, что с повышением температуры кристаллизации вероятность образования бразильских двойников в α -кварце должна уменьшаться (уменьшается граничный угол Si—O—Si , и, следовательно, напряжение в границе возрастает). Поэтому наличие бразильских двойников в образцах природного кварца может указывать на первично низкотемпературное их происхождение (при этом, конечно, необходимо учитывать возможное осложняющее влияние примесей). Действительно, в минералогической литературе неоднократно отмечалось, что бразильские двойники особенно часто встречаются в кристаллах кварца низкотемпературного генезиса. Об этом же свидетельствует широко известный факт приуроченности двойников к внешним участкам кристаллов. Экспериментальные исследования температурной зависимости формирования двойников (с учетом влияния примесного фона) могут оказаться весьма полезными при рассмотрении различных аспектов проблем типоморфизма α -кварца.

Прямым подтверждением правильности R -модели бразильской двойниковой границы является непосредственное наблюдение R -ориентаций этих границ в природных и синтетических кристаллах кварца.

При выращивании кристаллов кварца из щелочных растворов бразильские двойники образуются практически во всех основных пирамидах роста (хотя и далеко не с одинаковой для различных пирамид вероятностью). Чаще всего двойники образуются в пирамидах основных положительных ромбоэдров $\langle R \rangle$ и пирамидах отрицательной тригональной призмы $\langle -x \rangle$. В первом случае они имеют форму тонких пластин, ориентированных параллельно смежным с нарастающей гранью плоскостям того же положительного ромбоэдра R . Поэтому след выхода их на растущую грань всегда параллелен ребрам R/R (рис. 24). Иногда наблюдается объединение таких пластин в «крышеподобные» образования. Толщина бразильских двойниковых ламелей для кристаллов синтетического кварца обычно не превышает долей миллиметра. Аналогичные «крышеобразные» двойники (но с ламелями значительно большей толщины) встречаются в кристаллах природного кварца. В базисных срезах этот тип двойников представлен прямыми вросками, сходящимися под углом 60° .

Сходные по форме бразильские микро-двойниковые ламели толщиной в несколько нанометров широко распространены в природных и синтетических амethystах и подробно описаны в литературе.

Достаточно часто наблюдается формирование двойников в пирамидах $\langle -x \rangle$. В этом случае они имеют характерное морфологическое проявление на поверхности — x , маскирующее истинную R -ориентацию самих двойниковых индивидов. Существенно более высокая скорость роста поверхности $+x$ по сравнению с $-x$ приводит к образованию входящих углов между двойником и матрицей. Зарастание таких углов и создает характерный морфологический облик таких образований. Однако после шлифовки двойниковых аксессуаров и травления четко выявляется все та же R -ориентация двойников этого типа (рис. 25, а).

Значительно реже, чем в пирамидах $\langle R \rangle$ и $\langle -x \rangle$, двойники формируются в пирамидах $\langle r \rangle$. В «чистом виде» образова-

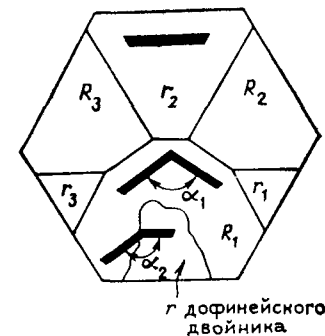


Рис. 24. Схема бразильских двойников на гранях R , r и при переходе бразильского двойника в дофинейский.

Зачерченные фигуры — бразильские двойники; α_1 — 94° ; α_2 — 137° .

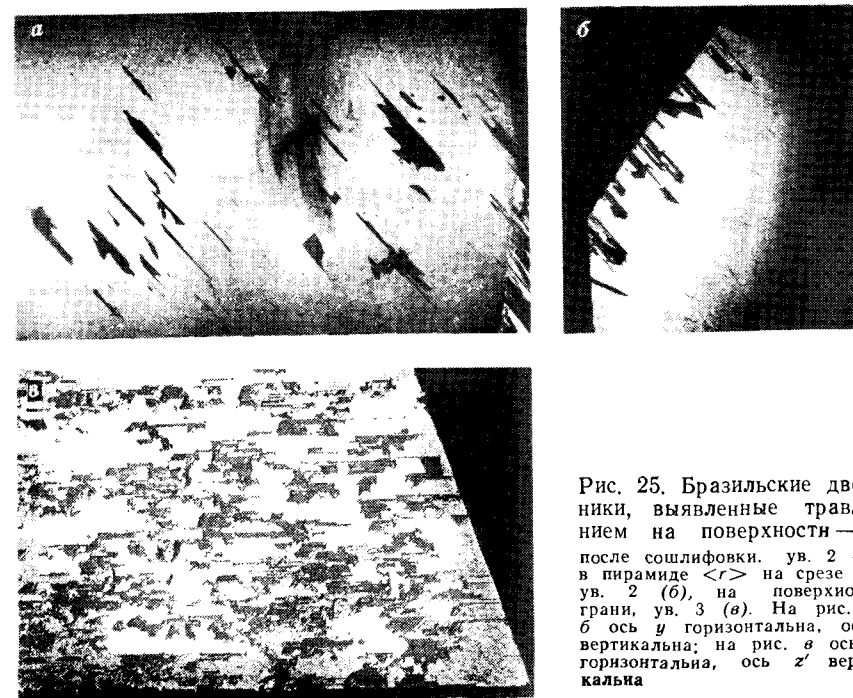


Рис. 25. Бразильские двойники, выявленные травлением на поверхности $-x$: после шлифовки. ув. 2 (а) в пирамиде $\langle r \rangle$ на срезе yz , ув. 2 (б), на поверхности грани, ув. 3 (а). На рис. а, б ось y горизонтальна, ось z вертикальна; на рис. а ось x горизонтальна, ось z' вертикальна.

Дофинейские двойники и α - β -переход в кварце

Природа α -, β -перехода кварца долгое время оставалось невыясненной. Однако в результате детального теоретического и экспериментального изучения этой проблемы в последние два десятилетия можно утверждать, что α -, β -переход кварца относится к типу так называемых переходов со смещением. Такого рода фазовые переходы хорошо исследованы для некоторых классов твердых тел, в частности, для сегнетоэлектриков, ферромагнетиков и так называемых ферроэластиков. При таких переходах происходит не кардинальная перестройка структуры, а лишь изменение ее симметрии в результате небольших смещений или (и) поворотов атомов. Обычно при понижении температуры более высокотемпературная и, как правило, более высокосимметричная модификация в результате потери устойчивости определенного типа присущих ей колебаний (так называемой «мягкой моды») скачком (фазовый переход I рода) или без скачка (фазовый переход II рода) уменьшает симметрию. Группа симметрии низкотемпературной фазы обязательно является подгруппой группы симметрии высокотемпературной фазы. В результате такого перехода кристалл может распасться на n закономерно ориентированных доменов (где n — индекс высокосимметричной группы по низкосимметричной подгруппе). В тех случаях, когда n равно 2, такие домены могут быть названы двойниками. Следует отметить, что такими доменами, на которые разбивается β -фаза при переходе в α -фазу [33], являются дофинейские двойники в кварце.

Как происходит подобная «нерархическая дисимметризация» кристаллических структур? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо в каждом конкретном случае сопоставить группы симметрии высокосимметричной и низкосимметричной фаз. Возможен только один путь такого изменения симметрии структуры — это небольшие (в пределах сохранения топологических особенностей структуры) смещения и (или) повороты атомов высокосимметричной фазы вдоль (вокруг) тех элементов симметрии плоскостей осей), которые сохраняются в низкосимметричной группе.

Рассмотрим это на примере $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода кварца. Кристаллы α -, β -кварца описываются в двух энантиоморфных гексагональных группах $R6_422$ и $R6_222$; низкотемпературный α -кварц имеет тригональную симметрию и группы $R3_121$ и $R3_221$ соответственно. Структуры обеих модификаций по своей топологии совершенно идентичны: они состоят из почти правильных кремнекислородных тетраэдров*, объединенных в каркас общими вершинами. Более

высокая симметрия β -фазы связана с добавлением в группу $R3_121$ ($R3_221$) системы осей $2y$ — вдоль длинных диагоналей ромба элементарной ячейки. При этом как производная возникает система осей $2z$, а оси $3_1(3_2)$ переходят соответственно в оси $6_4(6_2)$. В структуре β -кварца атомы кремния расположены в трехкратных беспараметрических позициях на пересечении осей $2x$, $2y$ и $2z$, а атомы кислорода — в однопараметрической позиции на осях $2y$. В структуре α -кварца атомы кремния расположены на осях $2x$ и характеризуются одним параметром, а атомы кислорода — в шестикратной позиции общего положения.

Сопоставление обеих структур показывает, что переход от структуры β -фазы к структуре α -фазы может быть совершен одновременным поворотом тетраэдров на один и тот же небольшой угол в одну сторону вокруг системы осей $2x$, на которые они «нанизаны» и которые сохраняются в α -фазе. При такой операции неизбежны также одновременные смещения тетраэдров вдоль осей $2x$. Это хорошо видно из сравнения z -проекций структуры обеих фаз. В β -фазе проекция тетраэдра на плоскость xy — прямоугольник (для правильного тетраэдра — квадрат). Поэтому вокруг оси $6_4(6_2)$ наклонные ребра тетраэдров образуют в проекции правильный шестиугольник. В α -кварце тетраэдр в результате наклона вокруг оси $2x$ в xy -проекции имеет форму трапеции. Поэтому вокруг соответствующих осей $3_1(3_2)$ вместо правильного шестиугольника образуется шестиугольник с углами 120° , но с чередованием более длинных и более коротких сторон. А это означает, что тетраэдры сдвинуты вдоль осей $2x$ из своих исходных положений в β -фазе (расстояния до коротких сторон шестиугольника из центра больше, чем до длинных). В результате такого одновременного поворота и сдвига всех тетраэдров вдоль системы осей $2x$ в структуре исчезают оси $2y$ и $2z$, а оси $6_4(6_2)$ превращаются в оси $3_1(3_2)$; оставшиеся оси $2x$ становятся полярными. Исходные группы $R6_422$ ($R6_222$) дисимметризируются до своих подгрупп $R3_121$ ($R3_221$).

Г. Гримм и Б. Дорнер [44] рассмотрели геометрию перехода структуры β -кварца в структуру α -кварца и показали, что такой переход может быть описан единственным параметром, а именно — углом поворота тетраэдров δ вокруг осей $2x$. Анализ модели показал, что при таком повороте происходит некоторое уменьшение осей a_0 и c_0 . Были выведены соотношения для всех параметров структуры кварца (параметров элементарной ячейки и координат атомов) в зависимости от угла δ как в предположении жестких и идеально правильных тетраэдров, так и для несколько искаженных реальных тетраэдров, установленных рентгеноструктурными исследованиями кварца.

Эти модельные соотношения достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным, полученным для структуры кварца при различных температурах.

Основываясь на теории фазовых переходов, Л. Ландау, Г. Гримм и Б. Дорнер [44] получили также температурную зави-

* В α -кварце, по данным [3], длины связей Si—O составляют 0,1603 нм и 0,1611 нм, а углы O—Si—O—108,74°; 110,16°; 110,04°; 110,08°. В β -кварце длина всех четырех связей равна 0,1594 нм, а углы 106,8°; 110,24°; 111,5°.

симость угла поворота δ :

$$\delta^2 = 2/3\delta_0^2 (1 + \sqrt{1 - (3/4)[(T - T_c)/(T_0 - T_c)]}),$$

где $T_0 = 573^\circ\text{C}$, $T_0 - T_c = 10^\circ\text{C}$, а $\delta_0 = 7,5^\circ$ (скачок угла в точке фазового перехода). В точке фазового перехода угол испытывает скачок в $7,3^\circ$, что позволяет отнести α -, β -переход к переходам I рода. При комнатной температуре значение угла δ составляет примерно $16,3^\circ$.

Из рассматриваемой модели видно, что поворот тетраэдров из исходного положения в β -фазе может быть осуществлен в две стороны (по часовой и против часовой стрелки при заданной ориентации структуры) и что обе структуры, полученные поворотом тетраэдров на углы $+\delta$ и $-\delta$, могут быть совмещены поворотом на 180° вокруг осей $2y$ или $2z$ (т. е. вокруг тех элементов симметрии, которые «исчезли» при дисимметризации групп $\bar{r}622$). Однако известно, что сросток двух индивидов кварца одного знака энантиоморфизма с параллельными решетками, развернутых друг относительно друга на 180° вокруг оси $2y$ или $2z$, является ничем иным как дофинеи́ским двойником.

Таким образом, модель $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода одновременно может быть моделью образования дофинеи́ских (механических) двойников кварца. Из этой модели ясно, что для образования дофинеи́ского двойника все тетраэдры в структуре исходного индивида должны совершать коллективный поворот вокруг системы осей $2x$ на угол 2δ и небольшой сдвиг вдоль этих осей. При такой трансформации вся двойникующаяся структура должна пройти через конфигурацию β -фазы, что, очевидно, требует затраты энергии. При комнатной температуре угол поворота 2δ составляет $32,6^\circ$, а сдвиг — приблизительно $0,3$ нм. Зависимость угла δ от T вблизи точки фазового перехода объясняет хорошо известное и многократно описанное влияние температуры на образование дофинеи́ских двойников. Столь же естественно объясняется и анизотропия образования механических двойников в кварце. А. В. Шубников и Е. В. Цинзерлинг в работе [38] показали, что при сосредоточенной механической нагрузке на плоскость базиса дофинеи́ские двойники образуются в тех трех секторах, в которых давление от шаровидного индентора направлено приблизительно нормально к плоскостям отрицательного ромбоэдра r . Из структурной схемы образования дофинеи́ского двойника видно, что необходимые смещения и поворот тетраэдров могут быть осуществлены при давлении именно в направлении малого (но не большого) ромбоэдра (рис. 27).

В последнее время появился ряд работ (см., например, [44]), в которых показано, что в низкотемпературной «окрестности» α -, β -перехода в кварце образуется сетка дофинеи́ских двойников — доменов, размеры которых уменьшаются по мере приближения к точке перехода. С рассеиванием на этих двойниках, очевидно,

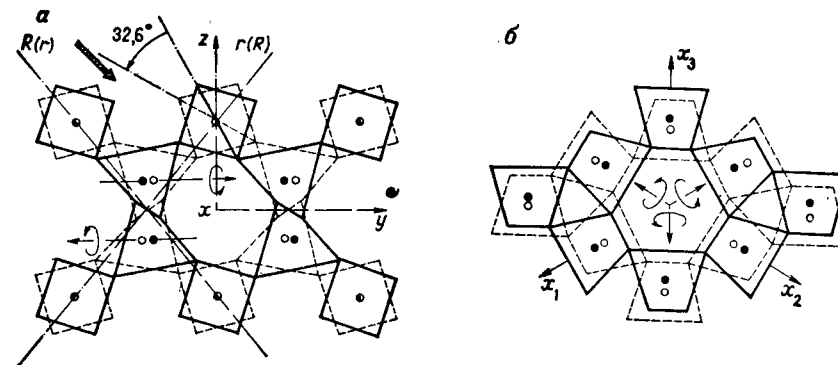


Рис. 27. Структурная схема образования дофинеи́ского (механического) двойника в α -кварце: а — проекция на плоскость $(11\bar{2}0)$; б — проекция на плоскость (0001) . Жирная стрелка — одно из шести направлений эффективного механического двойникования давлением исходной структуры

связаны различные критические явления, наблюдавшиеся ранее в кварце. Установлено также спонтанное обращение двойниковых доменов вблизи точки перехода, которое легко объясняется скачком угла δ . При этом некоторые исследователи придерживаются той точки зрения, что структура β -кварца гексагональная только в среднем по тригональным α_1 и α_2 микродоменам (дофинеи́ским двойникам на уровне элементарной ячейки). При этом атомы, лежащие по границам этих доменов, занимают положение в гексагональной структуре, а атомы внутри доменов распределены по двум тригональным позициям. «Обращение» таких микродоменов с частотой порядка 10^9 Гц, очевидно, и соответствует упоминавшейся в начале работы «мягкой моде», которая для β -кварца была обнаружена и исследована методом неупругого рассеивания нейтронов.

Дофинеи́ские двойники и «фигура удара» в кварце

А. В. Шубников и Е. В. Цинзерлинг установили, что в результате резкого и сосредоточенного удара по поверхности кристалла кварца в его объеме образуется так называемая «фигура удара» — система трещин, имеющая в первом приближении форму параболоида вращения, поверхность которого срезана плоскостями малого (отрицательного) ромбоэдра r . В тех случаях, когда образец имеет относительно небольшую толщину, а удар нанесен с достаточной силой, происходит полное выталкивание такой «фигуры». Аналогичная система трещин образуется и при сосредоточенном давлении на поверхность кристалла в опытах по механическому двойникованию кварца. В этом случае образуются «фигуры давления», по своей форме и симметрии полностью аналогичные «фигурам удара».

Геометрический анализ структуры кварца показал, что наиболее вероятное направление спайности у этого кристалла должно проходить вдоль плоскостей положительного ромбоэдра $\{R\}$. Эксперименты по раскалыванию тонких x -пластин также подтверждают наличие достаточно четко выраженной спайности именно вдоль плоскостей R . Поэтому преобладание в «фигурах удара» направлений раскалывания вдоль плоскостей r представляется (на первый взгляд) парадоксальным. Однако эта особенность геометрии «фигур удара» становится понятной, если учесть модель механического (дофинейского) двойникования. Можно полагать, что при ударе в месте локализации силы происходит упругое сжатие кристалла и вслед за ним обязательный «переворот» части кристалла в двойниковое положение по дофинейскому закону (исходный домен α_1 переходит в домен α_2). Следующее за этим механическое разрушение кристалла происходит в соответствии со структурой двойникового домена α_2 , в котором плоскости преимущественной спайности R расположены параллельно плоскостям r в исходном домене, т. е. в основном кристалле. Зародившаяся таким образом трещина вынуждена следовать в основном (не затронутым двойникованием) кристалле вдоль плоскостей $\{r\}$, являющихся также возможными направлениями спайности кварца, хотя и менее вероятными, чем R -плоскости. При этом (по мере распространения трещин) наблюдается тенденция к развороту поверхности раскола к более естественным R -ориентациям. Так, для «фигуры удара» на плоскости базиса (0001) характерно формирование R -площадок, притупляющих ребра трехгранной $\{r\}$ -пирамиды, а также разворот основных r -плоскостей раскола с образованием на них канавок-углублений, отклоняющих r -ориентацию в сторону смежных плоскостей R .

Можно сказать, что сжатый под действием механической силы кристалл перед стадией разрушения обязательно проходит стадию двойникования. Разрушение (образование фигуры удара) инжецируется в двойниковой компоненте в соответствии с присущей ей анизотропией механических свойств, а затем лишь продолжается в материале матрицы.

Пока неясно, должны ли двойниковые домены фиксироваться в кристалле при ударном воздействии или могут возвращаться в исходное состояние после снятия давления. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для получения устойчивых механических двойников давление следует прикладывать в течение достаточного времени. После кратковременного давления (удара) двойники на поверхности кварца (как будто бы) не фиксируются. Следует заметить, однако, что обнаружение методом травления мелких поверхностей двойников (а именно такого рода двойники должны формироваться при ударе) может оказаться трудно выполнимой задачей. Они могут полностью растворяться плавиковой кислотой. Дополнительные трудности их обнаружения может создавать образование самой «фигуры удара», т. е. локальное разрушение кристалла в интересующем участке поверх-

ности. В рамках физико-химических представлений двойник является фазой. Поэтому для его образования, как и для образования любой фазы, необходимы, по крайней мере, два фактора: зародыш и время. При ударе фактор времени отсутствует, а роль зародыша выполняет кристалл, «возвращающий» двойник в исходную монокристаллическую ориентацию.

Неструктурная примесь и включения в синтетическом кварце

Одним из характерных свойств, отличающих синтетические кристаллы кварца от природных, является тиндалевское рассеяние света, обнаруживаемое чаще всего в образцах, полученных с высокими скоростями роста. Установлено, что увеличение интенсивности опалесценции сопровождается уменьшением показателя преломления и одновременным возрастанием диффузного максимума в области 3000 нм. Последующими исследованиями было показано, что в опалесцирующих областях обнаруживается повышенная концентрация натрия, достигающая в отдельных случаях десятых долей процента, причем синтетический кварц, обогащенный натрием, необратимо мутнеет после нагревания до температуры 600—700 °С. Высказывалось предположение, что молочно-белая окраска обусловлена частицами новой фазы (литиевого алюмосиликата), которые выделяются в кварце при температуре 843 К, нагретом предварительно выше точки $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения. Однако рентгеноструктурные исследования не подтвердили этого вывода. В отожженном молочно-белом кварце не удалось выявить новые фазы и зафиксировать изменение параметров решетки. Поэтому примесь, вызывающая опалесценцию и молочную окраску в кварце, условно была названа неструктурной.

При изучении закономерностей распределения неструктурной примеси в синтетическом кварце методом отжига кристаллов получены следующие результаты. В интенсивно опалесцирующих и мутнеющих после отжига кристаллах спектрофотометрическим методом обнаружено повышенное содержание натрия. Коэффициент захвата примеси натрия, а также интенсивность помутнения кристаллов после отжига возрастают с увеличением скорости роста и существенным образом зависят от природы грани. Вследствие этого распределение неструктурной примеси в кристалле носит отчетливо выраженный зональный и секториальный характер.

Предельные концентрации натрия, при которых кристаллы кварца не мутнеют после отжига при температуре 970—1070 К, не превышают двух-трех тысячных долей процента. Максимальные концентрации натрия в быстрорастущих пирамидах ($\langle c \rangle$, $\langle +s \rangle$, $\langle kc/c \rangle$) достигают десятых долей процента. Такие образцы после отжига полностью теряют прозрачность и становятся фарфоровидными. Некоторые категории оптических неоднородностей в синтетическом кварце связаны с неравновесным зональным и секториальным распределением неструктурной примеси. Области с повышенной концентрацией неструктурной примеси харак-

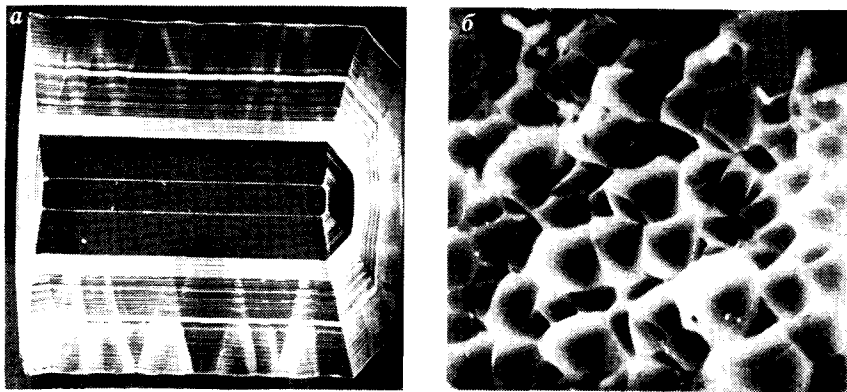


Рис. 28. Распределение неструктурной примеси в синтетическом кварце, выявленной после прокаливания при температуре 700 °С в течение 1 ч:

а—б — пластины толщиной 2 мм из с-кристалла, ориентированные параллельно плоскости xz (а) и yz (б). Боковое освещение. Ув. 5

теризуются пониженным показателем преломления, в результате этого они могут быть визуальны выявлены в полированных блоках (рис. 28).

Для каждой грани существует вполне определенная «пороговая» скорость v' , при которой адсорбированные слои примеси включаются в объем соответствующей пирамиды. Величина v' определяется температурой кристаллизации, физической природой растущей поверхности и не зависит от давления. Максимальной величиной «пороговой» скорости обладает грань s , минимальной — грань x . Адсорбционная активность Φ_i граней кварца по отношению к неструктурной примеси может быть охарактеризована следующим неравенством:

$$\Phi_{-x'} > \Phi_r > \Phi_{+s} > \Phi_{+x} \gg \Phi_c.$$

Эта зависимость позволяет определять секториальное распределение неструктурной примеси в синтетическом кварце, которое фиксируется в препаратах, ориентированных параллельно граням s , m и $+x$.

На рис. 28, а показан отожженный образец, вырезанный параллельно грани m из кристалла, синтезированного на затравке, параллельной грани s . В объеме базисной пирамиды неструктурная примесь декорирует зоны роста, что позволяет проследить эволюцию макрорельефа на разных стадиях кристаллизации. Причины образования подобных ритмично-зональных текстур окончательно не установлены. Наблюдения показывают, что в слое, нарастающем в течение суток, могут возникнуть 2—3 тонких примесных слоя. Более грубые ритмы иногда удается увязать с падением давления или периодическими ускорениями роста. Если выращивание

проводится в термостатированных кристаллизаторах, то зональность в распределении примесей несколько сглаживается, однако не устраняется полностью.

При гидротермальном травлении выявляется, что в некоторых случаях число зон роста может достигать нескольких сотен на 1 мм толщины выросшего слоя (характерно, что столь «тонкая» слоистость синтетического кварца не фиксируется оптическими методами). Это отвечает условиям, когда образование очередного ритма происходит в течение нескольких минут, поскольку имеют место флуктуации концентрированного поля в зонах роста, обусловленные неравномерным характером конвективного массопереноса. Вполне возможно, что процесс формирования слоистости действует в соответствии с механизмом циклической химической реакции. Если скорость отложения вещества лимитируется диффузионными процессами и кристалл отбирает из пограничного слоя весь материал, необходимый для построения решетки, увеличение скорости кристаллизации способствует накоплению примеси перед фронтом роста, в результате чего диффузия питательного вещества в направлении растущей поверхности затрудняется. По мере снижения скорости кристаллизации вследствие диффузии концентрация вещества кристалла в пограничном слое снова возрастает, и реализуется возможность ускорения роста. Вероятность такого процесса должна, очевидно, возрастать в условиях высокой концентрации примеси в растворе.

Количество адсорбированных частиц примеси варьирует на различных участках поверхности аксессуаров. Следствием этого является сложное макромозаичное распределение неструктурной примеси, которое наиболее отчетливо прослеживается в наружных зонах кристалла. Весьма малые (в пределах градуса) искривления поверхности базиса вызывают резкие изменения градиента концентрации примеси вдоль зон, параллельных растущей поверхности. На разрезах, параллельных плоскости x , видно, что наиболее активно примесь адсорбируется склонами аксессуаров, обращенными в стороны грани отрицательного ромбоэдра. Вдоль границ секторов $\langle c \rangle$ и $\langle x \rangle$, а также $\langle c \rangle$ и $\langle s \rangle$ часто наблюдаются примесные «шлейфы», возникающие в результате адсорбирования неструктурной примеси поверхностями положительной и отрицательной бипирамиды. Такие поверхности интенсивно развиты вдоль ребер $c/-x$ и $c/+s$ на кристаллах, удлиненных вдоль оси y . Если интенсивность молочно-белой окраски на затравке выше, чем в прилегающих слоях кристалла, то это свидетельствует о более высокой концентрации неструктурной примеси в кристалле, из которого вырезаны затравочные пластины.

Затравки с неструктурной примесью не вызывают растрескивания выросшего материала. Вообще растрескиванию более подвержены кристаллы, выращенные с низкими (менее 0,20 мм/сут в направлении оси z) скоростями, т. е. без неструктурной примеси. В прозрачных после отжига (беспримесных) зонах, заключенных между слоями с высоким содержанием неструктурной примеси,

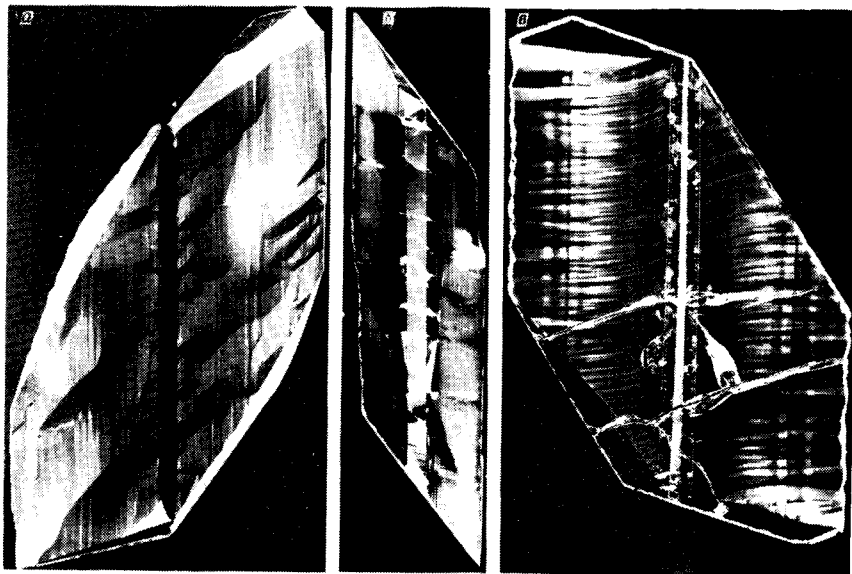


Рис. 29. Внутренняя морфология кристаллов, синтезированных на затравках, параллельных плоскостям r (а), R (б) и плоскости, развернутой на 15° от базиса в сторону R -грани (в).

Препараты после прокалывания. Разрез, параллельный плоскости zy . Ув. 2

иногда наблюдались секущие трещинки, напоминающие трещины гетерометрии, описанные в 1957 г. А. А. Штернбергом.

В образцах из $\langle c \rangle$ -пирамиды, ориентированных параллельно зонам роста, после отжига выявляются центры молочно-белой окраски, которые декорируют аксессуарный рельеф поверхности базиса (см. рис. 28, б). Вследствие тиндалевского рассеяния аналогичные явления наблюдаются и в неотожженных образцах при интенсивном боковом освещении. Плотность окраски понижается к вершинам куполовидных аксессуаров, что может быть вызвано оттеснением примеси к границам конусов нарастания аксессуаров. О возможности такого процесса свидетельствуют также результаты съемок кварцевых препаратов методом теневой проекции. На фотографиях отчетливо выявляется ячеистое распределение неструктурной примеси. Участки, обогащенные примесью, обнаруживаются при визуальном просмотре в поляризованном свете пластин, ориентированных перпендикулярно к оптической оси. В отоженных кристаллах молочно-белые пленки нередко возникают непосредственно на поверхности базиса.

На разрезе, параллельном плоскости m (см. рис. 28, а), прослеживаются особенности зонального и секториального распределения неструктурной примеси, заключающиеся в следующем: затравка и внутренняя область пирамиды $\langle c \rangle$, наращивание которой осуществлялось со скоростью 0,35 мм/сут, свободны от примеси. На протяжении этого начального этапа роста включение

примеси происходило только в секторах $\langle +s \rangle$ и $\langle -x \rangle$. В дальнейшем скорость роста грани c была повышена до 0,65 мм/сут, что привело к включению примеси во все пирамиды. Колебания температуры в зоне кристаллизации в течение всего цикла не превышали $2-3^\circ\text{C}$. Этот пример показывает, что по мере возрастания скорости роста происходит последовательное изменение характера секториального распределения примеси. При очень низких скоростях (менее 0,20 мм/сут в направлении оси z) примесь не входит ни в один из секторов. При увеличении скорости (в изотермических условиях) неструктурная примесь включается вначале в сектор $\langle -x \rangle$, затем в секторы $\langle -x \rangle$ и $\langle +s \rangle$, в дальнейшем в $\langle -x \rangle$, $\langle +s \rangle$ и $\langle +x \rangle$ и, наконец, в сектор $\langle c \rangle$ (см. рис. 30). Подавляющее большинство кристаллов синтетического пьезокварца неструктурную примесь содержат только в секторах $\langle -x \rangle$ и реже — в $\langle -x \rangle$ и $\langle +s \rangle$. В секторе $\langle -x \rangle$, реже $\langle +s \rangle$ и $\langle +x \rangle$ промышленного пьезокварца неструктурные примеси иногда выявляются отжигом только во внутренних зонах, что связано с нестабильностью скорости кристаллизации. К концу цикла выращивания скорость роста, очевидно, снижается за счет увеличения отношения поверхности растущих кристаллов к поверхности растворяющейся шихты σ . Мозаичное распределение неструктурной примеси проявляется отжигом в пирамидах нарастания «косых» срезов к плоскости базиса и в пирамидах граней R и r (рис. 29).

В пирамиде $\langle +x \rangle$ волокнистые примесные сегрегаты возникают в результате постепенного вырождения плоскости $+x$ и вытеснения ее фрагментами граней тригональных бипирамид, которые, адсорбируя неструктурную примесь, образуют «паразитные» секторы в объеме пирамиды $\langle +x \rangle$. Необходимо подчеркнуть, что на включение неструктурной примеси не оказывает никакого влияния положение растущего кристалла относительно вектора силы тяжести и направления движения конвекционных потоков раствора. Увеличение содержания неструктурной примеси в кварце с повышением скорости роста зафиксировано различными методами. В частности, происходит значительное возрастание интенсивности полос поглощения, связанных с алюминием и ОН-дефектами (наблюдается для образцов, скорости роста которых превышают значение «пороговой» скорости грани пинакоида v'_c). В случае, если выращивание осуществляется со скоростями, не превышающими значение v_c , даже значительные колебания скорости не вызывают существенных изменений инфракрасных спектров $\langle c \rangle$ и, наоборот, после того, как неструктурная примесь начинает входить в кварц в одном и том же секторе роста, поглощение на 3394, 3570, 3384 и 3440 см^{-1} возрастает примерно пропорционально увеличению концентрации примеси в кристалле. Увеличение скорости роста приводит к непропорциональному изменению интенсивности полос поглощения в секторах $\langle c \rangle$, $\langle -x \rangle$, $\langle +s \rangle$ и $\langle +x \rangle$ на различных частотах (рис. 30, 31), что, по всей вероятности, связано с некоторыми вариациями состава неструктурной примеси,

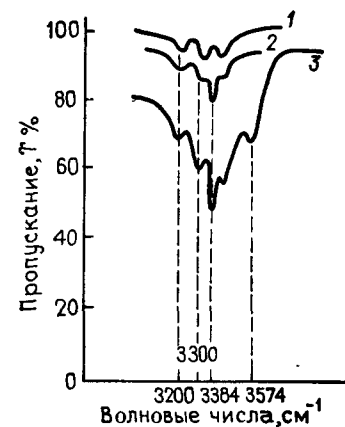
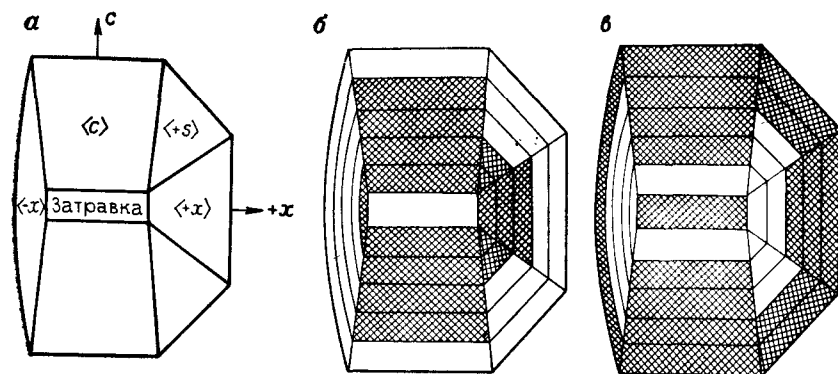


Рис. 30. Секториальное строение кварца (а) и влияние скорости роста на характер секториального распределения неструктурной примеси в кварце, синтезированном при постоянной температуре в камере кристаллизации, в режиме увеличения (б) и снижения (в) скорости роста. Заштрихованные участки — области без примеси, не заштрихованные — с неструктурной примесью

Рис. 31. Инфракрасные спектры пропускания материала различных пирамид роста: 1 — <c>; 2 — <+x>; 3 — <-x>

входящей в соответствующие пирамиды. Это в свою очередь свидетельствует о различиях в механизме адсорбционных процессов на поверхностях растущего кристалла.

Была изучена зависимость концентрации натрия в пирамидах <r> и <c> от скорости роста и температуры кристаллизации. Анализ этих данных позволяет сделать следующее заключение: снижение температуры выращивания и увеличение концентрации раствора при постоянной скорости роста способствуют повышению содержания примеси натрия в кристалле. При прочих равных условиях концентрация натрия в пирамиде <c> несколько выше, чем в пирамиде <r>. Для пирамиды <c> верхний предел концентрации примеси составляет $2-3 \cdot 10^{-1} \%$, что соответствует значениям скорости роста грани с порядка 2,0 мм/сут. Получение более высоких скоростей роста связано с трудностями принципиального характера. В высокотемпературной области происходит «вырождение» базисной плоскости. При умеренных и относительно низких температурах для достижения скоростей более 1 мм/сут необходимо создавать высокие температурные перепады, что ведет

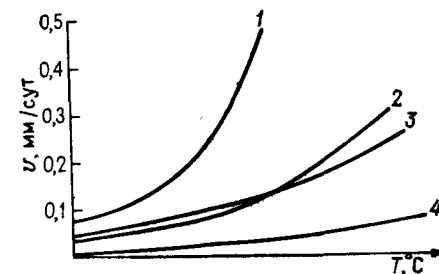


Рис. 32. Температурная зависимость «пороговой» области, при которой начинается включение неструктурной примеси в пирамиду <c> (1), —x(2), —<r> (3) и +x(4)

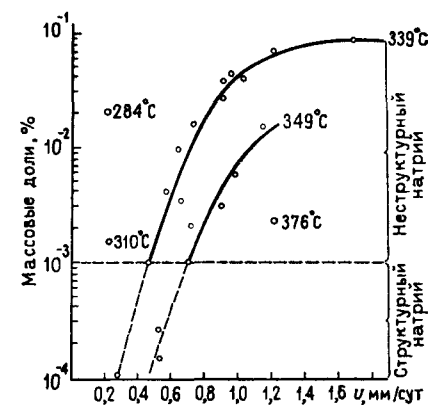


Рис. 33. Содержание натрия в пирамиде <c> кварца в зависимости от скорости роста v , температуры кристаллизации при $P = \text{const}$.

к массовому выделению кристаллов спонтанного зарождения и выводит из строя кристаллизатор.

В промышленных кристаллах пьезокварца содержание примеси натрия в пирамиде <c> обычно не превышает $2-4 \cdot 10^{-3} \%$. Область, предназначенная для практического использования в таких кристаллах, не мутнеет после прокаливания. В некоторых случаях концентрация натрия понижается до $5 \cdot 10^{-4} \%$.

Рассмотрим данные, характеризующие температурную зависимость «пороговых» скоростей включения неструктурной примеси в пирамиды <c>, <r>, <+x> и <-x>. Для пирамиды <c> получена количественная характеристика (рис. 32). Это оказалось возможным потому, что подавляющее большинство исследованных кристаллов было синтезировано на затравках базисной ориентации. Кривая $v'_c = f(T_k)$ отвечает граничным условиям, при которых рост кристаллов сопровождается включением неструктурной примеси в пирамиду <c>. Точки, расположенные в нижнем поле диаграммы, характеризуют условия, обеспечивающие выращивание кристаллов без примеси в пинакоидальной пирамиде. Эта зависимость описывается уравнением

$$v'_c = A e^{\alpha T_k} \quad (7)$$

Для данного температурного интервала численные значения коэффициентов A и α равны соответственно: $A \approx 0,13 \cdot 10^{-3}$, $\alpha \approx 0,018$. Из рис. 33 ясно, что увеличение температуры кристаллизации способствует очистке от примеси натрия и других пирамид роста. Материал пирамиды <c>, синтезированный в температурном интервале 520—630 К со скоростью 1 мм/сут, не должен мутнеть после прокаливания. Однако для высокотемпературной области ($>350^\circ\text{C}$) не найдены условия стабильного роста плоскости базиса при относительно низких степенях заполнения ($<0,80$). Поэтому выращивание беспримесных кристаллов кварца на про-

мысленном оборудовании производится со значительно меньшими скоростями. Оптимальные режимы синтеза во всех случаях выбираются с учетом зависимости (7).

Специально проведенные опыты, в которых кристаллы выращивались на затравках, ориентированных параллельно устойчивым в высокотемпературной области поверхности роста ($-x$, $+x$, r), позволили исследовать зависимость $v'(T_k)$ в более широком температурном интервале. Для всех перечисленных граней сохраняется тенденция возрастания функции (7) с повышением температуры (см. рис. 33). При температурах выше 400 °С кристаллы с неструктурной примесью получили только на затравках, параллельных грани $-x$. Скорость роста других граней не удалось повысить до предела, при котором начинается захват примеси. Последнее характерно для плоскостей ромбоэдров, которые растут без вырождения во всем температурном интервале устойчивости модификации кварца. Установленная закономерность подтверждена данными инфракрасной спектроскопии. Интенсивность поглощения на частотах, связанных с ОН-дефектами, снижается по мере повышения температуры выращивания (действие температурного фактора аналогично эффекту, вызываемому снижением скорости кристаллизации).

Необходимо подчеркнуть, что v' не зависит от давления. Кристаллы с неструктурной примесью можно синтезировать при давлениях свыше 200 МПа. Однако и при меньшем давлении (18—20 МПа) неоднократно получали образцы, не мутнеющие после прокаливании. Тем не менее целесообразно вести синтез при высоких давлениях, так как увеличение степени заполнения позволяет повысить температуру (и, следовательно, снизить содержание примеси) выращивания кристаллов на неустойчивых, склонных к вырождению поверхностях. Предельное значение температуры кристаллизации, при которой начинается вырожденное многоглавое развитие неустойчивых поверхностей, повышается приблизительно на 1 °С на каждые 10 МПа избыточного давления. Иными словами, если при давлении 20 МПа максимально допустимая температура при выращивании затравок с перекосами и плоскости базиса $\pm 15^\circ$ составляет 490 К, то с увеличением давления на 100 МПа она может быть повышена до 600 К.

Одни и те же значения v'_c зафиксированы для кристаллов, выращенных из растворов карбоната натрия и гидроксида натрия. Повышение концентрации рабочего раствора, равно как и введение в систему всевозможных добавок (олеата натрия, Li, Al, Fe, Ti, Mn, Ni, Co, Ga, Cu, PO₄, SO₄, CO₂, H, Cl, F и др.), не изменяет величины v'_c . Избыток щелочи при взаимодействии с кремнеземом уходит из раствора вследствие образования «тяжелой фазы». Таким образом, содержание неструктурной примеси в кварце определяется преимущественно тремя переменными: скоростью роста, температурой и константой, характеризующей адсорбционную активность растущей поверхности.

Поскольку в рассматриваемых гидротермальных системах воз-

никает так называемая тяжелая фаза обогащения, в частности натриевая (для систем SiO₂ — Na₂CO₃ — H₂O), то она может захватываться кристаллом в виде коллоидно-дисперсных включений. Захват таких включений, которые могут более прочно адсорбироваться на гранях, чем остальной растворитель, зависит от скорости роста и индекса грани пирамиды роста. Поэтому захват этих включений и их распределение имеют секториально-зонарный характер. Можно оценить скорость роста, при котором такие включения начинают захватываться кристаллом [29]. При этом предполагается, что коллоидное фазовое выделение на растущей поверхности имеет по нормали к поверхности размер l и время жизни в состоянии адсорбции τ_s . Тогда время «замуровывания» коллоидной фракции, имеющей скорость перемещения v , будет $\sim l/v$. Соответственно концентрация захваченных частиц в кристалле будет $\sim \exp(-l/v\tau_s) = \exp(-v_{кр}/v)$, т. е. захват идет при скорости роста больше некоторой критической, равной l/τ_s .

Результаты микроскопических исследований

Микроскопические исследования препаратов из кристаллов с неструктурной примесью проводились на оптических (МП, МБИ, МБС) и электронном (УЕМ-6А) микроскопах. Предварительные визуальные наблюдения показали, что обнаруживаемый в некоторых отожженных молочно-белых кварцевых пластинках шелковистый блеск обусловлен светорассеянием на трещинах размером примерно 0,2 мм. В процессе исследования под оптическими микроскопами специально приготовленных препаратов (пластины толщиной от 1 до 0,1 мм ориентировались параллельно различным кристаллографическим плоскостям) при интенсивном боковом освещении было установлено, что в молочно-белом кварце присутствуют скопления микроскопических закономерно ориентированных трещин размером от 1 до 0,005 мм. Были изучены микрофотографии, которые дают представление о морфологических особенностях и распределении трещин в объеме различных пирамид роста. Подавляющее большинство трещин имеет размеры от 0,01 до 0,1 мм и ориентировано параллельно граням ромбоэдров. Реже встречаются системы, параллельные плоскостям x , c , s и образованные более крупными трещинами. Размеры трещин уменьшаются с увеличением их числа. Поэтому визуально они обнаруживаются лишь в зонах с пониженной концентрацией неструктурной примеси. Обычно эти системы параллельны плоскости базиса, что определяется по величине угла отражения светового пучка. Полученные данные подтверждают вывод Д. П. Григорьева, сделанный в 1967 г., о проявлении нескольких направлений спайности в кристаллическом кварце. Трещины, параллельные плоскости x , были встречены только в секторе $<+x>$. При увеличениях порядка 80—400 было обнаружено, что мельчайшие трещины, параллельные граням основного положительного ромбоэдра, имеют эллипсовидную форму и почти соприкасаются друг с другом, образуя сет-

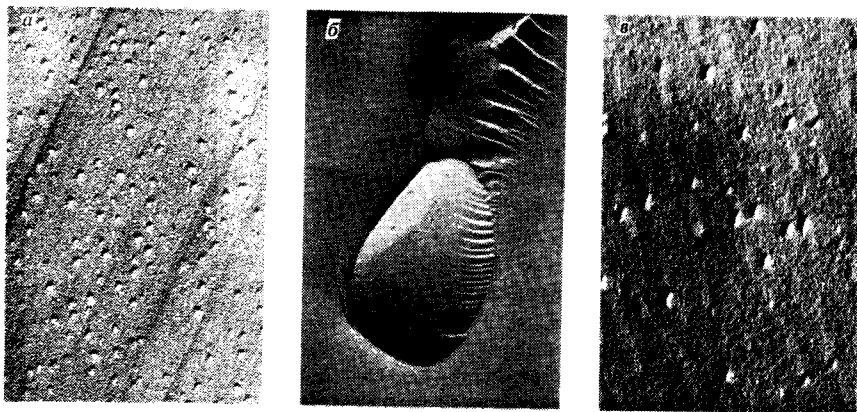


Рис. 34. Электронно-микроскопические снимки поверхностей скола синтетического кварца:

а — с неструктурной примесью; б — без примеси; в — с примесью после травления в 10 %-ной плавиковой кислоте в течение 15 с. Самооттененная угольная реплика

чатый узор, подобный тому, который наблюдается, например, в «сотовом» природном кварце. С увеличением толщины препарата или переходом к интенсивно замутненным зонам отдельные трещинки перестают проследиваться и сливаются в расплывчатую молочно-белую вуаль. В слабо замутненных зонах можно обнаружить, что каждая эллипсовидная трещинка содержит микроскопические включения, различимые в виде светорассеивающих точек. Подобные точечные включения всегда располагаются по контуру трещинок, выявляя их конфигурацию. В проходящем свете эти включения остаются незаметными даже при больших увеличениях. Выполненное микроскопическое изучение препаратов из природных кристаллов с «голубыми лучами» показало, что в большинстве случаев трещины, образующие этот дефект, содержат газожидкие включения и превосходят по своим размерам микротрещины, наблюдаемые в отожженном синтетическом кварце.

Электронно-микроскопическому изучению подвергались синтетические монокристаллы кварца, выращенные на затравках, параллельных плоскости (0001), в растворах карбоната натрия, со скоростями роста около 0,6 мм/сут (на сторону). Образцы готовились из пирамиды <с>, в которой обнаруживалось тиндалевское рассеяние. На свежеприготовленный скол в вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ Па наносилась реплика путем одновременного испарения платины и угля под определенным углом. Отделение реплик производилось желатином или растворением вещества образца в растворителе. Полученные реплики монтировались в микроскопе и просматривались в диапазоне увеличений от 4000 до 5000.

В качестве эталона был использован синтетический кварц, не мутнеющий после отжига и не дающий тиндалевского рассеяния. Поверхность скола этого кристалла характеризуется отсутствием каких-либо неоднородностей (рис. 34). После травления сколов

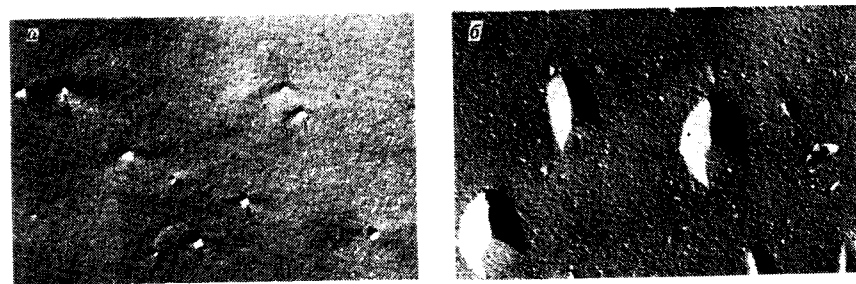


Рис. 35. Электронно-микроскопические снимки поверхностей скола синтетического кварца с неструктурной примесью:

а — поверхность скола отожженного образца; б — тот же образец после травления в 10 %-ной плавиковой кислоте в течение 1 мин. Самооттененная угольная реплика

образца эталона в плавиковой кислоте под электронным микроскопом не было обнаружено никаких дефектов. Поэтому фотография протравленной поверхности скола не приводится. Совершенно другая картина наблюдается в образцах, содержащих неструктурную примесь. Здесь отчетливо выявляются включения изометричной формы, равномерно располагающиеся в плоскости препарата. Размер включений варьирует в пределах 0,02—0,04 мкм. Незначительный разброс в размерах, вероятно, объясняется различным положением включений относительно плоскости скола. Количество включений изменяется в пределах от 1,1 до $1,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (см. рис. 35).

Сколы образцов подвергались травлению в течение 1 мин в 10 %-ной плавиковой кислоте. Травление дает возможность более четко выявить обнаруженные дефекты. Положение ямок травления соответствует характеру распределения включений на свежих сколах протравленных и неотожженных образцов (см. рис. 35). Число ямок травления примерно равно числу включений. Длительное травление, а также использование более концентрированной плавиковой кислоты (40 %-ной) приводит к тому, что ямки разрастаются тангенциально и приобретают удлиненную форму, причем все они ориентируются взаимно параллельно. Других дефектов при травлении не возникает.

Изучались также сколы образцов, предварительно отожженных при температуре 700 °С в течение одного часа. Для отожженных помутневших кристаллов характерно наличие глобул изометрической (близкой к шарообразной) формы (рис. 35). Более мелкие (0,02—0,04 мкм) частицы исчезают. В отдельных случаях наблюдалось, что некоторые глобулы несут следы огранки, что дает основание для отнесения их к пустотам. Иногда (нагрев при температуре 400—500 °С) снимки фиксируют промежуточные стадии процесса преобразования включений. По мере исчезновения мелких включений, очевидно, вследствие диффузии, примесная фаза образует в кристалле более крупные (0,3—0,4 мкм) сегрегаты. С увеличением температуры и продолжительности отжига в цен-

тре таких сегрегатов возникают шаровидные пустоты размером от 0,03 до 0,1 мкм, от которых в одном направлении следуют взаимно параллельные ступени длиной около 0,5 мкм. Рельеф скола прокаленного кварца характеризуется напряженностью. Поверхностные неоднородности связаны, по-видимому, с более крупными микротрещинами. Количество пустот в кварце с концентрацией натрия порядка $2 \cdot 10^{-2} \%$, отожженном в течение часа при температуре 700 °С, равно $8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Травление термообработанных образцов в HF вначале превращают пустоты в трехгранные плоскодонные ямки (см. рис. 35). Увеличение экспозиции травления так же, как и для неотожженного кварца, вызывает расширение ямок и увеличение числа граней на них. Поскольку ямки плоскодонные, рассматриваемые дефекты не могут быть отнесены к каналам. Это подтверждается еще и тем, что форма дефектов не меняется на сколах различной ориентации.

Проведенные наблюдения свидетельствуют о том, что опалесцирующий синтетический кварц содержит частицы коллоидно-дисперсной примесной фазы, равномерно распределенные в кристалле. В процессе нагревания (в результате диффузии) примесь образует более крупные сегрегаты, в центре которых возникают изометрические (частично ограненные) пустоты, которые (наряду с микротрещинами) вызывают интенсивное рассеяние света.

Природа неструктурной примеси

На ранних стадиях разработки промышленной технологии выращивания кристаллов кварца было распространено мнение, согласно которому неструктурную примесь в синтетическом кварце отождествляли с «тяжелой фазой» — продуктом расслоения гидротермального щелочного раствора. В какой-то мере подобная точка зрения была связана с выводами авторов работы [15], которые на основании экспериментальных данных построили pT -диаграмму четырехкомпонентной ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$) существенно водной системы, определяющую область двухфазного равновесия для двух значений концентрации содового раствора. Согласно этим данным, в области достаточно высоких давлений (при температурах промышленного синтеза) можно вести перекристаллизацию в условиях, при которых не будет происходить расслоение рабочего раствора и, следовательно, растущие кристаллы не будут захватывать продукты расслоения.

При проведении перекристаллизации с достаточно высокими скоростями (как в экспериментальных, так и в промышленных автоклавах) были получены кристаллы с неструктурной примесью, несмотря на то, что pT -параметры процесса отвечали условиям однофазного состояния системы. И, наоборот, в области расслоения неоднократно были синтезированы кристаллы без неструктурной примеси. Для этого необходимо было лишь понизить скорость кристаллизации. Следует подчеркнуть, что достоверность определения границ области расслоения на pT -диаграмме не вызывала сом-

нений, поскольку данные подтверждались результатами наблюдений за количеством «тяжелой фазы», выделяющейся на дне автоклава в опытах при различных (20—200 МПа) давлениях.

Возможность взаимодействия «тяжелой фазы» с растущими кристаллами кварца рассматривались Л. В. Брятовым [5]. Он указывал, что влияние «тяжелой фазы» на процесс роста кварца сводится к осаждению ее на растущем кристалле, что затрудняет доступ питательного материала. Консервация коллоидно-дисперсных частиц, выделяющихся при расслоении растворов, конечно, может иметь место. Она неоднократно нами наблюдалась в тех случаях, когда опыты проводились при относительно низких ($< 0,70$) степенях заполнения. Кристаллы с зональными (опалесцирующими) прослоями кварцевого геля описывались Н. Н. Шефталем еще в 1955 г. Если процесс расслоения протекает интенсивно в начальную стадию кристаллизации, то на затравках появляются «потеки», образованные выделениями «тяжелой фазы», которые в дальнейшем зарастают, причем в наросшем слое возникают дефекты, обусловленные блокировкой. Наряду с этим материал пирамиды $<c>$ может формироваться со скоростью свыше 1 мм/сут в условиях, когда один из основных компонентов неструктурной примеси (натрий) включается в кварц в весьма больших (свыше $5 \cdot 10^{-2} \%$) количествах, но явлений, сопровождающих блокировку растущих поверхностей, при этом не наблюдается.

Поскольку гидротермальную перекристаллизацию можно отнести к процессам массопереноса, осложненным химическими реакциями, то неструктурную примесь следует рассматривать как коллоидно-дисперсный продукт реакции взаимодействия кремнезема с гидроксидом натрия.

Хорошо известно, что в водных силикатных растворах, возникающих при растворении кремнезема в щелочи, протекают процессы полимеризации и деполимеризации. Структура образующихся силикатных ионов, по мнению некоторых исследователей, определяется рН. Предлагается несколько способов осуществления полимеризации без учета влияния гидратации, при этом координационное число кремния по отношению к кислороду может быть равно 4 или 6. Мы не приводим структурные формулы этих соединений, поскольку они справедливы лишь для низкотемпературных условий. Внутреннее строение, состояние и свойства многокомпонентных растворов при повышенных температурах и давлениях существенно иные, чем в обычных условиях. Одной из основных закономерностей поведения растворенного вещества в водных растворах электролитов является его стремление к ассоциации при повышении параметров, что приводит к полимеризации. Возникающие при этом полисиликатные ионы имеют весьма сложное строение. Точные данные относительно их структуры и молекулярной массы в литературе отсутствуют. Отмечается лишь, что силикатные полианионы, имеющие в ядре нейтральный SiO_2 с кремнием в четверной координации, а на поверхности несущие заряды группы с 6 координированными атомами кремния, взаимодействуя с натрием,

дают сложные комплексы, в которых $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ может изменяться в пределах 1,63—1,53 : 1. Вследствие тенденции SiO_2 к образованию аморфной структуры, предполагается, что высокоупорядоченная структура для подобных комплексов не обязательна. Следует учитывать, что в построении полисиликатных ионов помимо ОН-групп могут участвовать молекулы воды, образующие внутренние сферы гидратации. С ростом температуры в результате процесса дегидратации возрастает вероятность структурных изменений в комплексах.

Рентгенографическими исследованиями отожженного синтетического кварца не были выявлены новые кристаллические фазы, которые могли бы явиться центрами рассеяния света. При температурах отжига (свыше 900 °С) в кварце с неструктурной примесью образуются включения кристобалита. Тем не менее этот процесс нельзя признать ответственным за формирование центров молочно-белой окраски, так как интенсивное рассеяние света наступает при более низких температурах и связано в первую очередь с появлением микротрещин и укрупнением сферических включений.

С повышением температуры происходят деполимеризация и перестройка полисиликатных ионов, так что в растворе увеличивается содержание молекулярно растворенного кремнезема по отношению к кремнезему, связанному в комплексах. Это равносильно снижению концентрации примесной полисиликатной компоненты, которая, вероятней всего, является основной частью* неструктурной примеси. Повышение абсолютной и относительной концентраций истинно растворенного кремнезема способствует увеличению скорости роста. Известно, что в гидротермальных условиях изменение давления мало влияет на устойчивость комплексов в жидкой фазе. Как фактор равновесия в водно-солевых системах давление может играть существенную роль лишь в надкритических областях. Все это подтверждает наше представление о форме включения избыточных количеств натрия в синтетический кварц, поскольку коэффициент захвата неструктурной примеси не зависит от давления.

Включения раствора

Жидкие включения можно обнаружить визуально или с помощью обычного микроскопа почти в любом кристалле синтетического пьезокварца. Они сосредоточены преимущественно на поверхности раздела затравки с наросшим слоем и крайне редко встречаются в области, предназначенной для использования. В процессе экспериментальных работ были выяснены условия, при которых происходит захват и консервация маточного раствора. Последователь-

* В составе неструктурной примеси, очевидно, может присутствовать также алюминий, адсорбированный или структурно связанный коллоидными частицами.

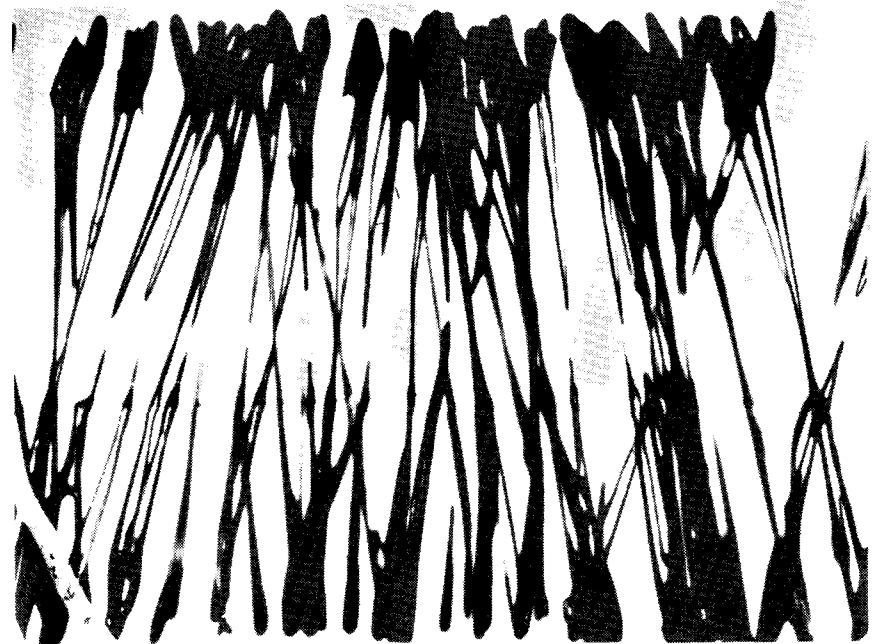


Рис. 36. Образование включений в каналах травления затравки: Разрез базисной затравки, параллельной плоскости yz , с включениями в каналах травления. Ось z проходит вертикально. Ув. 20

ное совершенствование методики выращивания позволило свести к минимуму в синтетическом кварце этот широко распространенный дефект кристаллов горного хрусталя.

Включения раствора на границе затравки с наросшими слоями широко распространены в искусственных кристаллах кварца. Хорошее срастание с незаметным для невооруженного глаза переходом от затравки к наросшему материалу наблюдается сравнительно редко. В силу этих обстоятельств затравку принято считать дефектной зоной, подлежащей удалению в процессе разделки кристалла. По ряду морфологических признаков, взаимной ориентировке и распределению в кристаллах рассматриваемая группа включений существенно отличается от всех остальных. Полости (вакуоли) с раствором и газовой фазой имеют трубчатые, булавовидные, веретенообразные, капиллярные и другие, вытянутые в одном направлении, формы (рис. 36). Вакуоли всегда полностью погружены в затравку, а их тонкие заостренные концы направлены внутрь кристалла. Замыкание всех вакуолей происходит почти одновременно, в результате чего утолщенные верхние концы лежат в одной плоскости. Газовая фаза, занимающая около 20 % объема включений, находится на уровне поверхности затравки, располагаясь в утолщенной части полости. Размеры вакуолей по длинным

осям изменяются от сотых долей до одного миллиметра. Преобладают полости удлиненной веретенообразной формы размером от 0,1 до 1,0 мм. Коэффициент заполнения всех вакуолей жидкой фазы постоянный и соответствует коэффициенту заполнения автоклава раствором перед опытом. Иногда в жидкой фазе обнаруживаются точечные твердые включения. В случае попадания в автоклав смазочных масел в затравке появляются трехфазовые включения (масло — раствор — газ) с аномально завышенным (до 80 %) содержанием масла.

Длинные оси включений ориентированы в направлениях (близких к нормали) к поверхности затравки. Наблюдаются случаи, когда единичные капиллярные включения пронизывают толщу затравки насквозь, в то время как основная часть включений располагается по периферии затравки. Если в осевой части затравки встречается несколько каналов, то после их замыкания образуются х- и у-образные полости с общей газовой фазой. Отмечались явления расшнуровывания тончайших (од 0,01 мм) связывающих каналов на цепочки отдельных цилиндрических включений с аномальными соотношениями газовой и жидкой фаз.

Образование рассматриваемой группы включений происходит в начальный период наращивания. Источниками вакуолей служат каналы гидротермального травления, возникающие в затравке. Крупные отверстия в затравке зарастают медленно и оставляют в нарощем материале выклинивающиеся в направлении перемещения фронта кристаллизации (уплощенные) трехгранные пирамидальные полости, которые нередко не успевают замкнуться и выходят на поверхность кристалла в виде щелей и ограненных каналов. Подобный вид макронеоднородностей принято называть «проколами» (синоним американского термина «порок щелеватости»). При многократном доращивании внутри кристалла возникают чередующиеся зоны трубчатых включений (рис. 37). В случае использования затравок с трещинами, двойниковыми швами, мозаичными участками и включениями дефектные зоны интенсивно протравливались и являлись наиболее благоприятными местами для зарождения включений. Менее всего подвержены травлению (по сравнению с вышеописанными образцами) бездефектные природные монокристаллы кварца.

Жидкие включения в нарощем материале возникают в результате: а) блокирования поверхностей роста макрочастицами; б) регенерации поверхностей многоглавого и ребристого роста; в) продолжения каверн и каналов затравки в нарощий слой; г) оттапливания частиц жидких, несмешивающихся с рабочим раствором фаз, оседающих на растущие грани; д) залечивания сингенетических трещин; е) изменений термодинамических параметров в процессе выращивания, вызывающих резкое увеличение относительной скорости роста граней c/r .

Включения, связанные с частицами осадка, имеют форму трехгранных пирамидок, обращенных вершинами в сторону растущей поверхности. Встречаются они главным образом в пирамиде <с>.

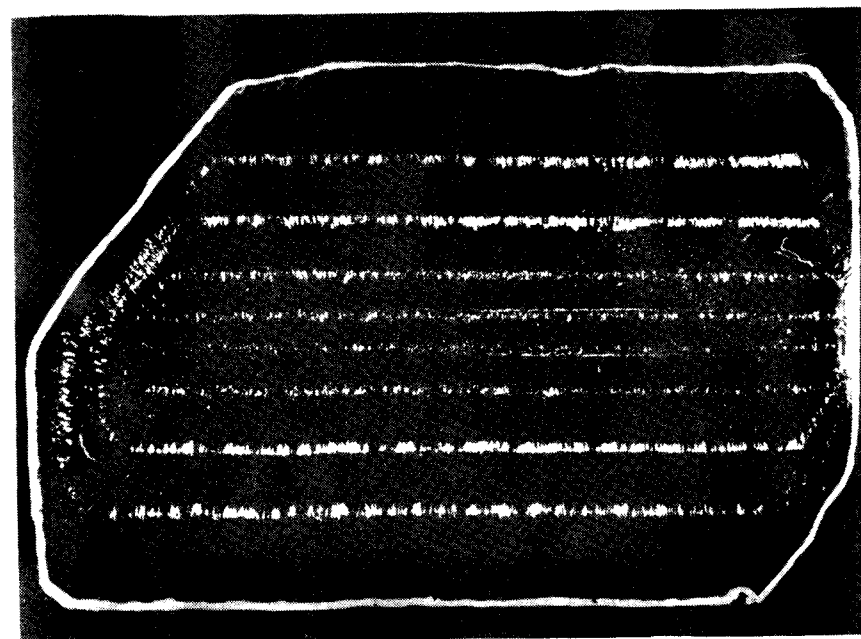


Рис. 37. Газо-жидкие включения раствора в синтетическом кварце

где иногда достигают объема 0,1—0,2 см³. Газовая фаза располагается обычно у основания вакуоли, непосредственно над твердым включением. Микроскопические (0,05—0,5 мм) жидкие включения, генетически связанные с мелкокристаллическими агрегатами «присыпки», резко снижают термоустойчивость кристаллов кварца. Кристаллы с такими включениями отбраковываются в процессе испытаний.

Включения в пирамидах регенерации быстрорастущих поверхностей (обычно перекошенных по отношению к грани с на различными углами) имеют уплощенно-вытянутую форму. В случае вырождения плоской грани и появления ребристых и пирамидальных субиндивидуумов растущая поверхность регенерации оставляет за собой совершенно дефектный (пористый) материал. По мере перемещения фронта роста щелевидные каналы перекрываются и дают многочисленные вакуоли, заполненные раствором.

Как отмечалось, крупные отверстия и углубления на поверхности затравочной пластины обычно зарастают не сразу и наследуются в нарощий слой, причем длина возникающей пирамидальной полости в 2—3 раза превышает диаметр отверстия. В некоторых случаях (кристаллизация из растворов гидроксида калия, поташа и др.) залечивание каналов может произойти на значительном (15—20 мм при диаметре канала, равном 0,2—0,4 мм) расстоянии от поверхности затравки.

Капиллярные жидкие включения в слоях роста, расположенных непосредственно над затравкой, образуются в кристаллах, выращенных из растворов с добавками олеата натрия. По аналогии с данными исследований условий захвата маточного раствора водорастворимыми кристаллами можно предположить, что такие включения возникают в результате отталкивания эмульгированных частиц олеата (или продуктов, образующихся при взаимодействии добавки с раствором при высоких параметрах), осевших на поверхности затравки в начале цикла выращивания. Длина некоторых капилляров достигает 1—2 мм, в то время как размер диаметра не превышает 0,005 мм.

При нарушении оптимальных режимов травления затравок в процессе выращивания в кристаллах возникают трещины. Места выхода сингенетичных трещин на поверхности граней декорированы шрамовыми впадинами. При залечивании трещин возникают системы дендритов, что способствует образованию сообществ жидких включений неравновесной формы, большая часть которых характеризуется аномальным соотношением фаз. В некоторых случаях процесс перерождения вещества на стенках одного крупного включения завершается полным его «расширением» и появлением нескольких однофазных (жидких и газовых) включений. Залечивание трещин происходит на протяжении небольшого отрезка времени (как во время кристаллизации, так и после завершения цикла) при снижении температуры раствора. По-видимому, на этом этапе возникают дендритные вроски сложной неравновесной формы. Быстрое снижение температуры («замораживание») останавливает преобразование дендритов, благодаря чему фиксируются различные стадии процесса перестройки включений.

В ряде случаев образование включений является следствием действия нескольких факторов (например, выделение частиц осадка в условиях неблагоприятного соотношения скоростей роста c/r и др.).

Глава 5

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

В данном разделе будет рассмотрена взаимосвязь между различными физическими свойствами синтетических кристаллов кварца и условиями роста. Определенные различия в условиях роста кварца в природе и при искусственном выращивании в различных средах накладывают отпечаток и на структурно-чувствительные физические характеристики кварца как кристаллического материала. Успехи в области получения совершенных кристаллов, ставшие возможными на базе знания реальной структуры кварца в связи с условиями роста, определили широкое применение синтетических кристаллов, практически полностью заменивших природные как в радиоэлектронике, так и в оптическом приборостроении и в качестве сырья для ювелирной промышленности.

Электрические свойства кристаллов искусственного кварца

Наряду с такими микроскопическими методами исследования реальной структуры, как ЭПР, оптическая спектроскопия, комбинационное рассеяние и т. д., необходимо привлекать те или иные методы диэлектрической спектроскопии, изучающей макроскопические характеристики кристаллов: электропроводность и комплексную диэлектрическую проницаемость до 10^{10} Гц. Особую значимость эти методы приобретают в тех случаях, когда точечные дефекты реального кристалла непарамагнитны, оптически неактивны, но электрически активны в невозбужденном состоянии.

Эта ситуация реализуется в кристаллах кварца, получаемых в щелочных средах, поскольку для этих кристаллов преобладающим типом электрически активных точечных дефектов являются примесные щелочные ионы, входящие в структуру кварца при гетеровалентном изоморфизме.

Многочисленными исследованиями были доказаны миграция щелочных ионов в кварце в направлении приложенного постоянного электрического поля и их релаксация в переменном электрическом поле при температурах термической активации этих ионов. Понятно, что подвижность щелочных ионов при миграции существенно зависит от степени разупорядоченности кристаллической структуры, в том числе за счет коллоидно-дисперсных включений неструктурной примеси (н. п.), концентрация которой зависит от условий роста и определяет основные технические характеристики изделий из пьезокварца. Поэтому изучение процессов электропереноса в кристаллах кварца, в частности, температурно-частотных зависимостей электрических характеристик, является одним из эффективных методов исследования этих кристаллов [6].

Электропроводность в постоянном электрическом поле

Для исследования электрических характеристик, в том числе электропроводности, было подобрано несколько серий кристаллов кварца, различающихся температурами кристаллизации $T_{кр}$. Кристаллы в пределах каждой серии выращивались при постоянной температуре кристаллизации, но с различными скоростями $v_{кр}$. Для корректности сопоставления результатов, полученных для исследованных кристаллов, все технологические параметры кристаллизации, за исключением $T_{кр}$ и $v_{кр}$, сохранялись одинаковыми для всех кристаллов.

В качестве параметра сравнения была выбрана энергия активации E , значение которой рассчитывают из температурных зависимостей электропроводности σ (или удельного сопротивления $\rho = \sigma^{-1}$) $\rho = \rho_0 e^{E/kT}$.

Такой выбор обусловлен тем, что энергия активации определяется не столько концентрацией электрически активных щелочных ионов, сколько их подвижностью, которая, как сказано

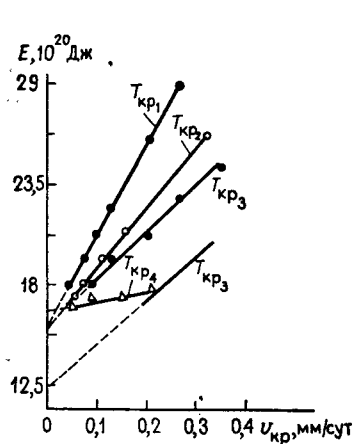


Рис. 38. График зависимости энергии активации электропроводности от скорости роста кристаллов кварца:
 $T_{кр1} < T_{кр2} < T_{кр3} < T_{кр4}$

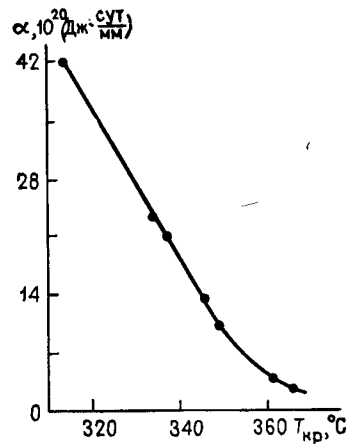


Рис. 39. График зависимости степени изменения энергии активации электропроводности от температуры кристаллизации

выше, находится в прямой зависимости от структурного окружения этих ионов.

Основные закономерности, полученные при исследовании кристаллов кварца, выращенных в щелочной среде, иллюстрируются графическими зависимостями $E(v_{кр})$, представленными на рис. 38, 39.

Для всех исследованных температур кристаллизации в интервале 314—360 °C значения энергии активации проводимости возрастают с увеличением скорости роста по линейному закону в интервале скоростей 0,05—0,38 мм/сут. При этом интенсивность возрастания E уменьшается с увеличением температуры кристаллизации. Функция $E(v_{кр})$ при $T_{кр} = \text{const}$ линейна не только для кристаллов кварца, выращенных без добавок, но и при добавлении в кристаллизационный раствор соли Li F (пунктирная линия на рис. 38).

Поскольку увеличение скорости роста и снижение температуры кристаллизации приводят к увеличению концентрации н. п. в кристаллах, то установленные закономерности изменения энергии активации проводимости при изменении $T_{кр}$ и $v_{кр}$ могут быть объяснены именно различиями в концентрации н. п. в исследованных кристаллах.

С увеличением концентрации н. п. в кристалле возрастает степень «блокирования» структурных каналов, параллельных оси z , которые являются путями сквозной миграции щелочных ионов, что приводит к снижению их подвижности, а следовательно, к увеличению эффективного удельного сопротивления при комнатной температуре. С повышением температуры этот эффект

ослабевает в соответствии с известным механизмом температурно зависимых токов, ограниченных объемным зарядом, и это приводит к увеличению энергии активации, тем большему, чем больше концентрация н. п. в кристалле.

Итак, из рис. 38 видно, что для любой температуры кристаллизации установлена эмпирическая зависимость:

$$E = E_0 + \alpha v_{кр},$$

где α — тангенс угла наклона прямой $E(v_{кр})$; $v_{кр}$ — скорости роста грани (0001) кристалла кварца; $E_0 = \text{const}$; при этом $E_0 = (92 \cdot 10^3 \pm 1)$ Дж/моль для кристаллов кварца, полученных в растворе соды и $E_0 = (70 \cdot 10^3 \pm 1)$ Дж/моль — для кристаллов из того же раствора, но с добавлением соли Li F.

Получаемые экстраполяцией прямых $E(v_{кр})$ значения E_0 хорошо согласуются с величинами E природных кристаллов кварца, в которых носителями заряда являются ионы натрия ($E_{Na} = 93 \cdot 10^3$ Дж/моль) и лития ($E_{Li} = 71 \cdot 10^3$ Дж/моль).

Коэффициент α , определяющий вариации энергии активации при изменении скорости роста, уменьшается, как уже было отмечено, с ростом температуры кристаллизации, и при $T_{кр} = 648$ К, как видно на рис. 39, близок к нулю.

Процессы релаксационной поляризации

Релаксационный механизм поляризации кварца в переменных электрических полях доказывается наличием максимумов тангенса угла диэлектрических потерь в температурно-частотных зависимостях $\text{tg } \delta$. Результаты изучения зависимостей $\text{tg } \delta(T, f)$ искусственного кварца в диапазоне звуковых и радиочастот при температурах 20—550 °C находятся в согласии с вышеизложенными данными по электропроводности этих кристаллов в постоянном электрическом поле. А именно, с изменением скорости и температуры кристаллизации для кристаллов кварца с одним и тем же типом электрически активных точечных дефектов (носителей заряда) изменяется и температурный интервал проявления релаксационного максимума на кривых $\text{tg } \delta(T)$ при $f_{изм} = \text{const}$, что, как известно, означает изменение энергии активации релаксационного процесса.

Из рис. 40 видно, что повышение скорости роста кристалла при постоянной температуре кристаллизации приводит к увеличению температуры T_m , при которой значение $\text{lg } \delta$ достигает максимума. Увеличение T_m с возрастанием скорости роста имеет общий характер для всех частот измерения, лежащих в диапазоне 20—20 000 Гц.

Ниже приведена зависимость изменения температуры T_m максимума $\text{tg } \delta$, измеренного на частоте 1 кГц, от скорости роста кристалла синтетического кварца (скорость 0,09 мм/сут соответствует природному бразильскому кварцу).

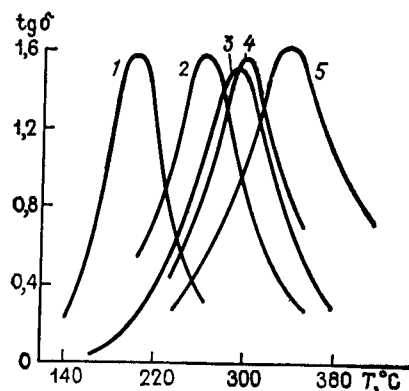


Рис. 40. Графики температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь природного кварца (1) и искусственных кристаллов, выращенных при $T_{кр} = \text{const}$, со скоростями: 0,06 (2); 0,11 (3); 0,15 (4) и 0,31 (5) мм/сут: Частота колебаний 1 кГц

Скорость роста кристалла, мм/сут	Температура, К	Скорость роста кристалла, мм/сут	Температура, К
0,09	535	0,13	571
0,11	563	0,15	585
0,15	567	0,20	605
0,31	608	0,26	628

Таким образом, увеличение T_m происходит в тех кристаллах, для которых энергия активации электропроводности в постоянном электрическом поле возрастает из-за повышенного содержания н. п. Энергии активации релаксационных процессов, рассчитанные по температурным зависимостям времени релаксации τ ($\tau = \tau_0 e^{E/kT}$), совпадают со значениями E , полученными из зависимостей $\lg \rho$ (T^{-1}). Например, для природного (бразильского) кварца и искусственных кристаллов кварца эти значения равны 101 , 109 и $138 \cdot 10^3$ Дж/моль. Значения τ_0 , полученные методом экстраполяции, лежат в интервале 10^{-13} — 10^{-15} с для всех исследованных кристаллов, что соответствует частотам собственных колебаний ионов-релаксаторов.

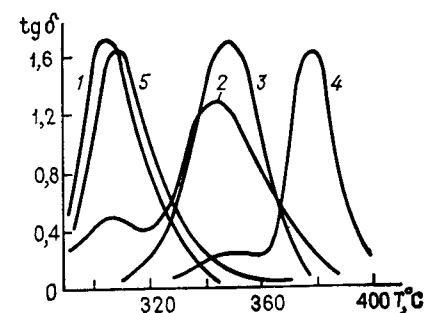
Из диаграмм Коул-Коул были определены значения параметра распределения времен релаксации (α) для кристаллов искусственного кварца. Установлено, что α уменьшается с повышением температуры, исходные значения E восстанавливаются гласуется с выводом о сужении набора времен релаксации в случае преобладания какой-либо неоднородности, в данном случае коллоидно-дисперсных комплексов гидросиликата натрия (н. п.), электрически неактивных до 820 К.

Изменение энергии активации проводимости и поляризации под влиянием внешних воздействий

При изучении температурных зависимостей удельного сопротивления и температурно-частотных зависимостей $\lg \delta$ кристаллов искусственного кварца, подвергнутого воздействию постоянного электрического поля при повышенных температурах (электролизу), установлено следующее.

Рис. 41. Графики зависимости $\lg \delta$ от температуры кристалла кварца на частоте 1 кГц:

1 — до облучения; 2, 3, 4 — после γ -облучения дозами $20,8 \cdot 10^3$, $2,6 \cdot 10^3$ и $13 \cdot 10^4$ Кл/кг соответственно; 5 — после отжига облученного дозой $2,6 \cdot 10^3$ Кл/кг образца при 450 °C в течение 25 час



1. Увеличение параметров электролиза: E (напряженность электрического поля), T (температура электролиза) и t (продолжительность электролиза) — приводит к широкому спектру значений энергии активации проводимости и поляризации, при этом любое значение E из этого спектра больше, чем для неэлектролизованного кристалла. Это свидетельствует о том, что изменение физических свойств кварца и технических параметров изделий из этих кристаллов после электролиза обусловлено не только уменьшением концентрации щелочных ионов за счет их выноса на катодную поверхность, но и их перераспределением в объеме кристалла по энергетически различным уровням захвата. Кристаллы кварца, подвергнутые электролизу, находятся в термодинамически неустойчивом состоянии, обусловленном возбужденным при электролизе энергетическим спектром носителей заряда и градиентом их концентрации в направлении действия поля.

2. Кристаллы искусственного кварца, полученные в технологических режимах, обеспечивающих концентрацию н. п. в кристалле $\geq 10^9$ частиц·см⁻³, не изменяют электрических характеристик, в том числе значений E , под действием электролиза, проводимого в режиме: $E \approx 1,5$ кВ/см, T 670—770 К, $t \geq 2$ ч. Это может быть результатом существенного пониженного содержания электрически активных щелочных ионов в исходных кристаллах и результатом подавления миграции щелочных ионов неструктурной примесью.

Широкий спектр увеличенных по сравнению с исходными значений E получается для кристаллов кварца и в результате радиационного воздействия (рис. 41 и табл. 12). При этом, как и в случае электролизованных кристаллов, радиационно-стимулированное увеличение энергии активации обратимо: по прошествии определенного времени, которое резко уменьшается с повышением температуры, исходные значения E восстанавливаются (в тех случаях, когда речь идет об ионизационном воздействии радиации).

Экспериментально показано также, что устойчивость электрических характеристик кристаллов искусственного кварца к воздействию радиационного облучения возрастает с повышением концентрации н. п. Наибольшей устойчивостью значений ρ и E

Таблица 12

Зависимость величины энергии активации (E) процесса электропроводности кварца от дозы γ -облучения

Тип кварца	Интегральная доза γ -облучения (источник Co^{60}) Кл кг	E , 10^{21} Дж	Тип кварца	Интегральная доза γ -облучения (источник Co^{60}) Кл кг	E , 10^{21} Дж
Искусственный кварц	До облучения	200	Природный кварц (Украинское месторождение)	До облучения	165
	2,6	200		2,6	165
	2,6	210		9,5	180
	$2,6 \cdot 10^2$	220		$2,6 \cdot 10^2$	235
	$1,3 \cdot 10^3$	250		$2,6 \cdot 10^3$	280
	$2,6 \cdot 10^3$	270		$1,3 \cdot 10^5$	330
	$2,6 \cdot 10^4$	305			
	$1,3 \cdot 10^5$	350			

обладают кристаллы, не изменяющие этих характеристик под воздействием высокотемпературного электролиза.

Из вышеизложенного следует, что установлена аналогия в изменении электрических характеристик искусственного кварца при столь различных факторах воздействия, как электролиз, ионизирующая радиация, а также повышение скорости или снижение температуры кристаллизации. Феноменологически общей во всех этих случаях причиной является макроскопическая неоднородность реальных кристаллов кварца, создаваемая в процессе выращивания или обусловленная перераспределением щелочных ионов в процессе воздействия ионизирующей радиации или электролиза.

Влияние условий роста на пьезо- и диэлектрические характеристики кристаллов

Проведенные многочисленные исследования диэлектрических свойств синтетического кварца в широком температурном (200—1500 К) и частотном (0,1—10 МГц) диапазонах позволили установить, что кристаллы, выращенные в щелочных системах, характеризуются наличием температурно-частотных максимумов диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) релаксационного типа, сопровождающихся дисперсией диэлектрической проницаемости (ϵ'). В случае синтетического кварца имеет место зависимость температуры и частоты максимумов $\text{tg } \delta$ от скорости роста и температуры кристаллизации, а также от примесного состава. Различия в примесном составе обуславливаются и разной природой щелочных ионов, ответственных за диэлектрические потери в кварце; в природном кварце — обычно ионы лития, а в синтетическом ионы натрия играют роль зарядовых компенсаторов при изоморфизме $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$. Выше уже отмечалось, что если для низкотемпературной области ($\text{tg } \delta \approx 10^{-4} - 10^{-5}$, $E < 0,1$ эВ) максимумы диэлектрических потерь могут интерпретироваться в рамках дипольно-релаксационной модели Д. Дебая с длиной диполя $\approx 0,1$ нм, то

высокотемпературные максимумы должны рассматриваться с учетом неравновесного распределения зарядов по объему. Среди известных механизмов диэлектрических потерь в кварце наиболее хорошо изучены деформационные и миграционные потери. При температурах ниже 150 К по результатам измерений $\text{tg } \delta$ (T) на частоте 32 кГц были идентифицированы два максимума 38 К и 95 К в кристаллах, выращенных из раствора NaOH. Поэтому эти максимумы были связаны с ионами натрия, приуроченными к структурным дефектам определенного типа. По данным изучения кристаллов, выращенных в других системах, а также по результатам опытов по замене одних щелочных ионов другими в процессе электролиза было установлено, что пик 60 К связан с ионами лития, а 140 К — с ионами калия.

Поскольку для этих пиков наблюдалось смещение к низким температурам при понижении частоты измерения, то не было сомнений в возможности расчетов параметров в рамках данной модели. Оказалось, что $\tau_0 \approx 10^{-13}$ для всех ионов, а энергия активации переориентации диполей составляют 0,089 (для Li^+), 0,055 и 0,14 (для Na^+), 0,21 эВ (для K^+). Имеется сильная анизотропия диэлектрических потерь. Рассматривая низкотемпературные потери в дебаевском приближении, можно рассчитать дебаевский момент (p) по стандартным формулам:

$$\text{tg } \delta = \frac{\Delta \epsilon \omega \tau}{\epsilon_{\infty} (1 + \omega^2 \tau^2)}; \quad \tau = \tau_0 \exp \frac{E}{kT}; \quad \Delta \epsilon = \frac{4\pi f N p^2}{3kT};$$

$$f = \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2; \quad \epsilon = 4,8.$$

Тогда $p^2 = 6,3 \cdot 10^{19} \frac{1}{N} t_0 \delta_m$ (т. е. потери в максимуме). Оказалось, что момент в дебаевских единицах равен: 0,3—0,4 (для 60 К пика), 1,5—2 (38 К), ≈ 1 (95 К).

Миграционные потери проявляются при температурах выше комнатной на звуковых и радиочастотах. Многочисленные исследования показали, что характерные энергии активации (для образцов, ориентированных перпендикулярно к оси z) составляют для ионов натрия $(93-142) \cdot 10^3$ Дж/моль и $(71-80) \times 10^3$ Дж/моль для ионов лития. Природа потерь в рамках данного механизма выше уже обсуждалась. Изучение образцов, вырезанных из пирамид роста пинакоида, выросших с различными скоростями, показало, что в кристаллах, выращенных со скоростью свыше 0,4—0,5 мм/сут и содержащих значительное количество неструктурной примеси, сквозная миграция ионов-носителей отсутствует. Энергии активации, рассчитанные по кривым $\ln \beta_v(T)$, составляют $(118-138) \cdot 10^3$ Дж/моль для кристаллов, выращенных в содовом растворе со скоростью роста 0,33 и 0,52 мм/сут соответственно. Однако в образцах, выросших с достаточно малыми скоростями ($\leq 0,2$ мм/сут), энергии активации составляют $(97-101) \cdot 10^3$ Дж/моль, что достаточно близко к энергии активации ионов Na^{1+} в природных кристаллах, рас-

ших, как известно, с небольшими скоростями. Экстраполяция прямой зависимости энергии активации к нулевой скорости роста дает величину $94 \cdot 10^3$ Дж/моль, характерную для природных кристаллов высокого качества.

Что касается пьезоэлектрических констант, то проведенные измерения показали, что синтетический кварц практически полностью аналогичен природному. Измерения в статическом режиме пьезоэлектрических коэффициентов d_{11} кварца, выращенного с различными скоростями в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ на затравках, параллельных пинакoiду, показывают, что даже в случае кристаллов, выросших как с малыми (0,25 мм/сут), так и с большими (0,6 мм/сут) скоростями, коэффициент d_{11} изменяется незначительно. Во всяком случае каких-либо отличий в пьезоэлектрических коэффициентах для природных кристаллов и синтетических кристаллов, выросших при небольших пересыщениях ($<0,4$ мм/сут), не обнаружено. Небольшое изменение пьезокоэффициентов в кристаллах, полученных с большими скоростями роста, обусловлено большой концентрацией неструктурной коллоидно-дисперсной фазы.

Механические (упругие и неупругие) характеристики кристаллов в зависимости от физико-химических условий роста

Сложность системы, в которой происходит рост кристаллов кварца, естественно, приводит и к сложной зависимости механических (упругих и неупругих) характеристик физико-химических параметров. Следует отметить, что упругие константы, характеризующие кварц как кристаллический материал, от условий роста зависят незначительно, и, во всяком случае, для кристаллов, выросших не с очень большими скоростями ($<0,4$ мм/сут), упругие константы синтетического кварца практически идентичны таковым для природного. Так, например, измерения упругих постоянных s_{ik} резонансным методом показали, что при разбросе между абсолютными значениями величин s_{ik} для различных образцов в 0,5—1 % (из-за неточности в ориентировках) отклонения этих величин от таковых для синтетического кварца не превышали 2 %. Аналогичные данные были получены при изучении упругих свойств синтетического кварца по скорости распространения упругих ультразвуковых волн. Позднее измерения упругих и пьезоэлектрических констант высококачественных кристаллов были проведены в широком температурном интервале. Измерения показали, что по этим характеристикам высокочистотные синтетические и природные кристаллы идентичны.

Намного сложнее обстоит дело с зависимостью внутреннего трения, которое обычно характеризуется величиной добротности пьезоэлемента *, от условий роста. Кроме вышеупомянутых фак-

* Мерой диссипации энергии в пьезоэлементе является добротность, которую определяют как отношение энергии, запасенной колебательной системой, к энергии потерь за период колебаний.

торов, необходимо также учитывать ориентацию затравочной пластины, на которой был выращен рассматриваемый образец. Действительно, как было показано в гл. 4, при одних и тех же условиях роста различные пирамиды роста существенно по-разному захватывают как структурные, так и неструктурные примеси.

Выше уже указывалось, что при рассмотрении упругих характеристик твердого тела предполагается, что напряжение t (τ) в момент времени τ определяется деформацией σ (τ) в тот же момент времени, а следовательно, делается предположение о квазистатическом характере упругого деформирования, т. е. t (τ) = $E_0 \sigma$ (τ), где E_0 — статический модуль упругости (для данного типа деформации) идеально упругого тела. Тем самым считается, что при периодическом деформировании напряжение t находится в одной фазе с деформацией σ . Однако для реальных кристаллов это не так: состояние равновесия не успевает установиться, и имеют место диссипативные процессы. В настоящее время для кристаллических материалов известно много механизмов рассеяния энергии, среди которых следует отметить релаксационные потери, связанные с наличием тех или иных структурных дефектов, вязкое затухание, обусловленное наличием вязкости и теплопроводности в анизотропном твердом теле, потери, связанные с необратимыми явлениями (механический гистерезис) и резонансное затухание, которое обязано тому, что реальные тела являются колебательными системами с большим числом степеней свободы.

При рассмотрении неупругости кристаллов обычно учитывают следующие механизмы: внутреннее трение, обусловленное точечными дефектами (в том числе структурными примесями); релаксация по границам зерен и неоднородностей; внутреннее трение, связанное с дислокациями; релаксационные потери, связанные с диффузией междузельных атомов и вакансий. Все эти механизмы приводят к различного рода релаксационным явлениям в кристаллических материалах, которые могут быть охарактеризованы их релаксационным спектром, т. е. совокупностью времени релаксаций $\Sigma \tau_i$. Таким образом, если релаксация явления

в твердом теле (в данном интервале температур) отсутствует, то внутреннее трение монотонно изменяется с температурой, а при наличии релаксационных явлений на температурно-диссипативной (или частотно-диссипативной) кривой возникают максимумы внутреннего трения. При этом необходимо учитывать, что увеличение набора времени релаксаций приводит к «размытию» таких максимумов или же потери в целом начинают носить квазирелаксационный характер.

Данные гл. 4 показывают, что особенности дислокаций роста и пластичности при обычных температурах (т. е. при $T < 800$ К) делает невозможным приписывание сколько-нибудь значительной

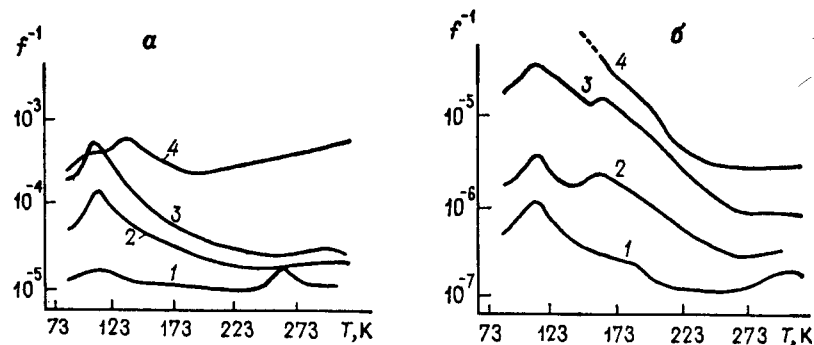


Рис. 42. Графики зависимости величины внутреннего трения от температуры в синтетическом кварце из пирамид $\langle c \rangle$ (а) и $\langle r \rangle$ (б):
1—4 — номера образцов. Представлены образцы с различными скоростями роста

роли дислокаций (т. е. дислокационного затухания) в механизме внутреннего трения. Следует отметить, что делались многочисленные попытки объяснить внутреннее трение и, в частности, амплитудную зависимость внутреннего трения в рамках струнной модели дислокации. Однако результаты изучения внутреннего трения и амплитудной зависимости внутреннего трения для кристаллов с различной плотностью дислокаций (включая бездислокационный) убедительно, как и следовало ожидать, опровергли эти предположения. В частности, было показано, что амплитудная зависимость внутреннего трения связана главным образом с решеточным ангармонизмом. Таким образом, в кварце основными механизмами внутреннего трения являются потери, связанные с точечными дефектами, а также с рассеянием на границах неоднородностей и включений и, наконец, потери, связанные с диффузией междуузельных (щелочных) ионов. Рассмотрение потерь, обусловленных точечными дефектами, было проведено в гл. 3. Отметим, что потери, связанные непосредственно с диффузией щелочных ионов, начинают давать преобладающий вклад при повышенных температурах. Диссипация энергии на неоднородностях и включениях носит зачастую нерелаксационный характер, и, кроме того, наличие последних в кристалле определяет изменения энергии активации для дефектов точечного типа. В дальнейшем изложении будет просто рассматриваться, как влияют условия роста на величину добротности при комнатных температурах и на характер температурной зависимости добротности кварцевых пьезоэлементов.

На рис. 42, а, б показана зависимость величины внутреннего трения от температуры для образцов синтетического кварца из пирамид роста пинакоида и ромбоэдра, причем скорость роста образцов № 2 и № 3 в два и три раза больше, чем скорость роста образца № 1. Как видно из графиков, присутствие неструктурной примеси приводит к диффузному рассеиванию энергии, что

проявляется в возрастании общего уровня внутреннего трения во всей исследованной температурной области. Эти опыты были проведены для кристаллов, полученных при вертикальной завеске кристаллов. В случае же горизонтальной завески и так называемого экранированного роста эта зависимость существенно другая, поскольку такой кварц механических примесей захватывает значительно меньше, чем при вертикальной завеске, а следовательно, изменение внутреннего трения в кристалле идет главным образом за счет различной концентрации структурных примесей (Al) (см. гл. 3).

В ряде систем роста (KOH, K_2CO_3 , RbOH, CsOH, NH_4F и др.) щелочные ионы отсутствуют, а следовательно, растущие кристаллы их не захватывают. В этом случае температурная зависимость добротности носит другой характер, а именно: экспоненциальный рост потерь сдвигается в высокотемпературную область. В этих же растворах, а также в натрийсодержащих системах с добавкой солей лития можно добиться значительного снижения количества структурной примеси алюминия, а следовательно, и уменьшения потерь на внутреннее трение. Так, было показано, что для пьезоэлементов, полученных из кристаллов кварца, выращенных в системе NaOH или Na_2CO_3 с добавкой солей $LiNO_3$ (в концентрации 0,1 N) и при малых скоростях роста ($< 0,2-0,3$ мм/сут), были получены добротности до $2-3 \cdot 10^6$ (измерения велись на 5 МГц), что соответствует лучшим природным образцам бразильского кварца. Следует отметить, что кристаллы, полученные в тех же условиях, но без введения добавок солей лития, имели добротность в 3—4 раза меньше. Рассматривая зависимость добротности от температуры роста, необходимо учитывать изменение скорости роста и все возрастающую вероятность потери морфологической устойчивости рассматриваемой пирамиды роста. В последнем случае происходит захват структурных и неструктурных примесей в концентрациях, не характерных для данной пирамиды роста.

Диффузия примесей. Электролитическая и термохимическая обработка кристаллов

Наличие в кварце структурных каналов приводит к высокой подвижности таких междуузельных ионов, как Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} , Ag^+ . Эта подвижность значительно увеличивается при высоких температурах вплоть до температур, близких к точке $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перехода, и затем уменьшается в интервале температур 770—870 К. Уже в первых опытах по электролитической обработке кварца в постоянном электрическом поле напряженностью 600—3000 В/см на воздухе при температурах 630—830 К было показано, что при этом имеет место образование в прианодной части образца зоны, не окрашивающейся под действием ионизирующей радиации. Позднее было показано, что это обусловлено заменой при электролизе щелочных ионов протонами, что фиксируется по

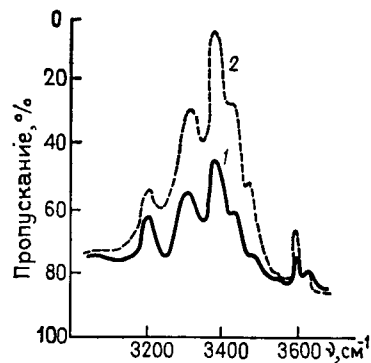


Рис. 43. Инфракрасные спектры пропускания природного кварца: 1 — до электролиза; 2 — после электролиза на воздухе в течение 2 ч

на воздухе. Явление выноса щелочных ионов при электролизе на воздухе подтверждается как спектральным и радиоактивными анализами обработанных образцов, так и непосредственно химическим анализом вынесенного на электроды (обычно используются платиновые электроды, катализирующие процесс) вещества. По мере выноса щелочных ионов имеет место спадание силы тока, хотя при этом необходимо учитывать эффект образования объемных зарядов за счет неравновесного распределения щелочных ионов в электролизованном образце.

Способность щелочных ионов диффундировать в электрическом поле широко используется в опытах по замене одного типа ионов другими за счет внесения в кристалл материала электродов (Cu, Ag, Au и др.). Во избежание попадания протонов в образец процесс необходимо проводить в вакууме (или инертной среде), а также использовать графитовую защиту электродов. Опыты по γ -облучению и реакторному воздействию на электролизованные на воздухе образцы показали, что потери способности к окрашиванию при комнатных температурах носят в этом случае необратимый характер. Однако облучение при температуре жидкого азота таких образцов приводит к появлению спектра ЭПР алюмоводородных центров.

Электролиз в вакууме (обычно используют давления $133 \cdot 10^{-5}$ — $133 \cdot 10^{-7}$ Па) при температурах 600—900 °С характеризуется результатами, прямо противоположными электролизу на воздухе, а именно: по мере электролиза от анода к катоду распространяется область дымчатой окраски. Как показали проведенные исследования, в этом случае образуются обычные Al-центры дымчатой окраски, спектр ЭПР которых полностью идентичен спектру ЭПР Al-центров, возникающих при радиационном воздействии. Какого-либо заметного вхождения протонов при достаточно хорошем вакууме (лучше 10^{-2} Па) не наблюда-

данным инфракрасной (ИК) спектроскопии в области 3200—3700 см⁻¹. На рис. 43 показано характерное изменение ИК-спектров в этой области для электролизованных образцов. Было показано, что общее возрастание интенсивности соответствующих полос поглощения пропорционально исходной концентрации структурной примеси алюминия с щелочными ионами-компенсаторами. Алюмоводородные дефекты в отличие от алюмо-щелочных не образуют центров окраски при облучении при $T > 150$ К. Именно этим и объясняется потеря способности кварца к окрашиванию после электролиза

ется. Изучение кинетики проводимости при электролизе в вакууме показало, что перенос зарядов носит сложный характер и может быть условно разделен на два процесса. На первом этапе до установления электрического равновесия, определяемого температурой и напряженностью приложенного поля, происходят образование объемного заряда и блокирование электродов. Большой градиент концентрации носителей заряда в прианодном краевом слое приводит к своеобразному распределению потенциала поля по образцу. При этом электрическое поле в прианодной части может достигать значения 10^5 В/см при внешнем поле — 2 — $3 \cdot 10^3$ В/см. Поскольку по данным ЭПР-измерений имеет место образование дырочных О-центров, то нет сомнений, что носитель отрицательного заряда — термически возбужденный электрон от этого дефекта. До установления равновесия имеет место частичный вынос междуузельных заряженных ионов (как щелочных, так и Mg^{2+} , Fe^{2+}).

Оценка числа носителей заряда в прианодном слое показывает, что оно превышает на 1—2 порядка концентрацию Al-дефектов. Это означает, что имеет место удержание электронов в прианодном слое на уровнях захвата, характерных для поверхностных дефектов. Глубина такого слоя зависит от величины внешнего электрического поля, и понижение напряжения приводит к перераспределению как электронов в прианодной части, так и щелочных катионов в прикатодной. Следствием этого является обратный ток. Окончательное равновесное состояние распределения носителей заряда устанавливается по завершении окрашивания. В этом случае даже с увеличением температуры сила тока уменьшается и имеет тенденцию слабого падения во времени. В этой стадии перенос заряда протекает главным образом по электронным дефектам в валентной полосе, а его величина определяется относительным положением уровня Ферми. Необходимо также учитывать эффект инжекции электронов с электродов. Если спектры ЭПР Al-центров в облученном (при $T \approx 300$ К) и электролизованном в вакууме кристаллах идентичны, то спектры оптического поглощения этих образцов имеют характерные отличия (рис. 44).

Интенсивность образующейся при электролизе окраски для природного образца в пределах 930—1030 К почти не зависит

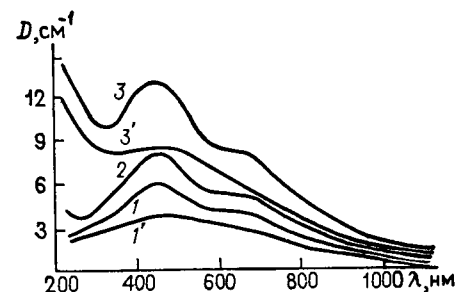


Рис. 44. Спектры оптического поглощения природного кварца в поляризованном свете:

1, 1' — образец после электролиза в вакууме; 2 — тот же образец после γ -облучения (доза $2,58 \cdot 10^5$ Кл/кг); 3, 3' — исходный электролизованный образец после γ -облучения (доза $2,58 \cdot 10^5$ Кл/кг); 1, 2, 3 — необыкновенная волна; 1', 2', 3' — обыкновенная волна. D — коэффициент поглощения

от температуры. В то же время скорость продвижения фронта окраски возрастает с увеличением температуры. Как показывают исследования ИК-спектров, концентрация водорода в образцах, электролизированных в вакууме, практически равна исходной (точнее — незначительно возрастает). Обращает на себя внимание отсутствие поглощения в ультрафиолетовой области в электролизированных в вакууме образцах по сравнению с облученным исходным кварцем. Ранее уже отмечалось, что поглощение в ультрафиолете ($\lambda < 300$ нм) связано с электронными центрами, которые, естественно, отсутствуют в кварце, окрашенном вакуумным электролизом. Вынос щелочных ионов в данном случае не сопровождается вхождением протонов, а зарядовая нейтральность частично обеспечивается удалением соответствующего числа электронов, чему способствует высокая температура процесса. Окрашивание облучением (т. е. формирование дырочных центров) сопровождается образованием эквивалентного количества электронных центров, полосы поглощения которых лежат в ультрафиолете.

Наличие в спектрах электролизированных в вакууме образцов полос поглощения 450 и 620 нм, типичных и для радиационной дымчатой окраски, лишний раз свидетельствует о том, что эта последняя обязана своим происхождением чисто дырочным Al-центрам, не возмущенным щелочными ионами-компенсаторами. Как отмечалось, такое «возмущение» имеет место в радиационных цитринах (сдвиг полосы от 450 к 390 нм). Электролиз в вакууме таких цитринов приводит к их окрашиванию в дымчатый цвет, что, по-видимому, связано с распадом литиево-водородных комплексов при высокой температуре ($T > 830$ К) обработки и образованием обычных Al-центров дымчатой окраски.

Интенсивность дымчатой окраски образцов, окрашенных электролизом в вакууме, может быть повышена путем γ -облучения, хотя и не может таким образом быть доведена до уровня насыщения, характерного для радиационных центров в исходных образцах. Наблюдаемый эффект возрастания плотности окраски при γ -облучении можно объяснить особенностями окрашивания при электролизе в вакууме. Поскольку процесс окрашивания при этом сводится в сущности к выносу эквивалентного количества электронов и катионов-компенсаторов, то он лимитируется количеством и подвижностью ионов — носителей заряда. В тех случаях, когда зарядовая компенсация осуществляется не щелочными ионами, а малоподвижными интерстиционными ионами типа Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} и другими, соответствующее количество центров не будет преобразовываться в центры дымчатой окраски при электролизе. В то же время при γ -облучении природа компенсатора гораздо меньше влияет на процесс окрашивания (исключая случай, когда компенсатором является протон), и указанные центры вносят дополнительный вклад в окраску. То, что при этом достигается уровень насыщения исходных образцов, можно объяснить частичной «нейтрализацией» Al-центров водородом, а в основном — выносом щелочных ионов из кристалла,

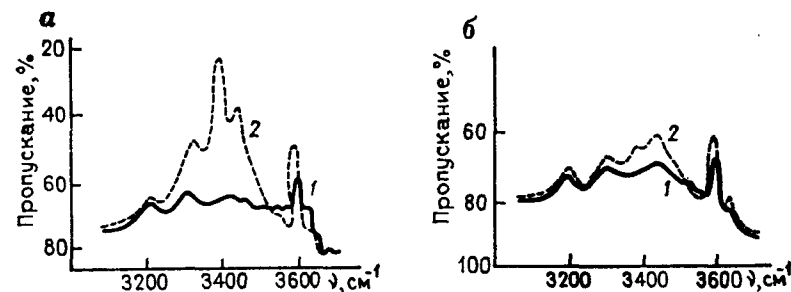


Рис. 45. Инфракрасные спектры пропускания исходных (1) и термохимически обработанных (2) образцов, приготовленных из $\langle r \rangle$ (а) и $\langle c \rangle$ (б) пирамид роста кристалла синтетического кварца

вследствие чего существенно изменяются значения сечений захвата электронов в ловушках и рекомбинации стационарных дырок с электронами.

Совсем иной характер носит термохимическая обработка кварца при высоких температурах ($T > 830$ К) водными растворами соляной кислоты. Проведенные исследования показали, что интенсивность ОН (Al)-полос, формирующихся при термохимической обработке (рис. 45), пропорциональна интенсивности исходной дымчатой окраски, т. е. концентрации алюминиево-щелочных центров. При этом, как и следовало ожидать, при такого рода замещениях обработанные кварцы теряют способность к окрашиванию под действием γ - или рентгеновского излучений. Оказалось, что термохимическая обработка носит сложный диффузионный характер. Наряду с образованием внешней, полностью неокрашенной зоны, имеет место ослабление дымчатой окраски во внутренних зонах образцов — процесс, также существенно зависящий от температуры и времени. На основании температурной зависимости глубин очистки и ослабления окраски были рассчитаны энергии активации этих процессов, которые равны 0,7 и 0,2 эВ соответственно.

Несколько неожиданный результат был получен при термохимической обработке синтетического аметиста, для которого, в противоположность кварцу с дымчатой и цитриновой окраской, наблюдалось уменьшение интенсивности ОН-спектра. Проведенные ЭПР-измерения показали, что в таких кристаллах содержание структурного железа после термохимической обработки уменьшается примерно вдвое. По данным же количественного спектрального анализа, для обычных дымчатых кварцев концентрация примеси железа уменьшается термохимической обработкой почти на порядок.

Такое различие представляется естественным, так как в первом случае вносится структурное железо, тогда как во втором —

главным образом железо интерстиционного характера. Что касается уменьшения концентрации ОН-групп при термохимической обработке аметиста, то оно объясняется тем, что протоны выполняют роль щелочных зарядов компенсаторов при изоморфных замещениях Si^{4+} на Fe^{3+} , имеющих место в аметистах. Уменьшение же числа ионов железа в кристалле влечет за собой уменьшение числа протонов-компенсаторов.

Уже в первом исследовании было замечено, что в процессе термохимической обработки, наряду с вхождением протонов в кварц и нейтрализацией центров окраски, практически не наблюдается выноса щелочных ионов из кристалла. Поскольку диффузия протонов в кристалл означает внесение соответствующего количества положительных зарядов, а зарядовая нейтральность системы не должна нарушаться, должен обязательно иметь место вынос положительных зарядов из кристалла. При этом возможно вхождение отрицательных зарядов. Однако спектрохимический анализ и ИК-спектры показали отсутствие хлора и гидроксила (единственно возможных в данном случае анионов). Приведенные экспериментальные факты позволяют предположить, что баланс заряда в основном осуществляется за счет выноса примесных катионов железа.

Можно полагать, что полностью обесцвеченная зона соответствует тем участкам кристалла, в которых ионный обмен полностью завершился (необходимо иметь в виду, что для компенсации трех вошедших протонов достаточно выноса одного иона железа Fe^{3+}), тогда как ослабление окраски во внутренней зоне, по-видимому, связано с ионообменными процессами Me^{1+} (Na^{1+} , Li^{1+}) \rightarrow H^{1+} , аналогичными тем, которые происходят при кислотной обработке цеолитов. В рамках рассматриваемой модели энергия 0,7 эВ описывает процесс выноса железа, тогда как 0,2 эВ соответствует упомянутому частичному выщелачиванию кристалла.

Таким образом, по конечному результату процесс термической обработки близок к электролизу на воздухе, но, в отличие от последнего, вынос щелочных ионов-компенсаторов при этом не наблюдается. В этом отношении процесс термохимической обработки ближе к электролизу в вакууме. Различия в поведении кристаллов, которые очищены от щелочных ионов, и кристаллов, в которых эти ионы, несмотря на ту или иную обработку, сохранены, особенно наглядно видны по результатам реакторного облучения. Если образцы, подвергшиеся термохимической обработке или электролизу в вакууме, после реакторного облучения дозой $\approx 1 \cdot 10^{18}$ нейтрон/см² восстанавливают способность обесцвечивания при нагревании или окрашиваются при γ -облучении, то образцы после электролиза на воздухе эти свойства не восстанавливают. Этот факт лишний раз свидетельствует о важной роли щелочных ионов как компенсаторов исходных дырочных центров, так и электрон-захватывающих дефектов, образующихся при облучении.

Радиационные дефекты и радиационно-стимулированная диффузия щелочных ионов

Выше были рассмотрены спектры ЭПР Al- и Ge-центров, возникающие под действием ионизирующей радиации. В настоящем разделе будут приведены данные по ЭПР и оптической спектроскопии радиационных дефектов, образующихся под действием реакторного, протонного или электронного облучений. Такие центры возникают в синтетическом кварце в отличие от природных, для которых они также описаны только после воздействия соответствующими дозами указанных видов излучения. Приведенные расчеты показали, что при γ -воздействии вероятность образования точечных дефектов в кварце невелика. В случае облучения электронами пороговая энергия смещения ионов кислорода (образования вакансий) существенно зависит от степени совершенства кристаллической решетки. В случае облучения электронами с энергией 2 МэВ она составляла 50 ± 5 эВ для кварца, выращенного с малой скоростью ($\approx 0,2$ — $0,3$ мм/сут), и 15 ± 5 эВ — для кварца, выращенного с большой скоростью (≈ 1 мм/сут). Для нейтронов эта зависимость более слабая.

Учитывая кристаллохимические особенности кварца, следовало ожидать, что набор радиационных дефектов непримесной природы сводится к следующим: вакансии кислорода, дивакансия кислорода, вакансии кремния, дивакансия кислород-кремния, междоузельный кислород, дефекты типа разорванных связей в результате смещения атомов. Дефекты типа междоузельного кремния не описывались и поэтому не обсуждаются.

Следует отметить, что некоторые из вышеперечисленных дефектов могут образовываться в небольшом количестве и в процессе роста (в частности, возникновение равновесного для данных термодинамических условий роста количества вакансий кислорода будет иметь место в любом кристалле). Однако опыт показывает, что практически все дефекты такого типа приурочены к неупорядоченным (или плохо упорядоченным) местам кристаллической решетки; в результате вариации кристаллического поля приводят к их ЭПР ненаблюдаемости. Присутствие таких дефектов фиксируется по появлению широких полос поглощения в соответствующих областях спектра.

В табл. 7 приведены основные спектроскопические характеристики наблюдавшихся в кварце методом ЭПР центров непримесной природы, получившие в литературе название дефектов E-типа. Связь между полосами оптического поглощения и спектрами ЭПР дефектов определенного типа зачастую неоднозначна, поскольку многие работы по изучению оптического поглощения проводились без ЭПР-измерений или ЭПР-исследования — без оптических измерений.

Как спектр ЭПР, так и особенности спектра оптического поглощения существенно меняются в зависимости от интегральной дозы облучения. С ростом дозы на первом этапе (до $\approx 10^{17}$ 10*

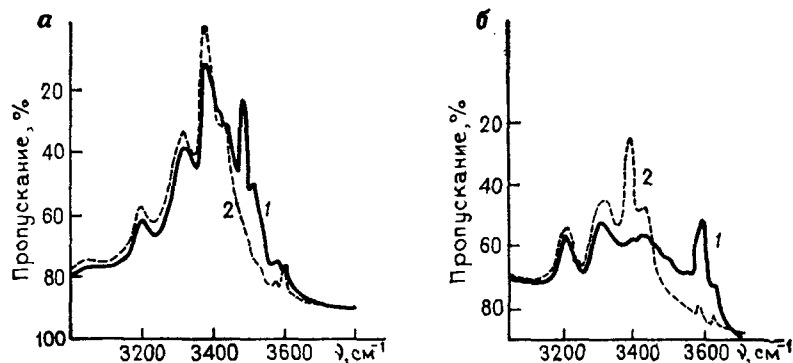


Рис. 46. Инфракрасные спектры пропускания природного (а) и синтетического (б) кварца до (1) и после (2) γ -облучения (доза $13 \cdot 10^3$ Кл/кг)

частиц/см²) происходит возрастание числа центров типа кислородных вакансий, в дальнейшем увеличиваются концентрации более сложных центров типа дивакансий кислород-кремний и междузельного кислорода, появление которых связано фактически с разрушением кремнекислородных тетраэдров. Структурные особенности кварца, подвергнутого воздействию больших нейтронов, хорошо изучены. Оказалось, что в определенном интервале интегральных доз структура облученного кварца приобретает определенное сходство со структурой высокотемпературного β -кварца, что обусловлено закономерным смещением ионов кислорода в процессе облучения. Это сходство начинает уменьшаться при дозах $> 7 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см², поскольку при таких интегральных дозах становится заметным процесс аморфизации кварца. Характерные изменения происходят со спектрами оптического поглощения синтетического кварца в ИК-области (3000—3700 см⁻¹) в результате реакторного облучения.

Поскольку примесь водорода в кварце имеет кислотное происхождение, кристаллы искусственного кварца, синтезируемые в существенно щелочных системах, как правило, бедны ОН-дефектами. Исключение составляют кристаллы, полученные при повышенных пересыщениях и обогащенные неструктурной примесью. Поэтому можно предполагать, что характерная для таких кристаллов полоса 3590 см⁻¹ относится к валентным колебаниям ОН-групп в кремнекислородных тетраэдрах с частично разорванными связями (ОН Si-дефекты).

На рис. 46 представлены ИК-спектры такого синтетического кварца до и после γ -облучения. Видно, что влияние облучения сводится к перераспределению в спектре интенсивностей ОН-полос различного типа: убыванию ОН (Al/Li) — и ОН (Si) и, возрастанию ОН (Al)-полосы. В случае синтетического кварца следует предположить, что невозмущенная ОН (Si)-полоса распо-

ложена в той области, что и ОН (Al)-полоса (при 3385 см⁻¹). Особенности поведения ИК-спектров могут быть объяснены перераспределением электронов и миграцией щелочных ионов в процессе облучения. Кинетика перераспределения интенсивностей полос для случая синтетического кварца (по изменению пропускания для полос 3385 и 3590 см⁻¹) показана на рис. 47. Следует отметить, что для природного кварца эта зависимость носит аналогичный характер, но со сдвигом насыщения в сторону больших доз ($2,58 \cdot 10^4$ Кл/кг).

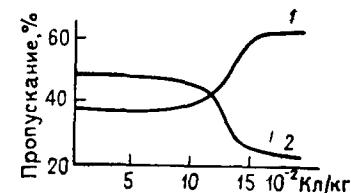


Рис. 47. Изменение интенсивности полос поглощения 3385 (1) и 3590 см⁻¹ (2) от дозы γ -облучения для синтетического кварца

Эти данные показывают, что воздействие ионизирующей радиации приводит к радиационно-стимулированной диффузии примесных щелочных ионов в кристаллах кварца. Такая миграция обусловлена тем, что щелочные ионы-компенсаторы расположены вблизи $[AlO_4^{5+}]$ -комплексов, теряющих при облучении электроны. В результате в местах локализации таких комплексов образуются области положительного заряда и электронные центры в других местах решетки. Поскольку кулоновские силы с расстоянием убывают очень медленно, то потеря заряда в какой-либо точке кристаллической решетки вызывает миграцию подвижных ионов — носителей заряда. Этому в значительной степени способствует открытый характер структуры кварца, содержащей структурные пустоты, соединенные каналами диаметром до 0,2 нм. Что же касается протонов, то, поскольку энергия их связи с кислородами дефектных (алюминиевых) тетраэдров много больше, чем для щелочных ионов, радиационно-стимулированная диффузия протонов в кварце практически отсутствует. В этом случае при облучении происходит рекомбинация непрерывно генерируемых стационарных «дырок» с выбитыми электронами, а центры дымчатой окраски на алюминиево-водородных дефектах не образуются. Именно этим, как выше отмечалось, объясняется образование не окрашивающегося облучением кварца при термохимической обработке или электролизе на воздухе, когда алюмощелочные центры преобразуются в алюмоводородные.

В случае γ -облучения дозами $> 2,58 \cdot 10^3$ Кл/кг в кристаллах кварца с примесью германия происходит перезахват электронов на дефектах непримесного характера (линии ЭПР, соответствующие Ge-центрам, исчезают практически полностью). Этот процесс обусловлен тем, что уровни дефектов непримесного характера имеют большую глубину, чем уровни захвата Ge-центров (данные о положении максимумов полос оптического поглощения приведены выше). Очевидно, процесс перезахвата электронов сопровождается перераспределением щелочных ионов, а именно их диффузией от мелких электронных ловушек и к более глубоким.

Силификация и рост кристаллов кварца

В работах Н. В. Белова неоднократно высказывалась мысль о том, что основной «динамической» формой существования двуокиси кремния в растворе (а возможно, и в расплаве) является не тетраэдрический ион $[\text{SiO}_4]^{4-}$ или комплекс $\text{Si}(\text{OH})_4$, а нейтральная молекула SiO_2 . В соответствии с этим представлением образование столь характерных для кристаллических структур силикатов кремнекислородных тетраэдров происходит непосредственно на поверхности растущего кристалла из двух кислородов, принадлежащих твердой фазе, и двух других, принадлежащих присоединяющейся молекуле SiO_2 (процесс силификации). В частности, формирование с помощью такого механизма трехмерного кремнекислородного каркаса предполагает существование на поверхности твердой фазы подходящих «посадочных площадок» в виде двух атомов кислорода, принадлежащих двум различным тетраэдрам кристаллической структуры, отстоящих друг от друга на расстоянии, равном длине ребра кислородного тетраэдра.

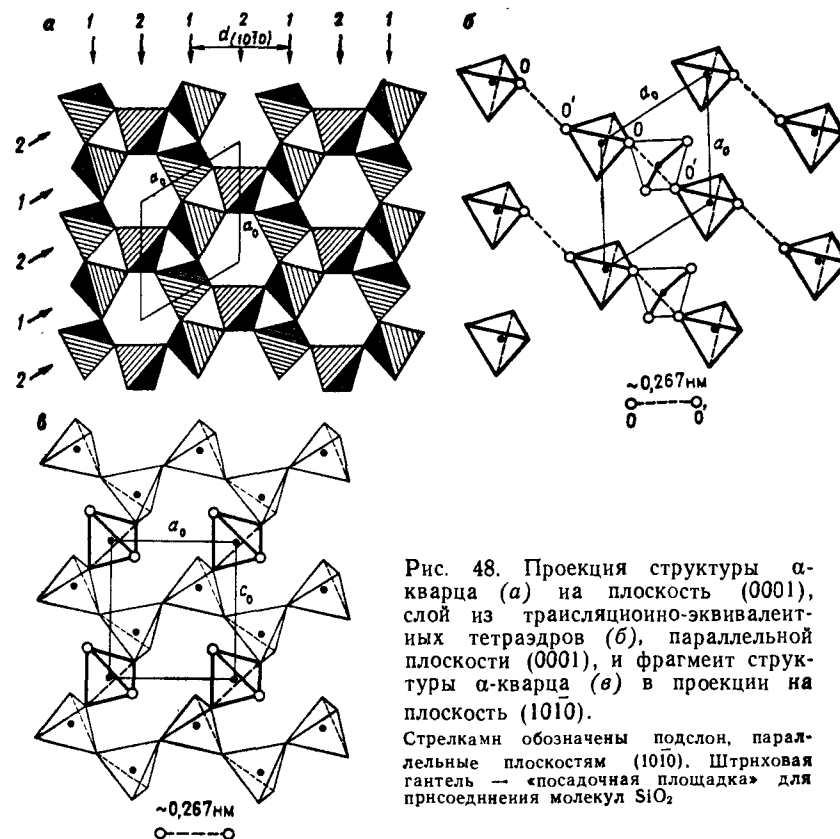
Исследования морфологии и кинетики роста различных граней кристаллов кварца, получаемых гидротермальным методом, позволяют выделить следующие основные особенности роста:

1. Поверхности пинакоида $\{0001\}$ и близкие к ним направления нарастают в основном путем нормального отложения вещества с формированием характерного ячеистого рельефа (поверхность типа «булыжная мостовая»). Тангенциальный рост на поверхности пинакоида наблюдается лишь при наличии в кристалле ростовых дислокаций с винтовой компонентой вектора Бюргерса.

2. Грани положительной и отрицательной тригональных призм, которым на поверхностях скоростей роста соответствуют седловые точки, очевидно, так же, как и пинакоид, нарастают по нормальному механизму, хотя взаимосвязь рельефа с механизмом отложения вещества в этом случае более сложная.

3. Грани гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ — типично сингулярные поверхности — практически не нарастают в нормальном направлении. Отсюда невозможность выращивания крупных кристаллов кварца на точечных затравках и необходимость использования затравок в виде пластин или стержней. Морфологические данные показывают, что отложение вещества на гранях $\{10\bar{1}0\}$ происходит только в тангенциальных направлениях.

4. Механизм нарастания граней основных ромбоэдров пока достоверно не установлен. Близкие к нулю скорости роста, характерные для этих граней при низких пересыщениях, позво-



ляют отнести их, подобно граням гексагональной призмы, к сингулярному типу.

Непосредственное рассмотрение модели кристаллической структуры α -кварца (рис. 48) показывает, что основные особенности кинетики роста монокристаллов этого минерала легко объяснить с позиций предложенного механизма силификации.

Кристаллическую структуру кварца можно разделить параллельно плоскости (0001) на идентичные слои, составленные из трансляционно-эквивалентных кремнекислородных тетраэдров, расположенных в узлах правильной гексагональной сетки. На период повторяемости вдоль оси L_3 приходится три таких слоя, связанных между собой поворотом на 120° и переносом вдоль оси на треть трансляции (ось 3_1 или 3_2). В каждом слое тетраэдры расположены так, что пара противоположных ребер каждого тетраэдра почти параллельна плоскости (0001) (угол наклона составляет $\sim 12^\circ$ для α -кварца и 0° для β -кварца). При этом атомы кислорода, образуя верхние ребра тетраэдров одного слоя, одновременно, но уже в другой комбинации образуют нижние ребра тетраэдров вышележащего слоя. Поэтому на поверхности пина-

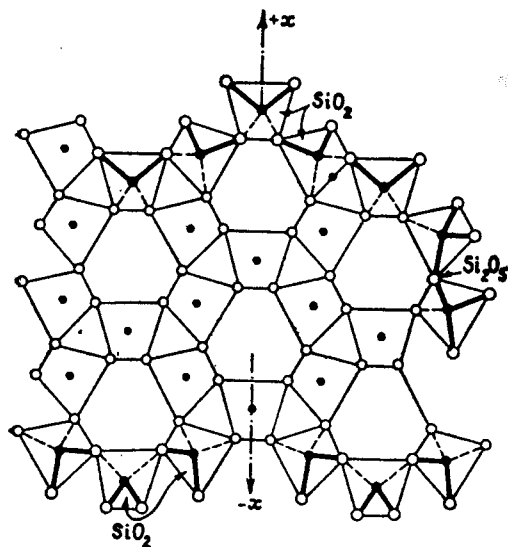


Рис. 49. Проекция структуры α -кварца на плоскость (0001). Схема присоединения молекул SiO_2 в направлениях $+x$ и $-x$

SiO_2 , которым в структуре соответствуют две более длинные $\text{Si}-\text{O}$ связи, а в направлении $+x$ молекулы с более короткими связями. Если предположить, что в растворе имеются три сорта молекул SiO_2 : в основном (О) — с более короткими связями $\text{Si}-\text{O}$, промежуточном (П) — с одной более короткой и одной более длинной связью и в возбужденном (В) — с обеими длинными связями состояниях и что относительное содержание n каждого сорта молекул в растворе подчиняется неравенству $n_{\text{O}} > n_{\text{П}} > n_{\text{В}}$ (такое предположение является очевидно наиболее естественным), то становится понятным не только относительно большая скорость нарастания граней тригональных призм, но и тот экспериментальный факт, что скорость роста положительной тригональной призмы в несколько раз превосходит скорость роста отрицательной.

Совершенно иная картина наблюдается на гранях гексагональной призмы. Параллельно плоскости (1010) период идентичности структуры можно разделить на два подслоя (рис. 49): один более плотный, состоящий из полярных цепочек тетраэдров, вытянутых вдоль оси L_2 , и другой — из одиночных тетраэдров, соединяющих подобные цепи между собой. На рис. 49 хорошо видно, что после формирования одиночных тетраэдров дальнейшее присоединение молекул SiO_2 , в соответствии с обсуждаемым механизмом силификации, невозможно из-за отсутствия подходящих «посадочных площадок». Внешне свободные атомы

когда всегда существуют «благоприятные» условия для присоединения молекул SiO_2 и построения кристалла по нормальному механизму. На рис. 48, б показаны две присоединяющиеся молекулы (штриховая гантель изображает посадочную площадку).

Аналогичным образом присоединением одиночных молекул SiO_2 можно «строить» структуру кварца в направлениях $+x$ и $-x$. В этих случаях отложение вещества происходит в два этапа. Как видно из рис. 49, два из трех тетраэдров присоединяются к боковым ребрам, а один — к торцовому (по отношению к рассматриваемой оси x) ребру. При этом в направлении $-x$ ориентированы молекулы

кислорода, принадлежащие разным тетраэдрам (обозначены на рисунках незалитыми кружками), разнесены на расстояние, значительно превосходящее 0,267 нм — длину ребра кремнекислородного тетраэдра (в нижней части рис. 48, в соответствующем масштабе изображено ребро кремнекислородного тетраэдра в виде гантели). Поэтому грани гексагональной призмы не могут нарастать с помощью нормального механизма. Отложение вещества на этих гранях, вероятно, происходит лишь в торцах ступеней, поскольку торцам соответствуют самые различные направления кристаллической структуры, в том числе и эффективно нарастающие поверхности пинакоида.

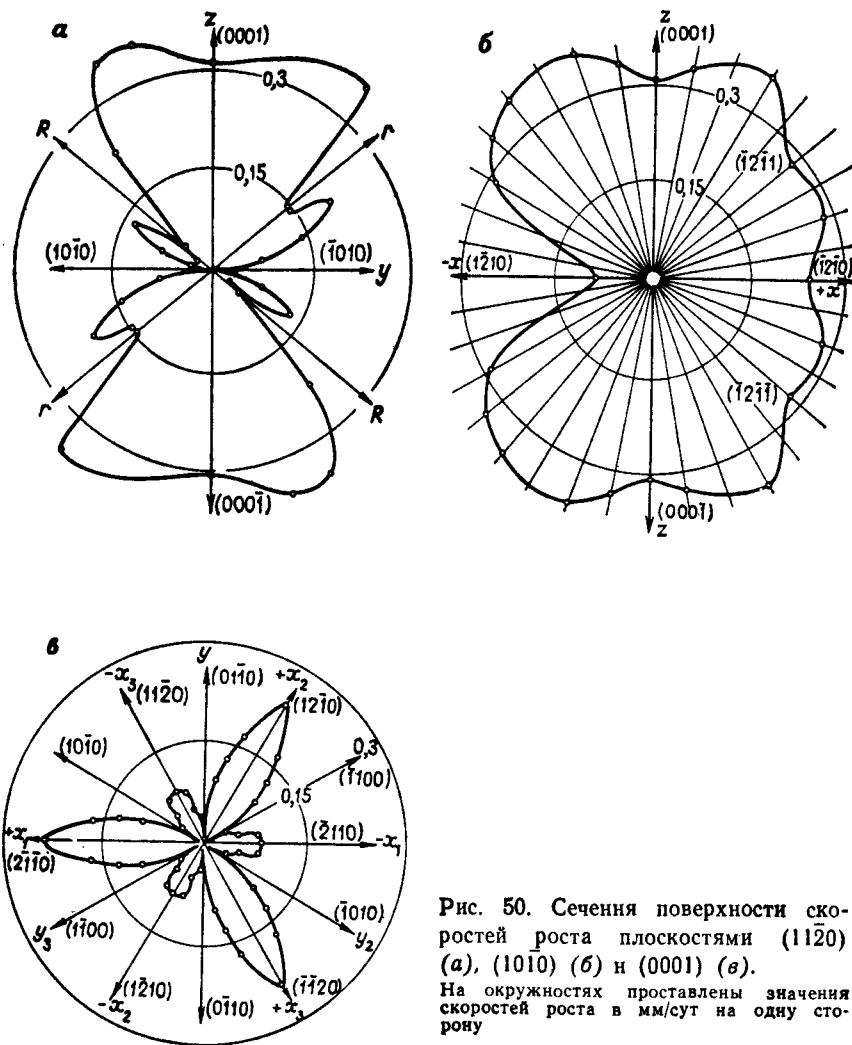
Сходная, хотя и менее четко выраженная ситуация имеет место на гранях основных ромбоэдров. Здесь также расстояние между свободными атомами кислорода значительно превышает длину ребра тетраэдра, что делает невозможным прямое присоединение одиночных молекул SiO_2 к кристаллической структуре. Можно предполагать, что нарастание по этим граням, так же как и по граням гексагональной призмы, в основном происходит с помощью тангенциального механизма.

Анализ особенностей полярной диаграммы скоростей роста кристаллов синтетического кварца

Определенные выводы в отношении возможного механизма роста кристаллов кварца на затравочных пластинах различных ориентаций могут быть сделаны на основе анализа геометрии поверхности скоростей роста этих кристаллов. Для построения этой поверхности при фиксированных условиях синтеза производилось наращивание кварца на пластинах различной ориентации. Использовались «веера» затравок, вырезанных с угловым интервалом $\sim 10^\circ$ в трех важнейших кристаллографических зонах кристалла с осями x , y и z .

Значения нормальных скоростей роста, замеренные непосредственно по толщине выросшего слоя, использовались для построения сечений полярной диаграммы. Поскольку кварц лишен центра инверсии, а кристаллографическая ось y не является осью симметрии, противлежащие плоскости каждой затравочной пластины из y -веера физически различны. Следовательно, они должны нарастать с разными скоростями. Аналогичное замечание относится и к пластинам z -веера, поскольку ось z (L_3) не является осью симметрии четного порядка.

Для измерения скоростей роста в указанных направлениях использовался следующий прием. В процессе проведения цикла выращивания дважды резко изменялся перепад температур между камерами роста и растворения. При этом, естественно, изменялась скорость роста и, как следствие, концентрация примеси алюминия в кристалле. При последующем γ -облучении в таких кристаллах отчетливо выявляются две резкие зоны изменения интенсивности



дымчатой окраски, соответствующие моментам изменения режимов выращивания. Нормальная скорость вычислялась путем деления толщины выросшей зоны на соответствующее время кристаллизации. Толщина зоны измерялась под микроскопом в полированных пластинах x -, y - и z -срезов для кристаллов, выращенных на затравках x -, y - и z -веров соответственно. Сечения поверхности скоростей роста, построенные по измеренным значениям скоростей, представлены на рис. 50.

Приведенные сечения дают, конечно, лишь приближенное представление о форме поверхности скоростей. Это связано, во-пер-

вых, с относительно малой плотностью экспериментальных точек (примерно через 10° , а иногда и через 20°). Во-вторых, для многих направлений, особенно для направлений быстрого роста, невозможно отмерить истинную скорость, поскольку фронт кристаллизации состоит из участков различных граней сложных символов. Во всех таких случаях фиксировалась средняя скорость перемещения фронта кристаллизации.

Анализ сечений полярной диаграммы позволяет выделить четыре типа направлений, которым соответствуют различные типы рельефа фронта роста и, возможно, различные механизмы нарастания кристалла.

1. Сингулярные минимумы. Им соответствуют грани с характерными признаками слоистой кристаллизации и конусовидными холмиками—аксессуориями роста, а именно: грани m , R и r . Несмотря на указанные морфологические признаки, представляется сомнительным, чтобы дислокационный механизм играл существенную роль в стимулировании процесса отложений вещества по этим граням. Как показывают данные рентгеновской топографии, для пирамид роста (R) и (r) характерна относительно высокая плотность ростовых дислокаций ($10^3—10^4$), ориентированных почти нормально к поверхности роста, причем часть дислокаций имеет винтовую компоненту. На поверхности этих граней обычно присутствует лишь небольшое число холмиков роста. Что же касается нарастания грани R , то для нее, как известно, основным стимулятором роста являются двойниковые аксессуары (рост во входящих углах по границам дофинейских двойников).

2. Мелкие, несингулярные минимумы. Типичным примером является поверхность пинакоида. Еще в ранних опытах по выращиванию кварца было обнаружено, что небольшие отклонения (до $10-20^\circ$, в зависимости от направления перекося) поверхности затравки от плоскости пинакоида существенно не изменяют ни морфологии поверхности грани, ни ее скорости роста. Нами были поставлены специальные опыты по наращиванию кварца на затравках пинакоида и на пластинах, отклоненных (в направлениях осей x и y) на углы 2, 3, 4 и 5° . Было установлено, что скорости роста в этих направлениях практически совпадают со скоростью роста пинакоида (измерения толщины выросшего слоя производились под микроскопом).

Таким образом, было показано, что полярная диаграмма в близкой окрестности направления $[0001]$ представлена участком сферы (т. е. участком поверхности с положительной кривизной), расположенной внутри «мелкого» несингулярного минимума. Такое локальное строение полярной диаграммы объясняет следующие особенности роста базисной поверхности:

а) образование куполовидных аксессуарий, формирующих поверхность типа «булыжная мостовая». Такой рельеф является проявлением неустойчивости на поверхности базиса. Если же в кристалле имеются дислокации с винтовой компонентой, ориен-

тированные нормально к поверхности базиса, то на фоне этого рельефа формируются конусовидные акцессории с активными вершинами. При достаточной плотности дислокаций и длительном периоде роста такие акцессории сплошь покрывают базисную поверхность. Можно отметить, что даже на этих акцессориях (особенно на их периферических участках) часто хорошо заметно образование неустойчивостей;

б) образование специфических «бортиков» по ребрам поверхности базиса там, где она пересекается с гранями основных ромбоэдров положительной тригональной дипирамиды или тригональных призм. Действительно, при «конкуренции» различных направлений на границах с перечисленными, относительно медленно растущими гранями, устойчивыми должны быть поверхности, которым на полярной диаграмме соответствуют минимумы, т. е. поверхности, немного отклоняющиеся от плоскости базиса.

3. Седловые точки. К ним относятся: положительная и отрицательная — тригональные призмы и положительная тригональная дипирамида. Как видно на рис. 50, а и б, призмам $+x$ и $-x$ в сечении xz соответствуют мелкие несингулярные минимумы (аналогично минимуму, характерному для плоскости базиса). В то же время в сечении xu этим направлениям соответствуют ярко выраженные максимумы. Аналогичная ситуация, очевидно, имеет место и для граней дипирамиды, поскольку в отстоящих от плоскости xz на 30° по азимуту сечениях yz располагаются два глубоких сингулярных минимума, соответствующих граням основных ромбоэдров. Седловой характер указанных точек определяет своеобразное поведение этих поверхностей в процессе кристаллизации. Если выращивание проводится на затравочной пластине, параллельной какой-либо плоскости u -зоны, то поверхности перечисленных граней обязательно появляются на кристалле и формируют собственные пирамиды роста. Следует, конечно, помнить, что по мере увеличения размера кристалла упомянутые грани будут постепенно вытесняться медленно растущими сингулярными гранями m , R и z .

Если же затравочная пластина ориентирована параллельно оси z , то поверхности тригональных призм (поскольку им соответствуют направления максимальных — в этом сечении — скоростей) вовсе не появляются на растущем кристалле, исключая, конечно, случай, когда используется затравка среза $-x$.

4. Направления максимальных скоростей роста, т. е. участки поверхности диаграммы с положительной кривизной. В этих направлениях происходит бурный рост, который в практике выращивания кристаллов принято называть регенерацией. Фронт роста при этом обычно представляет многоглавую или ребристую поверхность, составленную участками граней сложных индексов. Формирующийся кристалл состоит из мозаики различных пирамид роста, что особенно хорошо выявляется по неоднородности распределения дымчатой окраски в облученных образцах. Аналогичная секториальность «второго порядка» проявляется иногда

и в пирамидах роста поверхностей третьего типа. Так, например, в u -облученных z -пластинах, вырезанных из пирамид $<+x>$, наблюдается характерная полосчатость, параллельная одной (или обоим) граничащим плоскостям гексагональной призмы. Аналогичная картина (но уже в рентгеновском контрасте) наблюдается на рентгеновских топографиях таких пластин (см. гл. 4). Происхождение этой полосчатости впервые было объяснено А. А. Штернбергом в 1958 г. В процессе развития неустойчивости на поверхности $+x$ образуются ступеньки почти нерастущих граней — m . При нормальном продвижении основной поверхности эти ступени перемещаются лишь в тангенциальном направлении, так что на поверхности кристалла все время присутствует входящий угол. Преимущественный захват центров окраски в этих направлениях формирует «паразитные» пирамидки роста n , вытянутые вдоль оси x , имитирующие своеобразную зональность кристалла.

Необходимо отметить, что сложное и изменяющееся во времени строение рельефа поверхности приводит к периодическому искривлению ростовых дислокаций в $<+x>$. По мере перемещения фронта роста дислокации пересекают различно ориентированные участки поверхности и, стремясь сохранить нормальное к ним положение, меняют свое направление. Именно с этим обстоятельством, а не с изменением условий роста связаны особенности поведения дислокаций в пирамиде $<+x>$.

Особенности дислокационного строения механизмов роста граней пинакоида и гексагональной призмы

Как подробно рассмотрено в гл. 4, для поверхности пинакоида в условиях однородного роста, т. е. при отсутствии признаков вырождения с формированием многоглавой поверхности и, как следствие, дефектного («прокольного») строения кристаллов, характерно полицентрическое, ячеистое строение с двумя основными типами рельефа:

- а) поверхность типа «булыжная мостовая», образованная округлыми акцессориями без точечных вершин;
- б) поверхность, построенная конусообразными концентрическими слоистыми акцессориями с точечными вершинами.

Иногда наблюдаются различные комбинации этих двух типов рельефа. Помимо указанных форм, для кристаллов, выращенных при высоких пересыщениях, наряду с обычными концентрически слоистыми акцессориями отмечено образование акцессорий с макроспиральным строением.

Ростовые дислокации в синтетических кристаллах кварца были впервые обнаружены и исследованы методами избирательного травления, термического декорирования, а также при оценке оптической однородности выросшего материала по теневым проекциям. Было установлено, что ростовые дислокации ориентированы почти нормально к поверхности роста. В пирамиде $<c>$ они образуют расходящиеся в пределах до 25° пучки. Плотность

дислокаций относительно невелика и составляет в среднем $(10^2 - 10^3)/\text{см}^2$. Основная масса ростовых дислокаций берет начало на поверхностных дефектах затравки, а также наследуется от дислокаций, содержащихся в ней. Часть дислокационных пучков зарождается на посторонних включениях, захваченных кристаллом в процессе роста.

Проведенные в дальнейшем рентгенотопографические исследования синтетического кварца подтвердили дислокационную природу линейных ростовых дефектов и позволили определить характер векторов Бюргерса. Большинство дислокаций в $\langle c \rangle$ оказалось краевого типа ($b=a$), лишь около 15 % дислокаций имели винтовую компоненту и не погасали в отражении (0003). Отмечалась также приуроченность дислокаций к границам ячеистого рельефа. Представляло несомненный интерес использовать метод рентгеновской топографии для того, чтобы определить, влияют ли дислокации на механизм роста поверхности базиса и существует ли какая-нибудь связь между рельефом и дислокационным строением кристалла. С учетом морфологических исследований были проведены опыты по синтезу кристаллов различной степени совершенства и подготовлены препараты для рентгенотопографических съемок.

Ранее было показано, что использование бездислокационных затравочных пластин и специальных технологических приемов выращивания обеспечивает получение крупных практически бездислокационных пирамид $\langle c \rangle$. При этом было замечено, что рельеф типа «булыжная мостовая» возникает обычно на c -границе бездислокационных кристаллов, в то время как базисная поверхность кристаллов с дислокациями покрывается аксессуориями с точечными вершинами. Тот факт, что скорость роста поверхности базиса бездислокационных кристаллов по порядку величины равна скорости роста этой поверхности для кристаллов, содержащих дислокации, свидетельствует об ином, недислокационном механизме нарастания пинакоида. Можно присоединиться к мнению К. Джексона [27], который полагает, что на пинакоидальной поверхности кварца имеет место нормальное отложение вещества (с образованием характерного для неустойчивого фронта роста ячеистого рельефа), типичное для шероховатых граней. Подтверждение упомянутой точки зрения найдено при анализе морфологических деталей поверхности пинакоида бездислокационных кристаллов кварца. Для таких кристаллов характерно несколько порядков ячеистой структуры; поверхность каждой ячейки сложена более мелкими ячейками, на которых, в свою очередь, иногда удается рассмотреть еще более мелкую ячеистую структуру (рис. 51). Очевидно, именно так должны проявляться неустойчивости, возникающие на протяжении всего времени роста кристалла.

Поскольку поверхность пинакоида бездислокационных кристаллов покрыта округлыми бугорками без точечных вершин, нельзя согласиться с заключением Мак-Ларена и др. [43] о том,

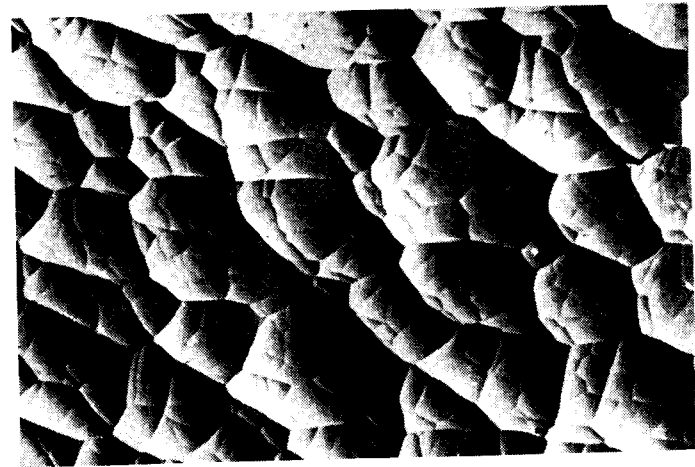


Рис. 51. Морфологические особенности поверхности пинакоида с рельефом типа «булыжная мостовая»

что наличие дислокаций существенно для формирования ячеистой поверхности (через скопление примесей на дислокациях и «торможение» граничных участков). Не дислокации формируют границы между ячейками, а эти границы являются местами «стока» дислокаций, если они имеются в кристалле. Нетрудно понять, почему так происходит. Условие минимальности энергии заставляет дислокацию, во-первых, оставаться прямолинейной, а, во-вторых, располагаться нормально к поверхности роста. Поскольку по мере роста кристалла рельеф c -границ непрерывно трансформируется, дислокации неизбежно должны попадать на границы между ячейками. После этого дислокация может: 1) сохранить прежнюю ориентацию; 2) преломиться и стать нормальной к поверхности соседней ячейки; 3) занять компромиссное промежуточное положение. Рентгеновские топограммы показывают, что в большинстве случаев имеет место третий вариант, хотя изредка наблюдаются и отчетливые преломления дислокаций. На границах ячеек дислокации образуют скопления — «жгуты». На топограммах такие скопления представлены темными участками (рис. 52). Именно такие дислокационные «жгуты» формируют так называемые V-образные оптические неоднородности, выявляемые в кристаллах синтетического пьезокварца методом малой точки.

Некоторые морфологические признаки: наличие точечной вершины; концентрически слоистое строение с характерными волнами плотности; обязательное образование ямки на вершине при избирательном травлении — указывают на существование дислокаций в ядре аксессуарий второго типа. Результаты рентгенотопографических исследований специально подобранных и препарированных кристаллов свидетельствуют о том, что в вершине каждой конусовидной аксессуарии выходит дислокация смешанного

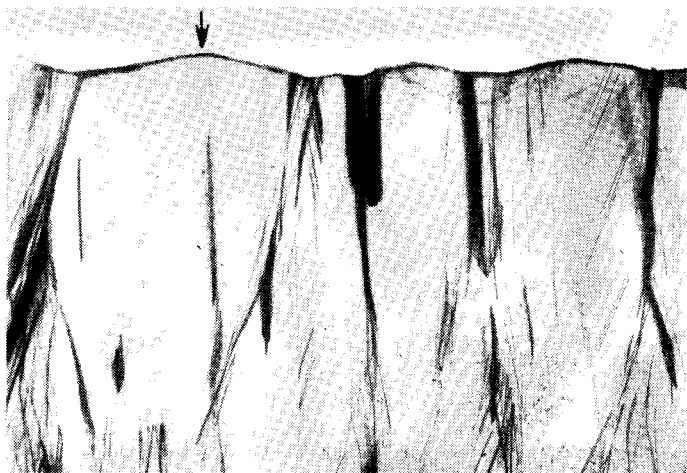


Рис. 52. Рентгеновские топограммы x-среза из кристалла с макроспиральной аксессуарной роста (указана стрелкой).
Рефлекс $10\bar{1}1$

типа с вектором Бюргерса преимущественно $b=a+c$. На рис. 53 представлены топограммы x-среза препарата в рефлексах $(10\bar{1}1)$ и (0003) , приготовленного из кристалла, выращенного при больших пересыщениях в условиях нестабильного температурного режима (с чем и связана резкая зональность пластины). Для поверхности пинакоида характерно наличие ячеистого рельефа, на фоне которого развиваются конусовидные аксессуарии роста. Избирательное травление обнаруживает выходы дислокаций, причем ямки травления образуются в вершине каждой конусовидной аксессуарии.

Иной результат был получен при исследовании макроспиральных аксессуарий: дислокаций в их центральной части обнаружено не было. Действительно, в вершинах макроспиральных холмиков отсутствуют какие-либо особые точки, в которых могла бы выходить дислокация, тогда как в конусообразных аксессуариях такой точкой является вершина конуса. Макроспиральные холмики возникают, по-видимому, в результате проявления неустойчивости фронта роста, при повышенных пересыщениях. Возможная модель возникновения подобных образований была предложена в свое время В. Лангом.

Таким образом, на поверхности пинакоида кристаллов синтетического кварца в одних и тех же условиях проявляются два различных механизма роста. При отсутствии дислокаций наблюдается нормальное отложение вещества с образованием характерной ячеистой структуры. Если же в кристалле имеются винтовые дислокации, кристаллизация происходит в основном по спирально-слоистому механизму. Зачастую оба механизма действуют

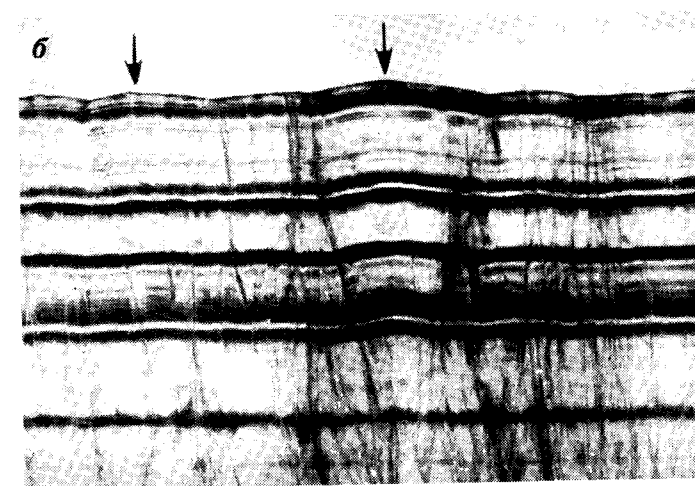
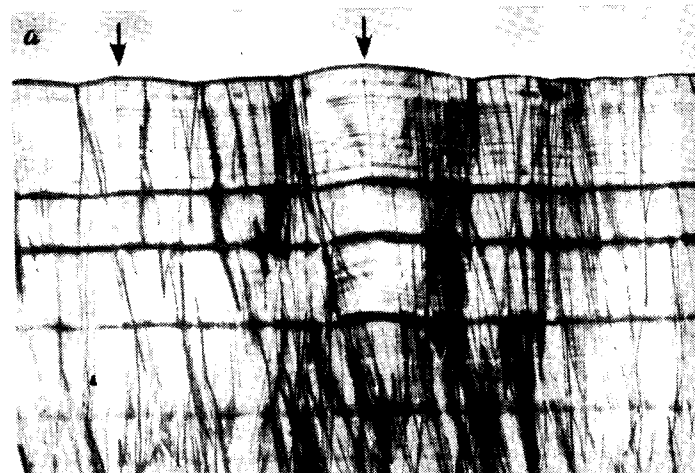


Рис. 53. Рентгеновские топограммы x-среза базисного кристалла, приготовленного таким образом, что точечные вершины ряда аксессуарий выходят в торец пластины (указаны стрелками):
а — рефлекс $10\bar{1}1$; б — рефлекс 0003

одновременно: часть поверхности формируется по нормальному механизму, а часть — по дислокационному. Необходимо подчеркнуть, что в описанных условиях дислокационный механизм не дает существенного выигрыша в скорости роста при одних и тех же пересыщениях. Из сказанного также следует, что отсутствие конусообразных аксессуарий роста с активной вершиной является необходимым (но не достаточным) морфологическим критерием бездислокационного строения пирамиды роста базиса.



Рис. 54. Рентгеновская топограмма. Рефлекс $10\bar{1}1$ (Ув. 4)

Нормальное отложение вещества, очевидно, также происходит и при нарастании граней тригональной призмы. В рельефе этих граней обычно отсутствуют акцессории роста с активными вершинами. Пирамида $\langle +x \rangle$ так же, как и пирамида пинакоида, может быть бездислокационной, однако и для этой грани сохраняются практически постоянными скорости роста как для дислокационных, так и для бездислокационных x -кристаллов. Не выявлено существенных различий и в строении макрорельефа поверхности $+x$ таких кристаллов. Наблюдаемое в пирамиде $\langle +x \rangle$ периодическое изменение ориентировки ростовых дислокаций обусловлено трансформацией макрорельефа плоскости в процессе роста.

Уже первые опыты по выращиванию кристаллов синтетического кварца показали, что они практически не нарастают по граням гексагональной призмы. Именно этим обстоятельством определяется необходимость использования протяженных перпендикулярно к оси z заливок для получения крупных кристаллов. Исследование морфологии граней m показало, что на этих гранях возможно только тангенциальное m -отложение вещества. Поэтому для нормального продвижения грани необходимы источники слоев. Такими источниками слоев могут быть винтовые дислокации, двойники и некоторые другие дефекты.

Действительной основной причиной разрастания природных кристаллов кварца в ширину, с нашей точки зрения, является наличие входящих углов в основании кристалла, поскольку масса кристаллов кварца в природе растет в прикрепленном положении. (В случае регенерации сколовшихся кристаллов и так называемого «свободного роста» сколь-нибудь заметного утолщения кристаллов обычно не наблюдается. Причем эффективно «работают» любые входящие углы, т. е. такие, которые образованы гранью m и прилегающими кристаллами кварца или другими минералами. Действенность такого механизма доказана на синтетическом кварце: входящие углы, образованные кристаллом и другим кристаллом кварца в случайном положении, а также металлом (стенкой автоклава, крепежной рамкой или экраном), эффективно стимулируют зарождение слоев по граням m и по медленно нарастающим граням R . Роль входящих углов в стимулировании роста граней m хорошо иллюстрируется формой

японских двойников, как на это впервые указал А. А. Штернберг (частное сообщение).

В заключении этого раздела приведем топограмму краевой части кристалла, на которой можно видеть формирование узкой, но вполне реальной пирамиды $\langle m \rangle$. Оценка скорости роста грани m по толщине выросшего слоя составляет $\sim 0,002$ мм/сут. Виден также поворот ростовых дислокаций из пирамиды $\langle R \rangle$ в пирамиду $\langle m \rangle$. Обращает на себя внимание высокая степень дефектности материала пирамиды роста гексагональной призмы (рис. 54).

В процессе изучения внутренней морфологии синтетического кварца методами травления и термодекорирования в различных пирамидах роста кристаллов были обнаружены линейные дефекты, во многом сходные с так называемыми «голубыми лучами», встречающимися довольно часто в кристаллах горного хрусталя. В дальнейшем были выяснены условия образования подобных дефектов в синтетических кристаллах и поставлены специальные ростовые опыты с целью воспроизведения линейных дефектов в контролируемых условиях. На основании полученных данных задолго до применения рентгенотопографических методов выявления структурных несовершенств синтетического кварца был сделан вывод о дислокационной природе линейных дефектов в синтетических и природных кварцах, подтвержденный в дальнейшем результатами систематических рентгеноскопических определений.

В процессе гидротермальной перекристаллизации в синтетический кварц входит неструктурная примесь, коэффициент захвата которой возрастает с увеличением скорости роста. Частицы этой примеси при относительно низких скоростях роста, незначительно превышающих значение пороговой скорости захвата, селективно адсорбируются гранями, закрепляясь только в определенных «активных» точках растущей поверхности. Если такие активные центры будут представлены точками выхода дислокаций или каких-либо других дефектов на поверхности грани, то при некоторых значениях скорости роста коэффициента диффузии и концентрации примеси в растворе адсорбированные частицы примеси, зарастая, дадут цепочки включений, ориентированные вдоль линии дефекта. В случае превышения оптимального значения скорости роста или увеличения концентрации примеси в растворе последняя адсорбируется на всей поверхности грани, образуя в выросшем материале сплошные зоны, маскирующие тонкую дефектную структуру. Поскольку пороговые скорости, при которых начинается захват неструктурной примеси, варьируют для различных кристаллографических поверхностей, в каждом отдельном цикле кристаллизации удастся декорировать ростовые дислокации в какой-нибудь одной пирамиде роста.

С этой целью в процессе синтеза целесообразно было выдерживать следующий температурный режим: температура в камере кристаллизации поддерживается строго постоянной на протяжении

нии всего цикла: температурный перепад между зонами роста и растворения (за счет изменения температуры в зоне растворения) периодически, через каждые 10—15 сут, увеличивается (или понижается) на 2—3 °С. Это позволяет получить кристалл, состоящий из нескольких слоев, различающихся скоростями выращивания. Изменение концентрации примеси в этих слоях дает возможность выбрать для исследования препараты из тех областей кристалла, где достигается максимальный контраст декорирования дислокаций в различных пирамидах роста, которые после термообработки полированных пластин толщиной от 0,1 до 0,2 мм обнаруживаются под микроскопом в определенном свете при относительно малых увеличениях. Оптическими исследованиями установлено, что визуализация дислокаций обусловлена светорассеянием на многочисленных закономерно ориентированных микроскопических трещинах, возникающих в местах локализации неструктурной примеси. Контраст изображения отдельной дислокации зависит от количества, размеров и ориентации микротрещин, располагающихся вдоль линии ее следования. Обычно трещины ориентируются параллельно плоскостям основных ромбоэдров, базиса, дипирамид и призм. Трещины, параллельные базисной плоскости, имеют довольно крупные размеры (до 1 мм) и поэтому дают «размытые» изображения дислокационных линий. Наиболее четкие изображения отмечаются в случае декорирования дислокаций несколькими разноориентированными колониями микротрещин. По всей вероятности, контраст декорирования увеличивается и за счет сферических пор диаметром в несколько десятков нанометров, обнаруживаемых под электронным микроскопом в отоженном кварце с включением неструктурной примеси Al.

В результате исследования ростовых дислокаций в синтетическом кварце методом термодекорирования были выявлены механизмы формирования однородных бездислокационных областей в природных кварцевых кристаллах. В частности, было показано, что дислокации наследуются из затравок, изменяя свое положение в наростном слое в соответствии с принципом создания минимума свободной энергии, ориентируясь по направлениям, близким к нормам и поверхности растущей грани. Значительное их количество зарождалось также над поверхностью макроскопических примесных сегрегатов, оседающих на поверхности граней растущих кристаллов, а также в местах зарастания капиллярных и щелевидных каналов и трещин, вероятно, за счет некогерентного срастания встречных тангенциально распространяющихся микроскопических слоев, перекрывающих полости и включения посторонних твердых фаз. На основе этих наблюдений были разработаны и внедрены в промышленную практику технологические приемы получения бездислокационного оптического кварца, а также произведена целенаправленная подготовка кристаллов и препаратов для рентгенотопографических исследований. Это позволило экспериментально установить наличие ростовых дисло-

каций в концентрации от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^6/\text{см}^2$, которые не оказывают влияния на линейную скорость роста граней базиса и ромбоэдров, а в свою очередь увеличение скоростей нарастания граней в значительных пределах не меняет плотность дислокаций. Отмечалось лишь незначительное стимулирование нарастания участков граней тригональных призм, расположенных непосредственно над затравками с дислокациями, выходящими на их поверхность. В этих местах происходило также массовое зарождение бразильских двойников субиндивидов. Дислокации, выходящие на поверхность граней и сколов, протравливаются в плавиковой кислоте и гидротермальных щелочных растворах. При этом на поверхности кварца возникают характерные для разноориентированных плоскостей ямки, от которых берут начало капиллярные каналы, уходящие в глубину кристалла к источникам дислокаций. Характерной особенностью синтетического кварца, выращенного на затравках с дислокациями, является наличие газово-жидких включений веретенообразной формы, располагающихся в затравке или на границе ее поверхности с наростным материалом. Эти включения возникают в результате растравливания дислокаций и последующего зарастания каналов.

О морфологической устойчивости поверхности пинакоида кварца

Известно, что потеря устойчивости («вырождение») плоских поверхностей роста, в частности поверхности роста пинакоида кварца, является довольно общим явлением и имеет место при определенных условиях роста.

Исследования строения макрорельефа различных граней кварца показывают, что пинакоид и полученные искусственным путем иррациональные плоскости «косых срезов» зачастую покрываются пирамидальными субиндивидами и трансформируются в поверхности многоглавого роста. В начальной стадии этого процесса увеличивается крутизна склонов конических акцессорий на грани с. Затем коническая поверхность вытесняется фрагментами плоскостей, близких по своей ориентации к граням ромбоэдров. Такие «вырожденные» многоглавые поверхности при нарастании иногда дают визуально однородный материал, однако в большинстве случаев в углублениях между субиндивидами берут начало щелевидные каналы («проколы»), которые перекрываются на разных стадиях роста кристалла и дают многочисленные включения раствора. Размеры субиндивидов и вероятность вырождения возрастают с увеличением толщины нароста. Термин «расщепление» в данном случае вряд ли приемлем, поскольку даже крупные (высотой до 10 мм) субиндивиды сохраняют ориентировку основного кристалла и в некоторых, правда, исключительных редких случаях, снова срастаются.

Кристаллы кварца, синтезированные на затравках, вырезанных параллельно быстрорастущим и относительно неустойчивым кристаллографическим поверхностям ($\{c\}$, $\{+x\}$ $\{kc/c\}$), бывают

построены пирамидами роста вырожденных и нормальных граней. Неоднородный с расщелинами материал (рис. 55) выклинивающейся пирамиды $\langle c \rangle$ покрывает однородные слои пирамид $\langle R \rangle$ и $\langle r \rangle$. Проколы не наследуются в эти области и полностью перекрываются. Начальной стадией процесса вырождения с-границы является зарождение проколов на поверхности раздела пирамид $\langle c \rangle / \langle R \rangle$ и $\langle c \rangle / \langle S \rangle$. Весьма своеобразные щелевидные полости значительной протяженности (до 20 мм) возникают на границе раздела секторов двух типичных для синтетического кварца форм тригональных дипирамид, наклоненных под углом 45 и 49° к оптической оси (рис. 56). В некоторых случаях на поверхности базиса в течение достаточно продолжительных отрезков времени «сосуществуют» вырожденные и нормальные формы макрорельефа. Подобное равновесие легко может быть нарушено в пользу вырожденных, энергетически более выгодных форм рельефа. Поскольку выращивание деловых кристаллов кварца осуществляется быстрорастущими сравнительно неустойчивыми гранями, изучение условий стабильного, невырожденного роста таких поверхностей имеет самостоятельный практический интерес. Обширный экспериментальный материал свидетельствует о том, что имеется ряд факторов, способствующих возникновению «проколов» в синтетическом кварце. Их можно группировать следующим образом: 1) кристалломорфные особенности поверхностей роста; 2) термо- и гидродинамические условия перекристаллизации; 3) состав и концентрация рабочего раствора.

1. В ряде случаев для улучшения рабочих характеристик пьезокварцевых резонаторов используются пьезоэлементы, ориентированные под углом (обычно в пределах 20°) к плоскости s , причем эти пластины имеют значительные размеры вдоль оси y . К таким пьезоэлементам относятся пластины срезов $+5^\circ$, $-18^\circ 30'$, $+8,5^\circ$, MT , NT и др. Их изготовление из пинакоидальных образцов крайне неэкономично, так как вызывает большое количество отходов, а в ряде случаев вообще невозможно, поскольку крупногабаритные заготовки не вписываются в объем деловой части кристалла. Экспериментально было установлено, что нарастание однородного материала происходит и в тех случаях, когда затравочная пластина отклоняется от плоскости базиса на углы в пределах 10–20° (осью вращения является ось x). Это позволяет синтезировать кристаллы, основные поверхности роста которых образуют с плоскостью базиса заданные углы. Однако такие плоскости характеризуются по сравнению с другими гранями крайней неустойчивостью и дают однородный материал лишь в том случае, когда наращивание производится с относительно невысокими скоростями при низких температурах, что отрицательно сказывается на производительности процесса и качестве кристаллов.

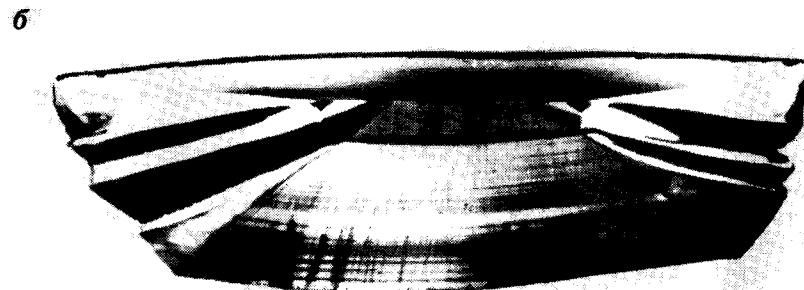
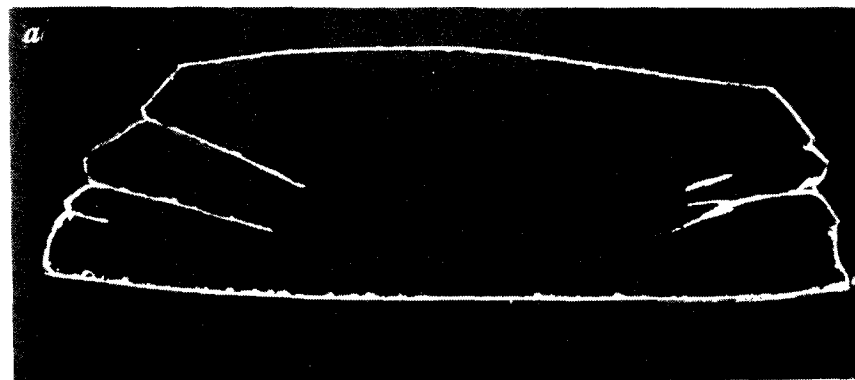
Наиболее подвержены вырождению затравки, имеющие комбинированные перекосы (вращение вокруг осей x и y). В случае

Рис. 55. Щелевидные полосы в пирамиде роста пинакоида. Разрез, параллельный оптической оси. Ув. 2



Рис. 56. Расщепление кристалла кварца вдоль границ секторов $\langle c \rangle / \langle +s \rangle$ и $\langle +s \rangle / \langle +s' \rangle$:

a — боковое освещение; b — тот же препарат после γ -облучения



перекося с вращением вокруг оси y проколы могут появиться лишь по одну сторону затравки вследствие полярности оси симметрии второго порядка (имеют место различия в скорости роста и строении макрорельефа поверхностей, обращенных в сторону положительного и отрицательного концов оси x).

Значительное влияние на устойчивость быстрорастущих граней оказывает состояние поверхности затравки перед началом кристаллизации. Если наращивание производится на плоскую поверхность, то зачастую, даже в неблагоприятных физико-химических условиях, вырождение грани пинакоида начинается после того, как успевает сформироваться 5—10-миллиметровый бездефектный монокристалльный слой. И, наоборот, углубления и каналы травления затравки стимулируют образование в этих местах ромбоэдров (или граней близких к ним индексов), которые в зависимости от параметров синтеза либо быстро выклиниваются, оставляя над поверхностью затравки многочисленные клиновидные паразитные пирамиды, либо разрастаются. В последнем случае грань базиса трансформируется в многоглавую поверхность регенерации, скорость роста которой значительно ниже скорости роста грани c . Очевидно, за счет действия входящих углов субиндивиды покрываются поверхностями сложной формы, которые следует относить к трапецеэдрам. В отдельных опытах кристаллы синтезировались в условиях, когда грани r и трапецеэдров росли с одинаковыми скоростями и, вероятно, в силу этого не вытесняли друг друга. Мелкие ($<0,5 \text{ мм}^2$) грани трапецеэдров появляются также в местах зарастания каналов травления затравки (по три грани над каждым каналом) и образуют столбчатые трехгранные паразитные пирамиды, ориентированные в материале пирамиды $\langle c \rangle$ взаимно параллельно и параллельно оси симметрии третьего порядка.

На рис. 57 представлен препарат из c -кристалла, в котором γ -облучение выявляет две генерации паразитных пирамид. К первой относятся быстро выклинивающиеся пирамиды, образовавшиеся в процессе регенерации поверхностных дефектов затравки. Вторая генерация развита в наружных слоях роста. Ее появление обусловлено перестройкой (преимущественно укрупнением) аксессуаров грани c , а также разрастанием на границах секторов $\langle c \rangle / \langle -x \rangle$ и $\langle c \rangle / \langle +S \rangle$ граней дипирамид.

2. Каждая быстрорастущая поверхность кварца имеет определенный температурный предел устойчивости, с превышением которого она начинает вырождаться. На рис. 58 представлена графическая зависимость максимально допустимых температур кристаллизации для ряда кристаллографических плоскостей при $p = \text{const}$. Увеличение давления позволяет существенно повышать температуру кристаллизации и получать однородные (беспрокольные кристаллы). Эта точка зрения лишь частично согласуется с результатами наших наблюдений.

При одних и тех же параметрах (p , I_k и ΔT) на разнотипном оборудовании можно синтезировать резко различные по однород-

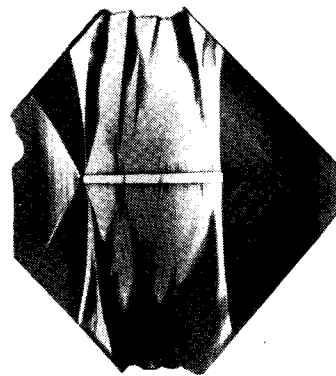


Рис. 57. Две генерации «паразитных» пирамид в секторе $\langle c \rangle$. Препарат после γ -облучения. Ув. 2

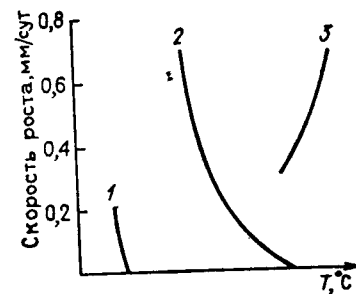


Рис. 58. Графики температурной зависимости скорости роста, при которой начинается вырожденное развитие растущей поверхности: $\langle c \rangle$ (3); $\langle kc/c \rangle$ (1, 2)

ности кристаллы. На малогабаритных ($\leq 20 \text{ л}$) лабораторных автоклавах температурный предел вырождения грани c на $10\text{—}15^\circ$ выше, чем в крупногабаритных кристаллизаторах. Возможно, что основную роль здесь играет не изменение объемов, а величина удлинения сосуда, характеризующая отношение длины реакционной камеры к ее диаметру. Обычно удлинение лабораторных сосудов в полтора-два раза превышало удлинение крупногабаритных установок. Кристаллы с проколами росли значительно чаще и при сравнительно низких температурах в одном из крупногабаритных кристаллизаторов, имеющем вдвое меньшее удлинение, чем остальные сосуды. Таким образом, при некоторых условиях появлению проколов способствует снижение интенсивности конвективного массообмена. Очевидно, этим же обусловлено более интенсивное развитие проколов в кристаллах, выросших в центральной области камеры кристаллизации. Снижение скорости роста в центральной части сосуда по сравнению с краевыми зонами является не причиной, а следствием вырождения основной растущей поверхности.

В результате скелетного нарастания граней R и r при температурах кристаллизации свыше 380°C крупные, неравновесные формы включения раствора могут возникать в пирамидах ромбоэдров.

Необходимо подчеркнуть, что температурный фактор играет решающую роль в процессе вырождения плоских поверхностей. Именно температурный «барьер» вырождения быстрорастущих ($\{c\}$, $\{kc/c\}$) граней препятствовал освоению методики выращивания крупных однородных кристаллов на ранних стадиях разработки проблемы синтеза кварца. Поэтому для познания основных закономерностей, управляющих ростом качественных кри-

таллов кварца, положительную роль сыграло то обстоятельство, что освоение метода синтеза было начато при относительно низких параметрах, когда получение однородных (беспробольных) *c*-кристаллов не вызывало трудностей.

3. Устойчивость поверхности пинакоида в значительной степени зависит от состава исходного раствора и концентрации примеси алюминия. Так, в растворах бикарбоната натрия на базисных затравках ни разу не удалось получить однородные кристаллы. Материал пирамиды $\langle c \rangle$ таких образцов пронизан многочисленными тонкими трехгранными каналами, параллельными оптической оси. Вся поверхность базиса сразу же после начала наращивания покрывается треугольными неглубокими ямками, размеры и глубина (около 1 мм) которых почти не зависят от толщины выросшего слоя. Подобное строение рельефа грани *c* обнаруживается при кристаллизации кварца из низкоконцентрированных (2—3 %) содовых растворов, а также в случае введения добавки CO_2 (давление CO_2 в системе при комнатной температуре равно 18 МПа) в 7 %-ный содовый раствор. Вырождение грани *c* происходит часто также в кристаллах, синтезированных из калиевых сред (K_2CO_3 , KOH). В этих растворах твердые частицы осадка на поверхности затравки и в выросших слоях всегда дают начало тончайшим каналам, параллельным оси *z*. Экспериментально установлено, что при прочих равных условиях вырождение неустойчивых граней происходит более активно в растворах гидроокиси натрия по сравнению с растворами карбоната натрия. Поэтому выращивание из содовых растворов на одном и том же оборудовании ($p = \text{const}$) можно вести при более высоких температурах, что дает возможность снизить концентрацию примеси натрия в кварце.

Присутствие алюминия в растворе способствует зарождению проколов. Характерно, что в условиях быстрого роста грани вырождение плоскости базиса никогда не происходит. Значительно чаще проколы можно наблюдать в тех кристаллах, где скорости роста граней *R* и *r* выравниваются за счет торможения роста грани *r* (рис. 59).

Анализ экспериментальных материалов показывает, что, несмотря на разносторонний характер факторов, способствующих вырождению граней, можно установить более общую причину этого явления. Она проявляется в особенностях изменения относительных скоростей роста формообразующих граней в зависимости от условий синтеза. Наиболее отчетливо зависимость относительных скоростей роста некоторых граней от термодинамических (T , p , ΔT) и химических параметров прослеживается в поясе [1010]. Отметим, что по ряду морфологических признаков и соотношению площадей граней положительных тригональных дипирамид и призмы можно определить не только состав раствора, из которого был получен кристалл, но и такие параметры синтеза, как T_k и ΔT . Важно подчеркнуть, что наиболее чувствительны к изменению физико-химических условий выращивания неустой-

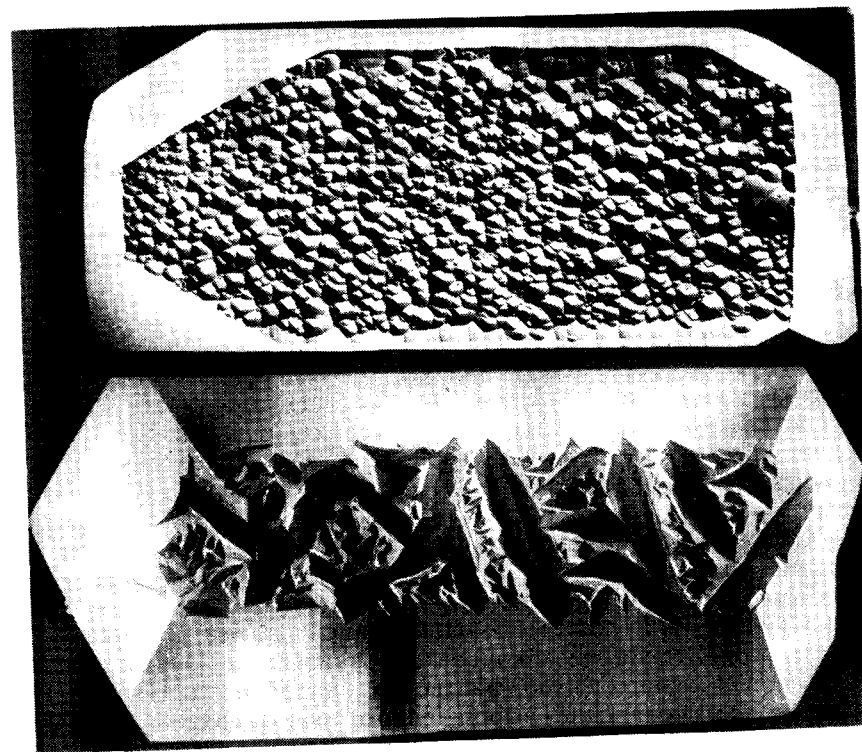


Рис. 59. Нормальное (верхний кристалл) и вырожденное развитие плоскости базиса. Для верхнего кристалла скорости роста *R* и *r* равны, вследствие чего грани *R* и *r* равны по площади

чивые быстрорастущие грани и иррациональные плоскости. Поэтому значительные изменения относительных скоростей роста обычно имеют место для комбинации устойчивая грань — неустойчивая поверхность роста. Если такие плоскости в силу геометрических факторов могут оказаться смежными, то условию существования неустойчивой грани *k*, смежной с устойчивой гранью *l*, будет отвечать неравенство $v_k \leq v_l$. В случае торможения роста грани *l* или значительного относительного увеличения скорости роста грани *k* на последней возникнут пирамидальные или ребристые субиндивиды, покрытые фрагментами грани *l*. Вырождение грани *c* при высоких температурах с этой точки зрения происходит вследствие резкого увеличения относительной скорости роста граней c/R , r . Аналогичный эффект имеет место и в случае выращивания при низких пересыщениях (скорости роста граней *R* и *r* убывают быстрее, чем для грани *c*). Видимо, поэтому поверхность базиса проявляет большую устойчивость в растворах, характеризующихся повышенным температурным коэффициентом растворимости кварца.

Таким образом, было показано, что основными причинами прокольного роста являются следующие:

1. Температура роста. Каждая быстрорастущая пирамида роста кварца имеет свой определенный предел устойчивости, а именно: при повышении температуры роста выше критической пирамида роста проявляет склонность к прокольному росту. При этом отмечается, что в лабораторных сосудах с большой величиной отношения отклонением длины к диаметру (т. е. улучшенной конвенцией) критическая температура на 10—15 °C выше, чем в больших промышленных сосудах.

2. Морфологические особенности поверхности роста. При возникновении прокольного роста очень важно состояние поверхности затравки, а именно: наличие углублений и каналов способствует прокольному росту. Аналогичный эффект оказывает отклонение плоскости затравки от плоскости пинакоида (косые срезы). Следует также отметить, что в большинстве случаев начало прокольного роста приурочено к границам секторов и пирамид роста.

3. Состав системы роста. При прочих равных условиях на появлении вырождения сказываются применение растворов, в которых имеет место выпадение твердых частиц (калиевые растворы или щелочные растворы с большой концентрацией примеси алюминия); применение низкоконцентрированных щелочных растворов (или, что эквивалентно, растворов бикарбоната натрия).

Формально появление вырожденного роста связано с возрастанiem (по тем или иным причинам) крутизны конусов роста, причем, начиная с определенного момента, эта коническая поверхность вытесняется участками плоскостей, близкими по своей ориентации к граням дипирамиды или трапецеэдров сложных индексов. Особенно характерно появление таких участков вырожденного роста на границах между пирамидой пинакоида и ромбеэдров или положительной тригональной призмы. Немаловажным фактором является то, что участки вырожденного и нормального роста сосуществуют длительное время в пределах одной пирамиды (пинакоида) без заметного нарушения сложности кристалла. Это приводит к тому, что внешне заметно не различающиеся кристаллы могут содержать области с существенно различными физическими характеристиками (например, добротностью). Разумеется, внимательный просмотр поверхности пинакоида позволяет выявить наличие таких участков вырожденного роста, однако в заготовках (где поверхность роста срезана или сошлифована) эти участки без применения отжига или облучения выявить визуально невозможно.

Проблема устойчивости гранных форм роста кристаллов обсуждалась в ряде работ, например, в работе А. А. Чернова [32]. Поскольку пирамида пинакоида относится к типу вицинальных с существенно анизотропной поверхностной кинетикой, общего решения, описывающего эволюцию поверхности роста во времени при данных условиях выращивания, нет.

В обзоре А. А. Чернова [32] была рассмотрена задача об устойчивости форм роста с анизотропной поверхностной кинетикой. Соответствующие уравнения можно записать так:

$$\begin{cases} D \frac{\partial C}{\partial n} = \Delta \rho v (C/R), \quad n(R); \\ D \frac{\partial C}{\partial n} = \beta(n) (C - C_e), \end{cases} \quad (8)$$

где D — коэффициент диффузии; v — скорость роста элемента поверхности вдоль направления его нормали; $\beta(n)$ — кинетический коэффициент; C — концентрация раствора, C_e — равновесное значение концентрации; $\Delta \rho$ — разность плотности кристалла (ρ_s) и раствора; n — истинная ориентация поверхности в точке R или ориентация поверхности, усредненная по элементам ее микрорельефа.

В последнем случае уравнение (8) справедливо для нормального роста. Везде $\sigma = (C - C_e)/C_e$ при росте из раствора.

Удобнее пользоваться скоростью $\Phi(\sigma, n)$, определяемой вдоль нормали n_0 к кристаллографической простой грани по формуле:

$$\Phi(n) = v(n)/\cos(n, n_0) = v(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2},$$

где $p = \partial z / \partial y$; $q = \partial z / \partial x$; $n \parallel \{p, q, 1\}$, а $z = z(x, y, t)$ — уравнение поверхности.

В дальнейшем принимается, что ось $z \parallel n_0$ ($p = q, q = 0$).

Скорость Φ зависит от пересыщения на поверхности:

$$b(n) = \beta(n)/\cos(n, n_0);$$

$$\text{или} \quad \Delta \rho \Phi = D \frac{\partial C}{\partial n} = b(n)/(c - c_e).$$

Анизотропия грани, сингулярной по отношению к изменениям p (при малых p и $q < 0$), можно описать формулой:

$$v^{-1} \frac{\partial v}{\partial p} / q = 0 = \Phi \cdot 1 \frac{\partial \Phi}{\partial p} / q = 0 = b' \frac{\partial b}{\partial p} / p \ll 1 = \frac{1}{p}.$$

Для измерения анизотропии в случае совершенных граней необходимо иметь две зависимости наклона вицинального холмика от пересыщения $p(\sigma)$ и нормальной скорости роста $\Phi(\sigma)$ для этого холмика роста. Тогда можно определить кинетический коэффициент $b(p) = \frac{\Phi[\sigma, p(\sigma)]}{\sigma(p)}$. Прямые измерения указанных

зависимостей для случая прокольного или близкого к прокольному роста были выполнены, что позволило получить следующие основные данные. Угол наклона аксессуаров холмиков (при синтезе в растворе гидроокиси натрия) прямо пропорционален скорости роста. Одновременно (т. е. с увеличением скорости роста) имеет место рост высоты вицинальных холмиков. К сожалению, указанные количественные данные использованы для измерения

кристаллов, выращенных в различных растворах и при различных температурах, и не позволяют построить зависимость p (σ) или обратную ей.

Рассмотрим общее решение, полученное А. А. Черновым, дающее форму холмиков роста для случая анизотропной кинетики. Если $z = z(x, y, t)$ — уравнение поверхности, а $p = \sigma_z / \sigma_x$ в системе координат, которую можно представить $b(p) = \frac{bc}{1 + \xi}$, где $\xi = \frac{b_1 t}{D}$

и $\varphi = \frac{b_1 \sigma}{D}$, а $b_1 = b(p_1)$, то $p = p_1$ у вершины холмика.

Решение можно записать так:

$$p = \frac{2\varphi p_1 - \theta}{2(1 - Qp_1 + \varphi p_1^2)^2} \ln \frac{p^2}{p_1^2 \sqrt{Q^2 - 4\varphi}} + \\ + \frac{Q^2 + 2\varphi - Q\varphi p + 2\varphi^2 p_1 v}{2(1 - Qp_1 + \varphi p_1 v)^2 \sqrt{Q^2 - 4\varphi}} \times \\ \times \frac{\ln [Q + 2\varphi(p - p_1) \sqrt{Q^2 - 4\varphi}] (Q + \sqrt{Q^2 - 4\varphi})}{[Q - 2\varphi(p - p_1) + \sqrt{Q^2 - 4\varphi}] (Q - \sqrt{Q^2 - 4\varphi})},$$

где

$$\frac{\partial b}{\partial p/b} = \theta; \quad \frac{\frac{1}{2} \frac{v^2 b}{v p^2}}{\theta} = \varphi; \quad Q — \text{параметр анизотропии.}$$

Если пересыщение настолько велико, что рост грани определяется вершинами, а анизотропия скорости также достаточно велика, то первоначально плоская или почти плоская грань распадается, на ней появляются ориентации, все дальше отстоящие от средней исходной. Однако такое искривление ведет к возрастанию кинетических коэффициентов и, следовательно, к дальнейшему увеличению неоднородности пересыщения различных участков кристаллов. Именно это и обуславливает лавинообразную потерю устойчивости. При рассмотрении этого процесса понятие больше — меньше фактически относится к величинам параметра $\frac{\beta h}{D}$, где h — некая эффективная высота выступов на кристалле

(β и D — кинетический коэффициент и коэффициент диффузии).

Следует вернуться к экспериментальным фактам, перечисленным в начале раздела. Возникновению прокольного роста способствуют увеличение температуры, уменьшение щелочности, выпадение включений и недостаточность питания. Качественно эти факторы влияют на потерю устойчивости именно в рассмотренном смысле. Однако количественного рассмотрения провести не удастся. Наличие перекоса в затравке должно способствовать вырождению потому, что имеющиеся ориентировки поверхности роста ближе к «опасным» ориентациям отдельных участков нижней грани, чем при отсутствии начального перекоса.

Для уменьшения вероятности зарождения прокольного роста важно учитывать следующие факторы: а) наличие достаточно интенсивной конвекции с малым масштабом турбулентности; б) отсутствие морфологически неоднородных затравок, затравок с перекосами и загрязнения шихты и раствора, что способствует выпадению включений; в) уменьшение пересыщения при сохранении интенсивности массопереноса за счет использования растворов с определенной величиной концентрации солей (щелочей).

Глава 7

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ЮВЕЛИРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КВАРЦА

Гидротермальный синтез цитрина и других разновидностей окрашенного кварца

Как уже отмечалось, в настоящее время в промышленно развитых странах крупные бездефектные кристаллы кварца для радиоэлектронной техники выращивают в гидротермальных условиях методом температурного перепада в стальных автоклавах, емкость которых может достигать нескольких тысяч литров. В качестве растворителей используют водные растворы гидроокисей и карбонатов щелочных металлов (преимущественно натрия и калия) с массовым содержанием от 3 до 15 %. Разработан также способ выращивания кристаллического кварца во фторидных системах с использованием водных растворов фтористого аммония при концентрациях от 5 до 20 %. Синтез проводится в широком интервале давлений ($50\text{—}2000 \cdot 10^5$ Па) и температур ($250\text{—}450^\circ\text{C}$). Поскольку большинство из указанных растворителей являются химически агрессивными (особенно при повышенных параметрах), в ряде случаев возникает необходимость защиты внутренней полости автоклавов от коррозии с помощью специально сконструированных футеровок из материалов, устойчивых к воздействию среды. В результате коррозии стенок автоклава, а также растворения шихтового поликристаллического природного кварца в гидротермальный раствор поступают различные ионы, которые захватываются растущими кристаллами кварца. К другому источнику примесей можно отнести также минералообразующую среду, включения которой часто обнаруживаются в кварце.

В синтетическом кварце наблюдаются два типа центров окраски, различающихся строением и способом их образования. К первому типу относятся центры окраски, связанные с точечными дефектами и проявляемые в кристалле под воздействием ионизирующего облучения. Этот тип окраски характерен также для природного кварца. Ко второму типу относятся центры, связанные с примесями ионов-хромофоров, преимущественно железа и кобальта.

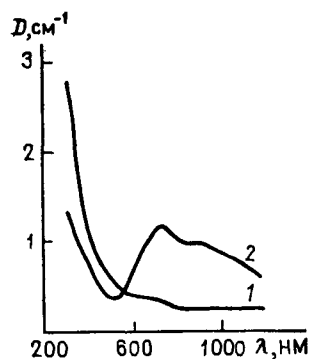


Рис. 60. Спектр оптического поглощения синтетического кварца с бурой окраской:

1 — исходный бурый образец;
2 — образец после отжига при 500 °C

0,07—0,1 г/л) поступает в раствор и активно поглощается растущими кристаллами. Отмечаются селективная адсорбция ионов железа гранями кварца, а также существенные различия в характере его включения в кристаллическую решетку. Это способствует образованию различно окрашенных и секториально полихромных кристаллов кварца.

Впервые кристаллы кварца с бурой и зеленой окраской были получены в 1958 году Л. И. Цинбером и А. А. Штернбергом в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ с примесью железа.

Установлено, что при сравнительно низкой концентрации карбоната калия в исходном растворе образуются преимущественно бурые кристаллы кварца, а при более высокой — зеленые. Отчетливо проявляется прямая зависимость интенсивности окраски от нормальной скорости роста грани. Наибольшая плотность бурой и зеленой окраски наблюдается в пирамиде роста пинакоида $\langle c \rangle$. Пирамиды роста тригональных призм $\langle -x \rangle$ и $\langle +x \rangle$ обычно имеют зеленую окраску разной интенсивности. Практически бесцветными в указанных условиях синтеза формируются пирамиды роста основных ромбоэдров $\langle r \rangle$ и $\langle R \rangle$. При зонарной полихромии участки одной и той же пирамиды роста, нараставшие в различное время, окрашиваются в различные цвета. Это явление, по-видимому, связано с изменениями окислительно-восстановительного потенциала гидротермального раствора во времени. Смена зеленой окраски бурой в пирамиде роста $\langle c \rangle$ — явление довольно частое для окрашенных разновидностей искусственного кварца. Однако возможно изменение последовательности чередования окраски.

Связь бурой и зеленой окрасок кварца с примесью железа подтверждается непосредственно данными спектрохимических

анализов (содержание Fe_2O_3 до 0,1 % по сравнению с 0,001—0,0001 % в обычных кристаллах), а также сопоставлением кривых поглощения этих кристаллов с кривыми поглощения стекол, содержащих примесь железа. Для образцов с зеленой окраской характерны максимумы при 740 и 900 нм и малое поглощение в области 400—600 нм аналогично спектрам стекол с примесью Fe^{2+} . При этом наблюдался незначительный дихроизм, увеличивающийся в направлении коротковолновой области спектра. Бурые кристаллы кварца поглощают в ультрафиолетовой области спектра значительно сильнее зеленых. Близкие по характеру спектры поглощения известны для стекол с примесью Fe^{3+} . Бурые образцы в ультрафиолетовой и коротковолновой видимой области спектра обладают значительным дихроизмом. Рассеяние света в зеленых кристаллах незначительно, а в бурых почти отсутствует. При нагревании окрашенных кристаллов до температуры 450—470 °C происходит необратимое изменение окраски кварца. Бурая окраска при этой температуре переходит в зеленую. С повышением температуры отжига происходит снижение интенсивности зеленой окраски и одновременное помутнение кристаллов. При этом наиболее интенсивно мутнеют те участки кристалла, где концентрировалась первичная зеленая окраска. Меньше замутнены области с бурой окраской. Наблюдается прямая зависимость интенсивности замутнения от плотности зеленой и бурой окраски.

Характер распределения бурой и зеленой окрасок, полностью тождественный распределению неструктурной примеси в кварце, свидетельствует о коллоидально-дисперсной природе примесных сегрегатов. В то же время небольшое светорассеяние, а также дихроизм в случае бурого кварца указывают на то, что размер коллоидальных частиц в этих кристаллах значительно меньше, чем в бесцветном кварце с неструктурной примесью. При отжиге, наряду с укрупнением частиц, очевидно, имеет место восстановление железа в коллоидальных агрегатах, что подтверждается прямыми химическими анализами: отношение закисного и окисного железа $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ равно в буром кварце 0,14 — до отжига и 1,21 — после (в зеленом — 1,39). Следует учитывать, что в гидротермальной среде одновременно присутствуют разновалентные ионы железа, о чем свидетельствует полихромная пирамида $\langle c \rangle$, контролируемая вторичной секториальностью. На склонах аксессуарных бугорков поверхности базиса адсорбируются трехвалентные ионы железа в то время, как на плоских участках фронта роста захватываются двухвалентные ионы. В результате в зеленых областях пирамиды $\langle c \rangle$ нередко наблюдаются клиновидные ориентированные вдоль оси L_3 участки с бурой окраской.

В тех случаях, когда выращивание осуществляется в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ с добавками окислителей, в пирамиде $\langle c \rangle$ зеленая и бурая окраска сменяется золотисто-желтой (цитриновой), что свидетельствует об увеличении относительной концентрации ионов Fe^{3+} в растворе. Подобные образцы обладают опти-

ческими характеристиками, позволяющими широко применять их в качестве ограночного материала для различных ювелирных изделий. Ионизирующее облучение не изменяет интенсивность и спектральный тип желтой окраски в пинакоидальной пирамиде роста, что свидетельствует о неструктурном способе внедрения трехвалентного железа, ответственного за цитриновую окраску. По мере увеличения скорости роста и температуры кристаллизации концентрация трехвалентного железа в растворе и растущих кристаллах возрастает и соответственно увеличивается интенсивность окраски, которая приобретает оранжево-красноватый оттенок. Если добавка окисляющих соединений вводится в ограниченном количестве, то вначале на затравку базисной ориентации нарастает цитриновый слой, который в дальнейшем сменяется зеленым кварцем.

Следует подчеркнуть, что в случае кристаллизации в растворах с добавками окислителей не все ионы железа переходят в трехвалентное состояние, поскольку одновременно с желтой цитриновой окраской в пирамиде $\langle c \rangle$ в пирамидах $\langle +x \rangle$ образуется зеленая окраска. Общее увеличение содержания ионов Fe^{3+} в растворе способствует также повышению концентрации структурной примеси железа в пирамидах роста основных ромбоэдров, что создает благоприятные условия для образования потенциальных центров аметистовой окраски. Таким образом, при одних и тех же термобарических параметрах в результате селективной адсорбции кристаллографическими плоскостями растущего кварца разновалентных ионов железа и различий в способе внедрения этих ионов в решетку в синхронных слоях кристалла могут формироваться центры зеленой цитриновой ($\langle c \rangle$ и $\langle +x \rangle$) и радиационной аметистовой ($\langle r \rangle$ и $\langle R \rangle$) окрасок.

В цитринах, полученных в растворах карбоната калия, окраска обусловлена присутствием мелкодисперсной фазы неизвестного состава, содержащей примесь железа в трехвалентной форме. Присутствие таких включений обнаруживается по данным электронно-микроскопических исследований.

Желтый неотожженный кварц опалесцирует и содержит линзовидные включения размером порядка 200 нм с плотностью $\approx 6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Отжиг при $T \geq 500^\circ \text{C}$ приводит к превращению таких включений в сфероподобные агрегаты, образованные зернистой ноздреватой массой. Спектры оптического поглощения цитринов характеризуются наличием интенсивной полосы переноса железа при $\lambda < 300 \text{ нм}$. Длинноволновой край этой полосы и накладывающиеся на него полосы поглощения Fe^{3+} небольшой интенсивности простираются в фиолетовую, голубую и частично желтую области спектра. Поэтому окраска железистых цитринов изменяется в зависимости от относительной интенсивности полос поглощения, связанных с Fe^{3+} и железом в коллоидной фазе.

Кристаллизация цитрина может осуществляться в достаточно широком интервале пересыщений, контролируемых по температурному перепаду между зонами роста и растворения автоклава

и степенью заполнения. Лучшие с точки зрения производительности и качества кристаллов результаты получены при высоких степенях заполнения в диапазоне давлений $800\text{--}1500 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Как отмечалось, увеличение температуры синтеза усиливает интенсивность цитриновой окраски, но вследствие морфологической неустойчивости плоскости пинакоида в высокотемпературных гидротермах в пирамиде $\langle c \rangle$ нередко появляются игловидные каналы, следующие в направлении оптической оси кристалла. Эти несовершенства являются, пожалуй, единственным дефектом синтетического цитрина, для устранения которого требуется вести процесс перекристаллизации при строго контролируемых значениях термобарических параметров. Значительные (порядка $0,4\text{--}0,6 \text{ мм/сут}$) величины скорости роста обеспечивают высокую экономичность производства кристаллов цитрина гидротермальным методом.

Синие кристаллы кварца впервые были получены в 1958 г. на затравках базисной ориентации при введении в систему $\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2$ соединений кобальта, растворимых в гидротермальных условиях. Концентрация пигментирующей примеси в исходном растворе и температурные параметры режима выращивания существенно влияют на интенсивность окраски, распределение которой подчиняется закономерностям зональной и секториальной сегрегации неструктурной примеси. На основании результатов спектрального анализа окрашенных кристаллов и характера распределения синей окраски можно заключить, что ион-хромофор Co^{2+} адсорбируется коллоидно-дисперсными комплексами силиката натрия и вместе с ним захватывается во время роста кристалла гранью пинакоида. Связь центров синей окраски искусственных кристаллов кварца с ионами Co^{2+} подтверждена спектрами поглощения, измеренными в поляризованном свете. На всех полученных кривых отчетливо наблюдается широкий максимум с тремя пиками при 545, 595 и 640 нм. Полное отсутствие дихроизма в этих спектрах и наличие тиндалевского рассеяния света подтверждает коллоидальный характер окрашивающей примесной фазы, захват которой начинается при максимальной скорости порядка $0,2 \text{ мм/сут}$ на сторону в направлении оси L_3 . С увеличением скорости до $0,25 \text{ мм/сут}$ массовое содержание кобальта в пирамиде $\langle c \rangle$ достигает $1 \cdot 10^{-3} \%$, что обеспечивает образование кристаллов голубого цвета. Синие ярко окрашенные кристаллы с концентрацией кобальта до $1\text{--}2 \cdot 10^{-2} \%$ вырастают со скоростью $0,3\text{--}0,4 \text{ мм/сут}$ при температуре $330\text{--}395^\circ \text{C}$. В процессе выращивания синего кварца на дне автоклава выделяется стеклообразный осадок «тяжелой фазы», окрашенной в темно-синий цвет и содержащей около $3 \cdot 10^{-1} \%$ CoO . Интенсивность синей окраски при нагревании кварца выше точки $\alpha \rightleftharpoons \beta$ перехода несколько снижается. После высокотемпературной термообработки образцы голубого цвета теряют прозрачность и, подобно бесцветному кварцу, выращенному с высокими скоростями, приобретают опаловидный характер, сохраняя прочность

исходного кристаллического материала. Термообработанный бесцветный и голубой кварц может быть использован как поделочный материал для кабошонов и вставок.

Голубые кристаллы кварца в огранке обладают высокими декоративными характеристиками и пользуются значительным спросом в ювелирном производстве. Относительная простота и эффективность технологического процесса их выращивания обеспечивает стабильную сырьевую базу в этом виде камнесамоцветного сырья. В природных условиях кристаллический кварц синего и голубого цветов встречается крайне редко, чаще всего в виде пороодообразующего минерала в гранитах, кварцевых порфирах, кристаллических сланцах и гнейсах. Промышленного значения эти образования не имеют. Ряд исследователей связывает синюю окраску естественного кварца с включениями микроскопических кристаллов рутила, турмалина, крокидолита. Таким образом, монокристалльный синтетический синий кварц не имеет природного аналога в силу специфики физико-химических условий его получения.

Синтез кварца с радиационными центрами окраски

С последующим воздействием ионизирующей радиации на бесцветный синтетический кварц были выращены кристаллы с дымчатой, аметистовой и радиационной цитриновой окраской. Как рассмотрено подробно в гл. 3, дымчатая окраска характеризуется широкой дихроичной полосой поглощения с максимумом 460 нм. Наблюдается также менее четко выраженный максимум в области 620 нм. Опытами по выращиванию кварца в особо «чистых» условиях, а также в условиях избыточной концентрации примеси алюминия были подтверждены данные электронного парамагнитного резонанса о примесной природе ($Al^{3+} + Me^{1+}$) центров дымчатой окраски металла, расположенных в структурном канале по соседству с «германиевым» тетраэдром.

Поскольку замещение Si^{4+} на $Al^{3+} + Me^{1+}$ не является идеально изоморфным, распределение дымчатой окраски в объеме кристалла имеет резко выраженный секториальный характер. Наибольшую плотность окраски имеют секторы роста основных ромбоэдров и тригональной дипирамиды, наименьшую — пирамиды пинакоида.

При использовании для перекристаллизации в качестве шихты поликристаллического жильного кварца на затравках, параллельных граням основных ромбоэдров, практически во всех случаях вырастают кристаллы с центрами дымчатой окраски. Ромбоэдрические кристаллы, не темнеющие при облучении, могут быть получены либо при относительно низких температурах синтеза, либо за счет применения шихтового кварца с массовым содержанием алюминия в пределах $1-3 \cdot 10^{-3} \%$, например кристаллов, выращенных на затравках базисной ориентации. В кварце, обогащен-

ном неструктурной примесью, алюминий обычно присутствует в качестве примеси внедрения, которая под воздействием радиации не проявляется. Дымчатая окраска в таких образцах может быть получена облучением после предварительного отжига при температуре 600—700 °С. Очевидно, области роста, обогащенные коллоидально-дисперсионными включениями, характеризуются низкой степенью упорядоченности структуры, что создает возможность организации новых центров дымчатой окраски в результате диффузионного перераспределения алюминия в кристаллической решетке. Как было ранее показано, образование потенциальных центров дымчатой окраски путем перехода неструктурной примеси алюминия в структурное положение происходит с энергией активации порядка 0,2—0,7 эВ.

Для температурной области кристаллизации 300—400 °С отмечается обратная температурная зависимость коэффициента захвата примеси структурного алюминия от скорости роста. При более высоких температурах, вероятно, вследствие увеличения растворимости шихтового кварца и соответственно увеличения содержания алюминия в гидротермальном растворе с одновременным уменьшением концентрации коллоидальных комплексов интенсивность захвата алюминия в структурные позиции кристаллической решетки кварца возрастает. Кристаллы с заданной интенсивностью радиационной дымчатой окраски могут быть выращены на затравках, параллельных плоскости отрицательного ромбоэдра, при температурах 350—370 °С со скоростью 0,4—0,6 мм/сут из растворов гидроокиси и карбоната натрия. Для проявления потенциальных центров окраски достаточно облучения от источника Co^{60} дозами порядка $1-3 \cdot 10^6$. Для выращивания моорионов необходимо вводить примесь алюминия в исходный шихтовый материал.

Кристаллы аметиста могут быть получены гидротермальным методом из щелочных и кислых растворов в присутствии примеси железа. Впервые кварц с потенциальными центрами аметистовой окраски был синтезирован в 1959 г. Л. И. Цинобером, П. Т. Ченцовым из раствора карбоната калия в стальных нефутерованных автоклавах. При облучении ионизирующей радиацией пирамид $\langle r \rangle$ и $\langle R \rangle$ таких кристаллов они окрашиваются в фиолетовый (аметистовый) цвет, причем интенсивность окраски в пирамиде $\langle R \rangle$, как правило, значительно больше, чем в пирамиде $\langle r \rangle$. Аналогичное секториальное распределение окраски характерно и для природных кристаллов аметиста различных месторождений.

В результате экспериментального изучения условий формирования кристаллов аметиста в упомянутой системе, а также сравнительного исследования некоторых физических свойств синтетических и природных кристаллов аметиста было установлено следующее. Кристаллы аметиста образуются в сравнительно широком диапазоне температур кристаллизации (от 320 до 420 °С), причем увеличение скорости роста способствует повышению интенсивности окраски. Процесс выращивания необходимо вести при

относительно высоких коэффициентах заполнения автоклава рабочим раствором, что создает режимные давления порядка $1000\text{--}1400 \cdot 10^5$ Па.

Снижение давления не препятствует формированию аметистовых центров окраски, однако ромбоэдрические кристаллы в подобных условиях интенсивно растрескиваются из-за недостаточно эффективного предварительного гидротермального протравливания затравочных пластин и сохранения дефектного, аморфизированного слоя кварца. При прочих равных условиях использование затравок, параллельных r -грани, обеспечивает возможность массового производства однородных кристаллов аметиста с промышленно приемлемыми скоростями и необходимой интенсивностью и чистотой фиолетовой окраски. При этом следует создавать в гидротермальном растворе избыток трехвалентных ионов железа и снижать содержание примесных ионов алюминия, с которыми, как уже отмечалось, связаны дырочные центры дымчатой окраски. В облученном кристалле спектры поглощения от обоих типов центров накладываются один на другой, что, естественно, ухудшает чистоту аметистовой окраски. Поскольку коэффициент захвата структурной примеси алюминия находится в прямой зависимости от температуры выращивания, в то время как коэффициент поглощения примеси железа в исследованном температурном интервале существенно не зависит от температуры, предпринимались попытки получения аметистов без дымчатого оттенка окраски за счет температуры синтеза. Однако они не увенчались успехом из-за снижения скорости роста и растрескивания кристаллов на разных стадиях процесса. Задача была решена путем более тщательного подбора шихтового кварца с минимальным содержанием примеси алюминия, а также за счет специальной обработки выращенных кристаллов, устраняющей дымчатую составляющую окраски.

В связи с тем, что синтез аметиста проводится в калийсодержащей системе и для многих природных его кристаллов характерно повышенное содержание примеси калия, интересно рассмотреть роль калия в формировании центров аметистовой окраски. Исследование физических свойств аметиста не давало каких-либо данных, указывающих на то, что калий входит в структуру центра. Кроме того, трудно ожидать вхождение крупного иона калия ($R=0,133$ нм) в структурные каналы, радиус которых не превышает 0,1 нм. Поэтому можно полагать, что роль калия сводится лишь к созданию благоприятных условий для вхождения структурной примеси железа в кварц. Действительно, в указанной системе при параметрах синтеза не образуются устойчивых железистых силикатов, ионы железа остаются свободными и могут захватываться гранями ромбоэдров в виде структурной примеси. В этих условиях небольшое количество калия в качестве неструктурной примеси может поглощаться кристаллом, с чем и связано повышенное содержание его в природных и синтетических аметистах.

Во всех исследованных кристаллах природного и синтетического аметиста наблюдается характерный спектр электронного парамагнитного резонанса, связанный с ионами трехвалентного железа, изоморфно замещающими кремний. Было установлено, что интенсивность линий ЭПР в исходных, необлученных кристаллах прямо пропорциональна плотности аметистовой окраски, образующейся в тех же кристаллах под действием ионизирующего облучения. Таким образом, в синтетическом аметисте γ -облучение переводит практически все изоморфные ионы Fe^{3+} в другое состояние. При этом существенно изменяется характер спектра ЭПР. Причины этого явления детально рассматриваются в других разделах настоящей работы.

Оптические спектры синтетического и природного аметиста в ультрафиолетовой и видимой областях спектра идентичны и характеризуются полосами поглощения в области 280, 350 (кристаллы дихроичны с $D_e > D_o$) и 540 нм. Большое сходство имеют также спектры оптического поглощения синтетических и природных кристаллов этого минерала в области валентных колебаний ОН-дефектов ($3200\text{--}3600$ см $^{-1}$). Для обеих разновидностей характерны полосы 3400, 3440, 3550 и 3590 см $^{-1}$, а также широкая диффузная полоса в области 3430 см $^{-1}$.

Аметистовая окраска кристаллов кварца в пирамидах основных ромбоэдров обладает аномальным плеохроизмом, природа которого была установлена благодаря исследованиям методом ЭПР (аналогичное явление наблюдается для алюминиевых центров дымчатой окраски кварца).

Установлено, что степень аномальности плеохроизма дымчатой и аметистовой окраски, которая может быть охарактеризована отношением интенсивности линий ЭПР Al^{3+} и Fe^{3+} от трех эквивалентных, но различно заселенных групп тетраэдров, зависит от температуры кристаллизации кварца. Наиболее резко дихроичные (из имевшихся в нашем распоряжении) природные аметисты характеризуются отношением 1:3:10. Для синтетических аметистов это отношение обычно изменяется от 1:1:2 до 1:2:4. С понижением температуры синтеза степень аномальности плеохроизма возрастает. Наличие интенсивного аномального плеохроизма большинства природных аметистов может свидетельствовать о сравнительно низких температурах его образования, если допустить, что величина абсолютной скорости роста незначительно влияет на степень упорядоченности структурных примесей в кристаллической решетке кварца. Насыщение аметистовой окраски достигается при сравнительно небольших дозах ионизирующего облучения (порядка 25,8 Кл/кг по сравнению с $13 \cdot 10^2$ Кл/кг для дымчатой окраски). Это связано с тем, что количество центров аметистовой окраски обычно невелико — около 10^{18} см $^{-3}$ в окрашенных кристаллах. Учитывая эту особенность, можно объяснить причины появления дымчатой или аметисто-дымчатой окраски в природных аметистах, подвергнутых дополнительному облучению.

Присутствие центров дымчатой окраски в синтетическом аметисте снижает термоустойчивость аметистовой окраски. Это служит одним из подтверждений дырочной природы аметистового центра окраски. Действительно, большая концентрация Al-центров приводит при нагревании кристалла к освобождению из соответствующих ловушек большого числа электронов. Следовательно, аметистовая окраска в таких кристаллах обесцвечивается при сравнительно низких температурах, близких к температуре отжига ($\approx 350^\circ\text{C}$) дымчатой окраски. В то же время среди природных аметистов встречаются кристаллы с гораздо большей устойчивостью окраски (температура выцветания порядка $\approx 450^\circ\text{C}$), что, по-видимому, связано с наличием в них электронных ловушек другого типа с большей энергией термической активации. Большинство синтетических аметистов, полученных в щелочных средах, ведут себя аналогично природным образцам при термообработке: обесцвечиваются при $400\text{—}450^\circ\text{C}$, желтеют (превращаясь в железистый цитрин) при 500°C и мутнеют при температурах выше 550°C . Проведенные исследования показывают, что кристаллы синтетического аметиста, выращенные из щелочных растворов карбоната калия, по своим физическим свойствам являются близкими аналогами природных аметистов. Весьма сходны также и структурно-морфологические особенности природных и подобных синтетических кристаллов, что практически исключает возможность выявления в изделиях синтетического камнесамоцветного аметистового сырья, особенно в случае использования полисекториальных кристаллов. Такие образцы могут быть выращены на затравках заранее заданного ромбоэдрического габитуса при доразращении друзовых агрегатов горного хрусталя и отдельных ограниченных ромбоэдрами природных, некондиционных по размерам и совершенству кристаллов кварца, а также на затравках базисной ориентации после выклинивания пирамиды $\langle c \rangle$. В последнем случае имеются две возможности получения полисекториальных аметистов: разращиванием базисных затравок ограниченных (порядка $1\text{—}5\text{ см}^2$) площадей и за счет специальных экранов-трафаретов, стимулирующих прорастание нескольких кварцевых головок на одной монокристалльной подложке. Однако и моносекториальные r -кристаллы аметиста, промышленное производство которых впервые в мировой практике освоено в Советском Союзе, имеют характерное для природного аметиста двойникование и зональное распределение окраски. Они весьма удобны в обработке и обеспечивают высокий выход заготовок ювелирных изделий, которые при необходимости могут быть ориентированы таким образом, чтобы в ограниченных камнях проявлялось разнообразие оттенков (от фиолетового до красноватого) аметистовой окраски, обусловленное аномальным плеохроизмом. Это позволяет создавать уникальные по размерам и красоте игры окраски ювелирные изделия из синтетического аметиста, полученного в системе $\text{K}_2\text{O—SiO}_2\text{—H}_2\text{O—CO}_2$.

Синтетические аметисты характеризуются повышенной плотностью ростовых дислокаций ($p \approx 10^5\text{ см}^{-2}$) по сравнению с кристаллами, выращенными из растворов карбоната и гидроокиси натрия, а также интенсивными дофинеиновыми двойникованиями. Массовое зарождение дислокаций стимулируется выпадением на поверхность затравки в начальный период роста твердых включений, чаще всего гидроксидов железа, переносимых конвекционными потоками раствора в камеру кристаллизации из шихтовой смеси. Поскольку синтез аметиста осуществляется из сильно пересыщенных растворов (при температурных перепадах до 20°C) на сравнительно медленно растущие затравочные пластины, в системе, особенно в длительных (свыше $40\text{—}50$ сут) циклах кристаллизации, зарождаются спонтанно и переносятся на ростовые поверхности микроскопические кристаллы кварца. Часть из них, закономерно прирастая к деловым кристаллам, дает начало двойниковым вросткам, которые клинообразно, в виде тригональных пирамид, обращенных вершинами к затравке, разрастаются тангенциально по мере продвижения фронта роста r -границ. Дофинеиновое и бразильское двойникование пирамид $\langle r \rangle$ и $\langle R \rangle$ проявляется интенсивно при увеличении температуры кристаллизации независимо от наличия примесных фаз в кристаллизационной среде. В природных кристаллах аметиста двойники также пользуются большим распространением, и присутствие их в синтетических аметистах не только не снижает качество кристаллосырья, но и, наоборот, приближает его по морфологическим признакам к натуральным камням.

Основным дефектом синтетических аметистов, как, впрочем, и всех ромбоэдрических кварцевых кристаллов, выращиваемых из растворов карбоната калия, является трещиноватость. Длительное время массовое растрескивание аметистов во время выращивания и при охлаждении кристаллов препятствовало промышленному освоению методики синтеза. Широким распространением пользовалось мнение о том, что основной причиной растрескивания синтетических аметистов является гетерометрия. Этому в значительной степени способствовали результаты прецизионных измерений параметров элементарной ячейки кварцев с различными структурными примесями. Исследование несоответствия параметров в кристаллических слоях кварца с различным содержанием структурной примеси алюминия позволило установить причины растрескивания затравок в синтетических кристаллах. Было выделено два характерных морфологических типа трещин, вызванных, соответственно, напряжениями сжатия и растяжения. Зеркальные трещины сжатия пересекали затравку параллельными, пересекающимися под углом, близким к прямому, рядами и возникали при охлаждении сформировавшегося кристалла. Трещины разрыва имеют пилообразный профиль. В их полости между ребристыми поверхностями разрыва возможны двухфазные включения минералообразующей среды, что свидетельствует о нарушении сплошности кристалла во время его роста.

В синтетических аметистах широко распространены сингенетические залеченные трещины, места выхода которых на поверхности R - и r -граней декорированы «шрамовыми» вициналями и двойниковыми субиндивидами. В случае роста при высоких перенасыщениях на гранях основного положительного ромбоэдра двойниковые и нормально ориентированные субиндивиды получают интенсивное развитие, искажая плоский фронт роста, что приводит к расщеплению пирамиды $\langle R \rangle$ на мозаичные трещиноватые блоки. Менее подвержены растрескиванию r -кристаллы. Часто можно наблюдать, что трещины в пирамидах $\langle r \rangle$ возникают на твердых включениях гидроокислов железа и микроскопических кварцевых кристаллах спонтанного зарождения, оседающих на грани. Такие трещины образуются главным образом в наружных слоях и распространяются розетками, достигая иногда поверхности затравки. Все другие виды трещиноватости, в том числе и разрывные трещины в затравках, имеют значительно меньшее распространение. Концепция гетерометрии приемлема, очевидно, лишь для объяснения интенсивного, постоянно проявляющегося, сингенетического растрескивания пирамид роста тригональной призмы кристаллов аметиста.

Значительные градиенты концентрации структурной примеси железа отмечаются и в нетрещиноватых кристаллах аметиста различного происхождения. Синтетические аметисты характеризуются неоднородным зональным распределением структурного железа. В пределах слоя концентрация этой примеси также скачкообразно может изменяться благодаря интенсивному развитию дофинейских двойников. Природные кристаллы кварца, особенно аметисты, постоянно проявляют секториальное распределение примесей, в частности, центров аметистовой окраски, которые сосредоточены главным образом в пирамидах роста R . На границах секторов $\langle R \rangle$ и $\langle r \rangle$ из-за значительных различий в содержании структурного железа должны возникать напряжения. Подавляющая масса товарных r -кристаллов аметиста выращивается на затравках, полученных при распиловке кристаллов пьезокварца, образованных, как известно, материалом пирамиды пинакоида, свободным от структурного алюминия и железа.

Установлено также, что влияние затравки может быть компенсировано за счет изменения ее ориентации. Если применять для выращивания аметиста в щелочных средах затравки базисной ориентации ограниченной площади, то после выклинивания быстрорастущей пирамиды $\langle c \rangle$ за счет нарастания граней основных ромбоэдров можно получать однородные кристаллы бипирамидального габитуса, головки которых могут служить заготовками ювелирных камней, полностью соответствующих по морфологическим и физическим характеристикам естественным аметистам. Таким путем полностью устраняется влияние несовершенств поверхностного слоя, поскольку базисные плоскости протравливаются в достаточной мере даже в калиевых средах. Нередко трещины в синтетическом аметисте возникают непосред-

ственно в местах врастания в пирамиды роста основных ромбоэдров мелких кварцевых кристаллов спонтанного зарождения. Растворы карбоната натрия и калия характеризуются относительно низкой метастабильностью. Рост «паразитных» кристаллов начинается при температурных перепадах свыше 15°C независимо от величины удельной поверхности помещенных в автоклав затравок и ориентации неосновных растущих плоскостей. Интенсивность спонтанного зародышеобразования возрастает по мере повышения абсолютной температуры кристаллизации. Иногда наблюдается эпитактическое нарастание кварцевых зародышей в участках с повышенной плотностью дислокаций и двойниковых дефектов. Чаще всего закономерное со взаимно параллельным расположением осей L_3 прирастание «паразитных» кристаллов наблюдается на гранях гексагональной призмы в области выхода на ее поверхности торцевых участков затравки. При высоких перенасыщениях «паразитные» кристаллы прирастают к ступенчатым площадкам аксессуаров R -грани, близких по своей ориентации к плоскости призмы. Они также способствуют периодическому растрескиванию кристаллов по мере увеличения толщины нарастающего слоя.

Зарождение «паразитных» кристаллов кварца на ромбоэдрических гранях происходит и в области докритических перенасыщений, о чем свидетельствует интенсивное двойникование пирамид $\langle R \rangle$ и $\langle r \rangle$ при наращивании на несдвоенные затравки.

Морфологические особенности и окраска кристаллов кварца с неструктурными примесями

Анализ секториального распределения окраски, результаты отжига и данные о сравнительном содержании примесей в различных пирамидах роста позволили сразу же высказать предположение о неструктурном характере вхождения пигментирующей примеси железа. Аналогичные данные в отношении примеси кобальта для кристаллов кварца с синей окраской впервые были получены В. Е. Хаджи.

Используя методы ЭПР, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии, было показано, что в неотожженных зеленых и бурых кристаллах содержатся включения, неструктурные фазы. В буром кварце включений не было обнаружено. Однако при отжиге первоначально бурая окраска переходит в зеленую, а на репликах наблюдаются частицы неструктурной примеси (н. п.). Повышение температуры отжига приводит к замутнению кварца всех сортов с образованием пор. Отсюда был сделан вывод о том, что синяя и зеленая окраски кварца связаны с коллоидно-дисперсными включениями силикатов кобальта и железа соответственно.

Электронно-микроскопическое, ЭПР и оптические измерения не подтвердили предположение о структурном характере примесного кобальта в кварце. Было показано, что синяя окраска обусловлена ионами Co^{2+} в тетраэдрической координации, входящим

в состав коллоидной неструктурной фазы (неидентифицированный водный силикат кобальта).

В последнее время было установлено, что в определенных условиях образуются кристаллы кварца с примесью кобальта, окрашенные в желтый цвет. Отжиг таких кристаллов при $T \approx 500^\circ\text{C}$ приводит к изменению их окраски на синюю.

Леманном было высказано предположение, что желтая окраска связана с ионами Co^{3+} в междузельной октаэдрической позиции (табл. 13). Действительно, в структурных z-каналах кварца на высоте 0, 1/3 и 2/3 имеются искаженные тетраэдрические, а на высоте 1/6, 1/2, 5/6 — искаженные октаэдрические позиции. По Леманну, при отжиге происходит смещение иона кобальта из октаэдрической в тетраэдрическую позицию с одновременным изменением его валентности ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$).

Были исследованы кристаллы синтетического кварца с примесью кобальта, окрашенные в желтый цвет. Отжиг при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ изменяет окраску на синюю. Дальнейший отжиг при $T > 550^\circ\text{C}$ приводит к интенсивному замутнению таких кристаллов. Спектры оптического поглощения исходного и отожженного образца приведены на рис. 60. Электронно-микроскопическое исследование желтых, синих и замутненных кристаллов показали, что в них содержится коллоидно-дисперсная неструктурная примесь размером 30—50 нм (плотность 10^{12} см^{-2}) в исходных и $\sim 100\text{ нм}$ (10^{11} см^{-2}) — в отожженных образцах.

Проведенные ЭПР измерения (в том числе при температуре 4,2 К) не выявили наличия структурного кобальта в исследуемых кристаллах. Все указанные факты подтверждают высказанное нами ранее предположение о неструктурном характере вхождения примеси кобальта как в синий, так и в желтый кварц.

Анализ измеренных спектров позволяет высказать некоторые соображения о валентности и координации ионов кобальта в кварце (см. табл. 13). В спектре желтого кварца наблюдаются полосы, характерные для трехвалентного кобальта в октаэдрической координации. Величина D_g , рассчитанная для Co^{3+} , типична для октаэдрических аквакомплексов, тогда как D_g для тетраэдрических комплексов Co^{2+} (синий кварц) ближе к аналогичным величинам кислородных (безводных) соединений. Эти данные также указывают на то, что примесь кобальта при кристаллизации кварца желтого цвета захватывается в составе неструктурной фазы, содержащей значительное количество воды, это подтверждается наличием интенсивной диффузионной полосы в области $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ во всех исследованных образцах.

Можно полагать, что отжиг сопровождается частичным разрушением аквакомплексов и отделением воды, что достаточно характерно для неструктурной фазы в кварце. Для выяснения влияния роли щелочности — кислотности раствора на валентное состояние примесного кобальта в разноокрашенных кварцах были проведены опыты с добавкой в систему окислителей. Оказалось, что введение в систему $\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{CoO}$ такого

Таблица 13
Спектроскопические характеристики кобальта в кварце

Параметры кристаллического поля, см^{-1}	Переход	Частота ν , см^{-1}		Расщепление ϵ , см^{-1}		Расщепление δ , см^{-1}		Сила осциллятора, f	
		расчетная	экспериментальная	расчетное	экспериментальное	расчетное	экспериментальное	расчетная	экспериментальная
$[\text{Co}^{3+}]_{\text{тетр}} = 90$	$5E \rightarrow 5T_2$	9 000	—	100	—	3000	—	$1 \cdot 10^{-3}$	—
$[\text{Co}^{3+}]_{\text{окт}}$	$1A_1 \rightarrow 1A_1$	15 000	15 800	100	8	3000	4000	$2 \cdot 10^{-3}$	—
$D_g = 1800$	$1A_1 \rightarrow 1T_2$	25 000	25 300	200	252	3000	6700	$2 \cdot 10^{-3}$	—
$C = 3000, C/B = 4$	$1A_1 \rightarrow 1T_2$	31 600	30 300	100	84	3000	4500	$1 \cdot 10^{-3}$	—
$[\text{Co}^{2+}]_{\text{окт}}$	$4T_1 \rightarrow 4T_2$	8 500	—	16	—	3000	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—
$D_g = 850$	$4T_1 \rightarrow 4A_2$	17 500	—	1	—	3000	—	$1 \cdot 10^{-5}$	—
$E (P - F) = 12 500$	$4T_1 \rightarrow 4T_1$	20 000	—	20	—	3000	—	$3 \cdot 10^{-4}$	—
$[\text{Co}^{2+}]_{\text{тетр}}$	$4A_2 \rightarrow 4T_2$	4 000	4 000	30	—	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$	—
$D_g = 400$	$4A_2 \rightarrow 4T_1$	7 000	6 700 (триплет)	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
$E (P - F) = 12 000$	$4A_1 \rightarrow 4T_1$	17 000	16 900 (триплет)	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$

сильного окислителя, как LiNO_3 , приводит к образованию кристаллов с желтой окраской.

В кристаллах кварца бурого цвета всегда наблюдается спектр ЭПР ионов Fe^{3+} , которые характеризуются гораздо меньшими начальными расщеплениями, чем ионы Fe^{3+} , изоморфно замещающие Si^{4+} в кристаллах природных и синтетических аметистов. В буром кварце интенсивность линий ЭПР Fe^{3+} при медленном нагреве до 400—450 °С и осторожном охлаждении убывает незначительно, тогда как бурый цвет образцов при этом переходит в зеленоватый. Высокотемпературный отжиг (при 600—700 °С) приводит к помутнению бурых и зеленых кристаллов; при этом, по данным ЭПР, интерстициальные Fe^{3+} -центры разрушаются практически полностью. В зеленых (выращенных) кристаллах наблюдается аналогичный спектр ЭПР Fe^{3+} несколько меньшей интенсивности, чем в бурых слоях из тех же кристаллов. В кристаллах кварца с бурой окраской наблюдается сильное поглощение в фиолетовой и УФ-областях (см. рис. 61). Бурая окраска дихроична, особенно в области коротких длин волн с $D_0 > D_e$. Зеленая окраска отличается от бурой повышенным поглощением в области 700—1100 нм, где отчетливо выявляются полосы поглощения в области 740 и 960 нм при почти полном отсутствии дихронизма. Как уже отмечалось, при нагревании бурых кристаллов до температуры 450 °С происходит необратимое изменение окраски кварца, которая переходит в зеленую, аналогичную во всех отношениях зеленой окраске, получаемой непосредственно при выращивании.

Согласно оптическим и ЭПР данным (см. гл. 4), бурая окраска, очевидно, обусловлена мелкодисперсными включениями железа, а также междоузельными ионами Fe^{3+} . Дихронизм бурых кварцев в коротковолновой части спектра связан именно с этими ионами Fe^{3+} , а общий высокий уровень оптического поглощения в буром кварце по сравнению с бесцветным — с посторонней фазой силикатов железа в виде неструктурной примеси.

Концентрация статистически равномерно распределенных частиц примесной фазы в бурых и зеленых кристаллах изменяется в пределах $1\text{--}9 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, что совпадает со значением концентрации, приведенным в гл. 4. Однозначного соответствия между концентрацией частиц и интенсивностью той или иной окраски не установлено. Так, в светло-зеленом кварце концентрация н. п. составляет $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, тогда как в трех синих образцах с различной интенсивностью окраски плотность распределения одинакова и равна $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. На снимках частицы н. п. представлены бугорками или ямками изометрической формы, внутри которых наблюдаются иногда «ядра», имеющие округлые или прямолинейные контуры (рис. 61). Поверхность скола может проходить непосредственно по «ядрам» или вблизи них. Постоянное присутствие на сколах ямок и бугорков и отсутствие между матрицей и частицами резкой границы свидетельствуют о наличии дефектной зоны, окружающей «ядра». Средний размер «ядер» частиц со-

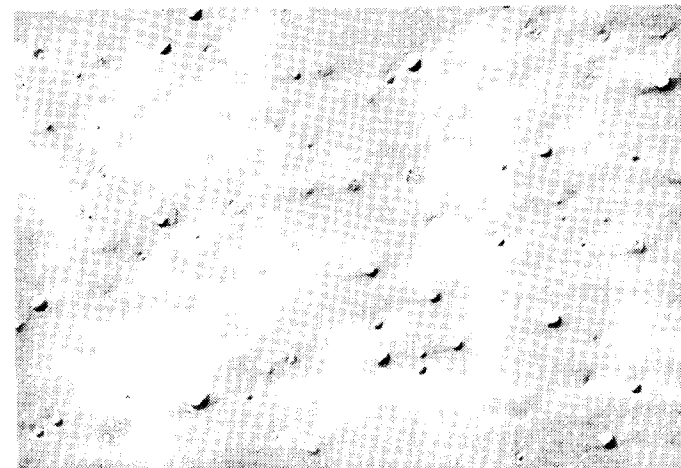
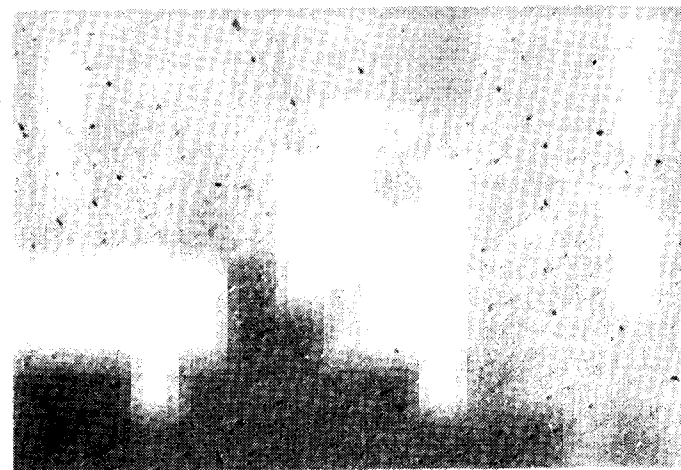


Рис. 61. Электронно-микроскопические снимки поверхностей скола бурого, зеленого и синего кварца

ставляет 20—30 нм. Размер включений с учетом дефектной (близкой к сферической) области равен 30—50 нм. Можно полагать, что переходная область «построена» из вещества, существенно отличающегося по механическим свойствам от матрицы. «Ядра» в частицах н. п. наблюдаются, как правило, в цветных кварцах; в бесцветных кристаллах с неструктурной примесью они встречаются редко.

В кристаллах, имеющих одновременно и бурую, и зеленую окраску, наблюдаются частицы н. п. двух сортов, различающиеся по размеру. В областях с зеленой окраской размеры частиц н. п. равны 30—50 нм. В буроокрашенных областях, а также в буром

Таблица 14

Данные химического анализа кристаллов бурого и зеленого кварца

Цвет образца до отжига	Массовое содержание примеси железа		[Fe ²⁺] [Fe ³⁺]	Цвет образца после отжига при 500° С в течение 4 ч	Массовое содержание примеси железа, %		[Fe ²⁺] [Fe ³⁺]
	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]			[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	
Бурый	0,007	0,049	0,143	Зеленый	0,019	0,0012	1,55
Темно-зеленый	0,093	0,067	1,39	Темно-зеленый	0,093	0,056	1,66

кристалле н. п. имеют размеры менее 10 нм. Они были обнаружены на репликах высокого разрешения, а также при тонком травлении сколов кварца в парах 70 % HF. Замечено, что с увеличением интенсивности бурой окраски размер частиц н. п. уменьшается. При изучении ориентированных сколов не наблюдалось зависимости концентрации или формы частиц н. п. от кристаллографической ориентировки поверхности скола. Частицы н. п. в осколках кварца не просматриваются, а на картинках микроdifракции не обнаружено новых кристаллических фаз.

Особенности химического состава бурого и зеленого кварца отражены в табл. 14. Кроме бурого и зеленого кварца, в калиевых системах при добавлении окислителей типа LiNO₃, LiNO₂ формируются пирамиды пинакоида, окрашенные в желтый (цитриновый) цвет. Характер секториального распределения окраски в желтых кристаллах аналогичен тому, что наблюдается для кристаллов бурого и зеленого кварца. По данным ЭПР измерений, ионы Fe³⁺ в структурной форме в них отсутствуют. Электронно-микроскопическое исследование обнаруживает в таких кристаллах частицы неструктурной примеси размером 40—80 нм (размер ядер включений 20—40 нм) и с концентрацией 10¹³—10¹⁴ см⁻². Частицы неструктурной примеси в образцах желтого кварца (как в некоторых образцах зеленого), по-видимому, частично раскристаллизованы. Все эти данные позволяют предположить, что в случае желтого кварца окраска связана с субдисперсными включениями неидентифицированного силиката, в состав которого входит трехвалентное железо.

Морфологические особенности и окраска синтетического аметиста

Данные спектрального анализа по содержанию основных примесных элементов в кристаллах кварца различного типа представлены в табл. 15. Из таблицы видно, что примесь железа в кристаллах аметиста (образцы 5, 6 и 7) составляет от сотых до тысячных долей процента, тогда как в кристаллах, полученных

в натриевой системе (образцы: 8, 9 и 10), она никогда не превышает сотых долей процента. Наблюдается корреляция между интенсивностью окраски и содержанием примеси железа и калия (сравните образец 5 с образцами 6 и 7). Особенно большое содержание примеси железа (до 0,081 %) и калия (до 0,14 %) наблюдается в кристаллах с зеленой, бурой и оранжевой окраской, что, очевидно, связано с захватом этих элементов в составе неструктурной примеси (образцы 1, 2, 3 и 4). Аналогичная картина наблюдается в отношении примеси Al и Na для кристаллов, полученных в натриевой системе (сравните образцы: 8 и 9, полученные при малых пересыщениях с образцом 10, полученным при больших перенасыщениях и содержащим неструктурную примесь).

То, что железо ответственно за аметистовую окраску, подтверждается также контрольными опытами по выращиванию кристаллов кварца из системы K₂CO₃—SiO₂—H₂O, но без примеси железа (в платиновой футеровке). В этих опытах образуются кристаллы кварца со слабо дымчатой радиационной окраской в пирамидах <R> и <r>.

Коротко остановимся на сравнительных особенностях натриевой системы, в которой выращивают кристаллы пьезо- и оптического кварца, и калиевой системы, в которой выращивают кристаллы аметиста. Как известно, в натриевой системе железо образует ряд устойчивых силикатов, таких, как акмит NaFe[Si₂O₆], рибекит NaFe₃²⁺Fe₂³⁺[Si₈O₂₂](OH)₂ тухуалит Na₃Fe₃[Si₁₂O₃₀] и фенаксит Na₄Fe²⁺Fe³⁺[Si₈O₂₀](OH). Это, с одной стороны, приводит к самопассивированию стенок автоклава и с другой — позволяет получать кварц, практически свободный от примеси железа, которая существенно ухудшает его пьезо- и оптические характеристики. Это же обстоятельство не позволяет получать кристаллы аметиста в Na-системе. Напротив, в калиевой системе подобных устойчивых силикатов железа не образуется, что делает возможным в этой системе выращивание кристаллов кварца, содержащих примесь железа как в структурной (аметист), так и в неструктурной (зеленый и бурый кварц) форме.

Аналогичное замечание можно сделать в отношении системы NH₄F—SiO₂—H₂O, в которой железо может находиться в свободном состоянии и в которой также можно выращивать кварц.

Внешняя морфология кристаллов кварца, выращиваемых в калиевой системе, весьма сходна; некоторые наблюдаемые отличия несущественны. Форма кристаллов синтетического аметиста определяется формой R- и r-затравочных пластин, на которых они наращиваются, отношением скоростей роста основных граней и длительностью цикла выращивания. Разработан также способ получения кристаллов аметиста на затравках, изготовленных в виде полной простой формы (R- или r-ромбоэдра). По внешнему облику такие кристаллы напоминают природные кристаллы аметиста.

Массовое содержание примесных элементов в кристаллах синтетического кварца (в %)

Номер образцов	Окраска	Пирамида роста	Al	Fe	Na	K	Li	Условия выращивания — система (добавки)
1	Зеленая	$\langle c \rangle$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$K_2CO_3 - SiO_2 - H_2O (Fe)$
2	Бурая	$\langle c \rangle$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$K_2CO_3 - SiO_2 - H_2O (Fe)$
3	Зеленая	$\langle +x \rangle$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	$K_2CO_3 - SiO_2 - H_2O (Fe)$
4	Оранжевая	$\langle c \rangle$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$K_2CO_3 - SiO_2 - H_2O (Fe)$ и соединения Li
5	Бесцветный до и фиолетовый после γ -облучения	$\langle r \rangle$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$K_2CO_3 - SiO_2 - H_2O (Fe)$ и соединения Li
6	Бесцветный до и темно-фиолетовый после γ -облучения	$\langle R \rangle$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$K_2CO_3 - SiO_2 - H_2O (Li)$
7	Бесцветный до и темно-фиолетовый после γ -облучения	$\langle c \rangle$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$K_2CO_3 - SiO_2 - H_2O (Fe)$
8	Бесцветный до и слабо-дымчатый после γ -облучения	$\langle c \rangle$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$Na_2CO_3 - SiO_2 - H_2O$ (малые пересыщения)
9	Бесцветный до и после облучения	$\langle c \rangle$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$Na_2CO_3 - SiO_2 - H_2O$ (соединения Li, малые пересыщения)
10	Бесцветный до и слабо-дымчатый после γ -облучения; мутнеет после отжига	$\langle c \rangle$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$Na_2CO_3 - SiO_2 - H_2O$ (большие пересыщения)
11	Темно-дымчатый	$\langle R \rangle$, $\langle r \rangle$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	Природный кристалл мериола, Украинское месторождение

Секториальное распределение аметистовой окраски в синтетических кристаллах аналогично тому, которое наблюдается для природных: интенсивность окраски в пирамиде $\langle R \rangle$, как правило, превосходит таковую для пирамиды $\langle r \rangle$. Скорость роста граней гексагональной призмы в калиевой системе, так же как и в натриевой, чрезвычайно мала (на два — три порядка меньше скорости роста граней R). Однако в некоторых длительных циклах удалось все же получить нарастания по граням m до 0,2 мм. Соответствующие пирамиды роста $\langle m \rangle$ практически не содержат центров аметистовой окраски и остаются бесцветными после облучения. Таким образом, и для грани m наблюдается аналогия с природными кристаллами. По предварительным данным, коэффициент распределения центров аметистовой окраски для граней $\langle R \rangle$ и $\langle r \rangle$ возрастает с увеличением скорости роста.

Для кристаллов синтетического аметиста, как и для кристаллов природного, характерно образование дофинейских и бразильских двойников. На топограммах видно формирование дофинейских двойников на грани синтетического аметиста (двойниковые R -вроски в r -кристалле). Во многих случаях развитие дофинейских двойников происходит столь интенсивно, что r -грань через некоторое время полностью замещается R -гранью.

Благодаря тому, что R -грань захватывает центры окраски значительно интенсивней r -грани, двойники интенсивней окрашены и выделяются в виде конусов с вершинами, обращенными к заправке. Некоторые данные указывают на то, что эти двойники, хотя они и образовались в процессе роста, являются механическими, а не ростовыми двойниками. Исследования по склерометрии кварца показали, что дофинейские двойники образуются в кристаллах синтетического кварца и особенно в кристаллах аметиста при весьма небольших нагрузках индектора. Описываемые двойники образуются только на гранях r , обращенных вверх во время роста, т. е. зарождаются на механических включениях, оседающих на поверхность граней из раствора (в вершине каждого двойникового конуса можно увидеть под микроскопом такие включения). Можно полагать, что подобные включения в кварце создают напряжения, достаточные для формирования дофинейских двойников по деформационному механизму.

В синтетических аметистах, как и в природных, весьма широко распространены и бразильские двойники. Причем они также образуются лишь на R -гранях. Электронно-микроскопические исследования бразильских двойников показали, что они состоят из R -ламель толщиной от 10 до 200 нм. Причина массового образования двойников в аметисте не ясна, можно полагать что они релаксируют напряжения, возникающие при вхождении в кварц структурной примеси железа. Данные рентгеновской топографии показывают, что кристаллы синтетического аметиста характеризуются высокой степенью дефектности: плотность ростовых дислокаций в них не поддается непосредственному подсчету и заведомо превышает $10^6/\text{см}^2$.

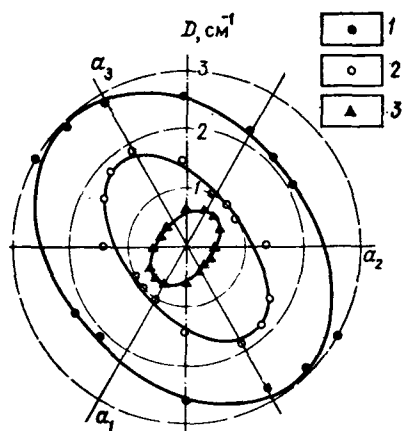


Рис. 62. Сечения поверхностей поглощения для основных полос аметиста плоскостью (0001):

1 — $\lambda = 360$; 2 — $\lambda = 550$; 3 — $\lambda = 960$ нм

(5A , 5A). При этом полоса в области 540 нм может быть приписана переходу $^5A(^5B) \rightarrow ^5A$, а интенсивное поглощение в области 340 нм — полосе перехода $^5A(^5B) \rightarrow ^3B(^3A)$. Сложнее обстоит дело с полосой 940 нм, она, по-видимому, связана как с интерстиционным Fe^{2+} (переход $^5E \rightarrow ^5I$), так и с переходом $^5A(^5B) \rightarrow ^3A(^3B)$ для ионов Fe^{4+} . Для случая симметрии C_2 переходы типа $A \rightarrow B$ имеют перпендикулярную поляризацию, а типа $A \rightarrow A$ и $B \rightarrow B$ — параллельную поляризацию. Спектры оптического поглощения аметистов, снятые в поляризованном свете, показывают, что поляризации полос 540, 940 и 340 нм различные. Что касается полосы 280 нм, то можно предполагать, что, по крайней мере, частично, она связана с электронно захватывающими центрами, поскольку образование ионов Fe^{4+} сопровождается потерей электрона, который захватывается как междуузельным ионом Fe^{3+} (образуется Fe^{2+}), так и на дефектах кристаллической решетки неизвестной природы.

Аномальный плеохроизм аметистовой окраски. В r -кристаллах синтетического аметиста (как и во многих природных аметистах) наблюдается несоответствие симметрии поглощения света симметрии кристалла. Аналогичное явление можно наблюдать и в пирамидах $\langle R \rangle$, однако там оно часто маскируется бразильскими двойниками. На рис. 62 показаны сечения поверхностей коэффициентов поглощения для основных полос спектра аметиста плоскостью (0001). В нормально дихроичном кристалле кварца эти сечения должны быть окружностями. В исследуемом кристалле они представлены эллипсами. Природа подобного понижения симметрии кристалла была расшифрована методом ЭПР. Оказалось, что три эквивалентных положения кремния в эле-

ментарной ячейке кварца в процессе роста по граням r и R резко различно заселяются примесными ионами (ионами Fe^{3+} в случае аметиста). Данные ЭПР показывают, что в процессе роста по граням основных ромбоэдров структурная примесь теперь преимущественно захватывается в одном из трех положений. Различие заселенностей положений кремния ионами (потенциальными центрами окраски) приводит к понижению симметрии поглощения света и, следовательно, к эффекту аномального плеохроизма. Это явление тесно связано с механизмом роста кристаллов. Оно зависит от состояния, поверхности и температуры роста, а возможно, и от пересыщения.

Эффект аномального плеохроизма окраски существенно повышает ювелирную ценность щелочного синтетического аметиста, позволяя изготавливать из одного и того же кристалла изделия с различными оттенками фиолетовой окраски (от пурпурно-фиолетового до лавандово-синего), меняющимися при изменении ориентировки изделия по отношению к лучу зрения.

В заключение следует отметить, что кристаллы аметиста, полученные в системе $K_2CO_3-SiO_2-H_2O-Fe_2O_3$, по своей реальной структуре сходны с кристаллами природных аметистов. Достаточно напомнить тождественность оптических спектров, сходство в секториальном распределении окраски, в распространенности двойников, в аномальном характере плеохроизма. К этому следует добавить тождественность ИК-спектров в области ОН-дефектов и обязательное присутствие примеси калия в обоих разновидностях (примесь, которая не характерна для других разновидностей кварца). Очевидно, в данном случае при синтезе имеет место очень близкое воспроизведение условий образования этих кристаллов в природе.

Успешное развитие промышленности гидротермального выращивания монокристаллов в значительной степени связано с созданием соответствующей технической базы. К настоящему времени разработаны и широко применяются в производственной практике и исследовательских работах установки гидротермального синтеза различного назначения и характеристик. В силу специфики технологического процесса создание таких установок представляет самостоятельную масштабную задачу.

Накопленные результаты многочисленных исследовательских, проектно-конструкторских работ и многолетний опыт эксплуатации позволяют довольно точно очертить круг задач, возникающих при создании установок гидротермального синтеза, и определить эффективные пути их решения.

Глава 8

ОБЩЕЕ УСТРОЙСТВО АППАРАТОВ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

В главе рассматриваются основные особенности технологического процесса гидротермального синтеза, особые требования к аппаратурному обеспечению этого процесса и разбирается общее устройство установок гидротермального синтеза.

Основные особенности промышленного технологического процесса

Подробный анализ технологических особенностей гидротермального синтеза был рассмотрен в первой части книги. Здесь будут приведены основные сведения о промышленном технологическом процессе, наиболее существенные для аппаратурного обеспечения синтеза.

Искусственные монокристаллы кварца и других минералов синтезируют из гидротермальных растворов методом температурного перепада, основанном на температурной зависимости растворимости получаемого минерала в водных растворах. Наибольшее применение при выращивании кварца нашли слабоконцентрированные содовые и щелочные растворы. Для выращивания кварца и его разновидностей, а также ряда других минералов могут также применяться фторидные, кислотные и некоторые другие растворы. В любом случае используемая рабочая среда должна обеспечивать достаточное абсолютное значение растворимости для выращивания минерала.

Для большинства промышленных технологий эти условия достигаются при температурах свыше 300 °С. Получение таких тем-

ператур водных растворов возможно только при высоких давлениях. Необходимость повышенных давлений связана также с интенсификацией процесса кристаллообразования, получением более качественной продукции, а также с потребностью в некоторых случаях изменить в нужную сторону температурные коэффициенты растворимости. Исходя из перечисленных факторов, промышленный синтез кварца и его разновидностей осуществляется, как правило, при давлении 70—200 МПа. Выбор того или иного уровня давления для конкретной технологии связан в основном со спецификой роста и требуемым качеством монокристаллов.

Существенным обстоятельством является то, что соотношение требуемых уровней температуры и давления при гидротермальном синтезе позволяет обходиться без внешних источников давления, ведя процесс в изохорических условиях при постоянной массе рабочего раствора. Нужное давление при заданной температуре создается в этом случае только за счет теплового расширения рабочей среды и определяется относительной величиной начального заполнения рабочей полости, которая получила название коэффициента заполнения (заливки) и является основным регулятором уровня давления при гидротермальном синтезе. Требуемое значение коэффициента заливки находят по зависимостям давления от температуры и удельного объема ($p-v-T$ -диаграммы). Для каждого вида рабочего раствора необходимо иметь свою $p-v-T$ -диаграмму. Эти диаграммы строятся на основании результатов специальных экспериментальных исследований.

Таким образом, для осуществления процесса гидротермального синтеза необходим аппарат с герметично замкнутой рабочей полостью, выдерживающий высокие температуры и давления. Такие аппараты принято называть сосудами или автоклавами высоких давлений. Последнее наименование отражает отсутствие внешнего источника давления.

Перед началом процесса рабочая полость аппарата частично заполняется рабочим раствором в соответствии с заданным коэффициентом заливки. При нагреве раствора начинается рост давления, и при достижении технологически заданного температурного режима в рабочей полости устанавливается требуемый уровень давления. Рост давления происходит неравномерно. На рис. 63 приведен график зависимости давления от средней температуры в рабочей полости. Кривая АГВ соответствует меньшей степени заполнения камеры, чем линия АГВ. Точки Г и Г' соответствуют переходу рабочего раствора в однофазное (жидкое) состояние. На первом этапе (кривая АГ) рабочая среда находится в двухфазном агрегатном состоянии «жидкость—насыщенный пар». Давление на этом этапе определяется только температурой и не зависит от коэффициента заливки. На втором этапе (прямая ГВ) среда находится в однофазном (жидком) состоянии, полностью заполняя всю рабочую полость. Параметры p_G , T_G точки перехода в однофазное состояние (Г), называемой точкой гомогенизации, и почти постоянная скорость роста давле-

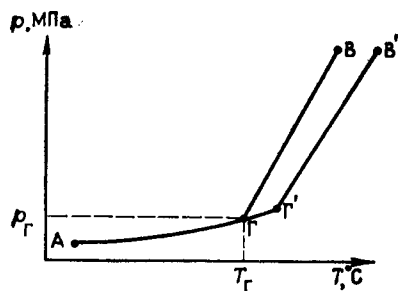


Рис. 63. График зависимости роста давления от температуры при нагреве рабочего раствора в реакционной камере аппарата

сколько более высокая, чем в верхней.

Как правило, используемые технологические среды имеют в рабочих условиях положительные температурные коэффициенты растворимости выращиваемого минерала. Поэтому в нижней части рабочей полости осуществляют растворение исходного материала, а в верхней — рост кристаллов. Для случаев ретроградной растворимости расположение зон роста и растворения обратное.

Разность между температурами в зонах растворения и роста, получившая название температурного перепада, является очень важным технологическим параметром. Этот перепад, с одной стороны, обеспечивает необходимую интенсивность массообмена между зонами, являясь «движущей силой» свободной конвекции, с другой — создает определенный уровень пересыщения растворенного минерала в зоне роста. Тем самым температурный перепад является одним из основных регуляторов скоростей роста монокристаллов. Другим фактором, влияющим на интенсивность процесса кристаллообразования, является величина пропускного сечения рабочей полости между зонами растворения и роста. Для фиксации нужного уровня массообмена между зонами устанавливают специальную перегородку (диафрагму), имеющую отверстия или струенаправляющие устройства с заданной величиной суммарной площади пропускного сечения.

Диафрагма разделяет рабочую полость автоклава на две камеры (зоны): верхнюю камеру роста и нижнюю камеру растворения. В камере роста на металлических рамках закрепляются соответствующим образом ориентированные затравочные пластины. В камере растворения в металлических контейнерах (корзинах) находится шихта — как правило, природный минерал, например кристаллический или жильный кварц с размером кусков до 20—40 мм.

Плотности рабочего раствора в камерах растворения и роста при нагреве и возникновении температурного перепада становятся различными. Хотя повышенная растворимость кварца (или дру-

гия на втором этапе однозначно зависят от коэффициента заливки (кривая АГ'В' соответствует меньшему коэффициенту заливки). Скорость роста давления на первом этапе составляет 0,01, ..., 0,05 МПа/градус, на втором — 1, ..., 2 МПа/градус.

С теплотехнической и гидродинамической точек зрения процесс гидротермального синтеза является свободной конвекцией жидкости в замкнутом объеме. Для организации этой конвекции в нижней части рабочей полости создается температура не-

ского минерала) в более горячей нижней зоне и приводит здесь к некоторому увеличению плотности, все же влияние термического расширения преобладает и в камере растворения устанавливается плотность раствора меньшая, чем в камере роста. Более легкий раствор из камеры растворения поднимается через отверстия в диафрагме в камеру роста. Благодаря температурному перепаду он здесь несколько остывает, при этом уменьшается растворимость кварца и часть его кристаллизуется на затравочных пластинах. Остывший раствор опускается в камеру растворения и т. д. Процесс этот длится весьма долго (1000—10 000 ч).

Основные требования к аппаратам гидротермального синтеза

Расчетные и рабочие параметры аппаратов для гидротермального синтеза (кварца) определяются, исходя из требований технологии. Рабочие давления изменяются от 50 до 200 МПа, а рабочие температуры составляют 300—500 °С. Недопустимость даже весьма незначительного загрязнения технологической среды, а также важность максимального использования всего объема рабочей полости сделали нецелесообразным применение внутренней теплоизоляции, поэтому расчетная температура стенок должна приниматься, как правило, в пределах 400—500 °С.

Геометрическая форма сосуда связана с использованием метода температурного перепада и с необходимостью получения кристаллов значительных размеров, по различному ориентированных в рабочей полости. Высокие рабочие давления и удобства изготовления однозначно диктуют цилиндрическую форму сосуда. Необходимость получения требуемого уровня конвективного обмена приводит к значительной вытянутости сосуда вдоль оси. Обычно сосуды гидротермального синтеза имеют отношение высоты реакционной полости к ее диаметру в пределах 8—15. За рубежом (Япония) изготавливают сосуды синтеза кварца со степенью вытянутости до 20 и даже 30.

Важным является вопрос об оптимальном выборе внутреннего диаметра сосуда синтеза. Целесообразно выделить три группы сосудов по этому признаку: малогабаритные (с внутренним диаметром до 300 мм), среднегабаритные (300—600 мм) и крупногабаритные (свыше 600 мм). Для синтеза кварца за рубежом (США, Англия, Япония) широко использовались малогабаритные сосуды. Это снижает их вес, облегчает изготовление и упрощает задачу герметизации. Однако отечественная и зарубежная практика выращивания кварца в сосудах различного типа подтвердила как технологические, так и экономические преимущества сосудов со значительным внутренним диаметром. К числу технологических достоинств автоклавов большой емкости, кроме возможности получения крупных кристаллов, относятся возможность использования совершенных видов внутреннего обогрева (особенно это целесообразно для крупногабаритных сосудов) и надежных способов контроля температурного режима в рабочей полости. Большая масса сосуда способствует поддержанию

стабильных параметров роста вследствие значительной тепловой инерции аппарата.

Использование автоклавов большой емкости дает и явный экономический эффект, связанный с сокращением обслуживающего персонала, уменьшением производственных площадей и т. д. Увеличение капитальных затрат по изготовлению большеобъемных сосудов компенсируется в процессе эксплуатации за счет существенного уменьшения энергозатрат на единицу выпускаемой продукции.

Из сказанного выше было бы неверным сделать вывод о предпочтении во всех случаях крупногабаритных сосудов. Немаловажную роль играет возможность изготовления и размещение сосудов. Так, изготовление цельнокованых крупногабаритных сосудов, рассчитанных на давление свыше 100—150 МПа, представляет сложную техническую задачу для современных машиностроительных заводов, и для таких высоких давлений целесообразно применять среднегабаритные сосуды. В диапазоне давлений 50—100 МПа предпочтительно использовать крупногабаритные сосуды. Малогабаритные сосуды могут быть весьма эффективными в исследовательских работах, при отработке новых режимов с повышенными параметрами и т. д.

Специфика гидротермального процесса, связанная с большой длительностью технологического цикла и недопустимостью даже кратковременных скачков давления, предъявляет дополнительные требования к уплотнительным устройствам сосудов синтеза. Основные из них следующие.

1. Полная непроницаемость соединения в течение всего, зачастую весьма длительного (до 300—400 сут), цикла выращивания. Это условие вытекает из самой сути технологического процесса, в котором, как указывалось выше, рабочее давление достигается и поддерживается за счет определенной степени заполнения внутренней полости и нагрева среды до расчетной температуры. Малейшие нарушения герметичности и связанная с этим утечка рабочего раствора незамедлительно приведет к неисправимым изменениям рабочих параметров, а следовательно, к браку и большим материальным потерям.

2. Удобство сборки и разборки в связи с цикличностью процесса выращивания. Специфика синтеза проявляется, в частности, в так называемом «запаразичивании» затворных узлов, заключающемся в зарастании спонтанными кристаллами узких полостей (зазоров, щелей и т. д.), особенно в зоне верхнего затворного узла, где по самой сути метода температурного перепада рабочий раствор несколько холоднее и более пересыщен кристаллизующимся минералом. Эти кристаллические образования существенно затрудняют разборку затвора после технологического цикла, и конструкция уплотнительных устройств должна предусматривать сведение возможности их образования к минимуму.

3. Размещение значительного количества технологических вводов и их надежная герметизация. Конструкция вводов должна

исключать «запаразичивание» манометрических и контрольно-предохранительных коммуникаций.

4. Надежность работы уплотнений должна быть обеспечена в условиях воздействия высоких температур и значительных температурных перепадов. Это условие делает нежелательным использование соединений с прокладками из материалов, подверженных сильной релаксации, и затрудняет применение затворов с несимметричными и разрезными элементами.

Специфические требования предъявляются к системе обогрева и теплоизоляции автоклава для синтеза монокристаллов. Поддержание температурного перепада в рабочем режиме осуществляется путем ввода тепла в камеру растворения и отвода его в зоне камеры роста. Таким образом, основные нагревательные элементы автоклава должны размещаться в нижней его части. Однако на некоторых стадиях технологического процесса необходимо уменьшить температурный перепад или даже изменить его знак. Для этого автоклав должен быть оснащен вспомогательными нагревателями в верхней части. Эти нагреватели служат и для интенсификации ввода автоклава в режим.

Процессы растворения шихты и роста кристаллов являются в энергетическом аспекте взаимнообратными, поэтому для осуществления гидротермального синтеза нужна только относительно небольшая энергия для поддержания конвективного массопереноса. Остальная часть подводимой к сосуду энергии является бесполезными теплопотерями, снизить которые до разумного уровня помогает хорошая теплоизоляция. Кроме того, теплоизоляция автоклава обеспечивает лучшую стабильность температурного режима в рабочей полости, что очень важно для получения высококачественных кристаллов.

Для поддержания стабильными рабочих параметров в течение всего длительного технологического цикла необходимы высоконадежные системы их измерения и управления. Эти системы должны улавливать изменения в уровне заданных параметров и своевременно их компенсировать. Для большинства производственных технологических требований к точности поддержания давления лежат в пределах 0,5—1 МПа, а температуры — 0,5—2 °С. Измерять давление достаточно в одной точке рабочей полости (для надежности и профилактического контроля измерительных приборов необходима определенная степень дублирования). Для собственно технологических нужд необходимо измерять температуры в камерах роста, растворения и температурный перепад между ними. Кроме того, в целях обеспечения безопасной работы оборудования необходимо контролировать температуру в несущих деталях автоклава и температурные перепады по его стенке, влияющие на прочность сосуда.

Определенные требования к аппаратуре синтеза предъявляет и технологическая среда. Необходим учет воздействия используемых растворов на металл сосуда в условиях высоких температур и давлений. При этом следует иметь в виду, что взаимодействие

рабочей среды с материалом сосуда опасно не только из-за возможности коррозионного повреждения (или даже разрушения) последнего, но может также приводить к недопустимому загрязнению выращиваемых кристаллов.

Общее устройство аппарата гидротермального синтеза

Как видно из рассмотренных в предыдущих параграфах особенностей технологического процесса гидротермального синтеза, аппарат для его осуществления должен представлять вертикально расположенный толстостенный цилиндрический сосуд высокого давления и температуры, снабженный затворными узлами. Этот сосуд воспринимает воздействие рабочих температур и давления. Он получил название «несущий сосуд», так как определяет несущую способность аппарата синтеза в целом. Несущий сосуд является основным элементом аппарата гидротермального синтеза [34].

На рис. 64 схематично показан общий вид аппарата гидротермального синтеза. Сосуд 6 устанавливается в вертикальном положении и крепится с помощью специальных устройств 2 и 10. При заглубленном размещении сосуда аппарат располагается в бетонном колодце — кессоне, при наземном — устанавливается на специальные опоры (на рисунке не показаны). Основными преимуществами заглубленного размещения сосудов являются повышенная безопасность работ, лучшие условия термостатирования и возможность использования производственных помещений меньшей высоты. К недостаткам этого способа можно отнести увеличенную производственную площадь, требующуюся для размещения одного сосуда, и усложненность его ремонтно-эксплуатационного обслуживания. Вес современных сосудов синтеза достигает 100 т и более. Поэтому для них необходимы достаточно надежные крепежно-монтажные устройства. Обычно сосуд устанавливается торцом фланцевой части корпуса на прочную стальную раму, закрепленную в бетонном кессоне или в наземной опоре, и дополнительно крепится в средней и верхней частях специальными хомутовыми зажимами. Следует отметить, что качество установки сосуда оказывает заметное влияние на условия протекания технологического процесса. Так, даже незначительные отклонения оси сосуда от номинального вертикального положения приводят к резко асимметричной картине конвективной циркуляции рабочей среды, что существенно сказывается на разбросе скоростей роста и качестве монокристаллов.

Снаружи сосуда располагается теплоизоляция 4. В связи с ранее упомянутыми специфическими особенностями теплопередачи при гидротермальном синтезе нижняя часть сосуда теплоизолируется несколько лучше верхней.

Несущий сосуд аппарата синтеза снабжается электронагревательными элементами 7 и 8. На рис. 64 показано внутреннее размещение нижних нагревателей 8, которые располагаются практи-

чески вдоль всей высоты нижней части реакционной полости. В качестве внутренних нагревателей удобно использовать трубчатые электронагреватели (тэны), размещенные в защитных стальных гильзах, предохраняющих от воздействия высокого рабочего давления.

В нижней зоне реакционной полости размещаются контейнеры (корзины) 9 для исходного материала синтеза (кварцевая шихта и т. п.). Устройство контейнеров для шихты может быть самым разнообразным, например, в виде цилиндрических перфорированных стаканов. При выборе конструкции этих контейнеров необходимо учитывать два обстоятельства. Во-первых, их устройство должно обеспечивать хорошее омывание циркулирующим раствором кусков шихты. С этой целью в камеру растворения могут устанавливаться не один, а несколько контейнеров с шихтой, что позволяет рассредоточить шихту по всей зоне растворения. Во-вторых, контейнеры должны исключать попадание отдельных кусков шихты на дно сосуда. Упавшие куски могут «прирастать» к стальным поверхностям нижней части сосуда и попадать в зазоры затворного узла, что значительно усложняет очистку аппарата после цикла и вскрытие нижнего затвора.

Устройство контейнеров для затравочных пластин еще более разнообразно, чем для шихты, и определяется в основном технологическими требованиями. Так, от требуемой величины нароста кристаллов в цикле зависит плотность завески затравочных пластин, а их ориентация связана с формированием оптимальных условий роста и подбирается отдельно для каждого вида выращиваемых кристаллов.

Большую роль в организации технологического процесса играет диафрагма 5, разделяющая зоны растворения и кристаллизации. Диафрагма может иметь довольно простую конструкцию перфорированного диска, а может снабжаться специаль-

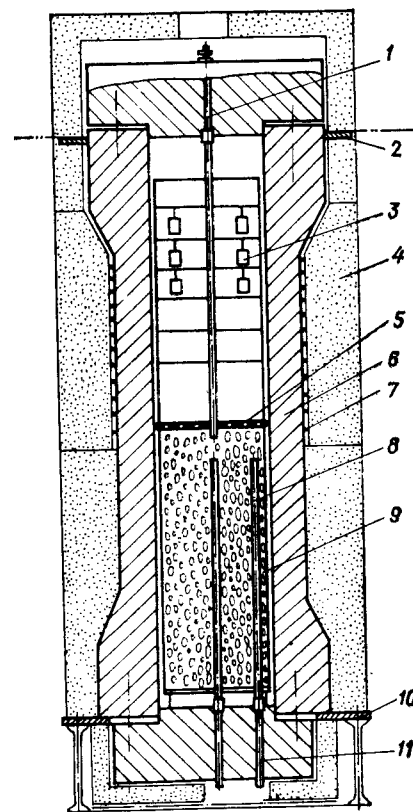


Рис. 64. Схема аппарата гидротермального синтеза:

1, 10 — технологические входы; 2, 11 — крепежные элементы; 3 — контейнер с затравкой; 4 — теплоизоляция; 5 — диафрагма; 6 — несущий сосуд; 7, 8 — нагреватели; 9 — контейнер с шихтой

ными струеуправляющими устройствами. Пожалуй, это один из немногих элементов аппарата синтеза, устройство которого многократно подвергалось всевозможным модернизациям и усовершенствованиям. Целью всех этих усовершенствований являлось желание организовать массообмен в сосуде каким-то оптимальным образом. Однако опыт использования таких разделяющих устройств показал, что возникающая при этом усложненность конструкции (и, как следствие, ненадежность ее в работе) не компенсируется предполагаемым улучшением циркуляции раствора. Поэтому в производственной практике, как правило, используются диафрагмы относительно простой конструкции. Величина пропускного сечения диафрагмы определяется технологическими требованиями. Выбор этой величины является одним из наиболее «тонких» вопросов технологической подготовки аппарата синтеза, и при его решении немаловажную роль играют квалификация и опыт обслуживающего персонала.

Измерение параметров технологического цикла осуществляется с помощью технологических вводов I и II (см. рис. 64) и существующих контрольно-измерительных приборов. Учитывая рассмотренные особенности технологического процесса гидротермального синтеза, а также удобство обслуживания, эти вводы, как правило, осуществляются через верхнюю крышку. К технологическим вводам также относятся вводы через нижнюю крышку электронагревателей в тех случаях, когда сосуд имеет внутренний обогрев.

Система управления технологическим процессом состоит из датчиков температуры и давления, контрольно-измерительных приборов и регулирующих устройств.

В целях удобства обслуживания и обеспечения необходимой безопасности работ приборы и устройства системы управления располагаются в отдельном помещении и связаны с аппаратом синтеза кабельными коммуникационными линиями.

Существует несколько различных подходов к управлению процессом синтеза, отличающихся выбором технологических параметров, по которым ведется управление (температуры в различных зонах, температурный перепад между зонами, давление, мощность и др.). Обычно процесс ведут по температуре в какой-либо одной зоне и температурному перепаду. Управляющими параметрами являются мощности (напряжения), подаваемые на отдельные группы электронагревателей сосуда. В отдельных случаях определенную регулировку технологических температур можно осуществлять за счет изменения теплоотдачи автоклава.

При реализации любой схемы управления процессом синтеза должны быть обеспечены надежная блокировка и отключение обогрева сосуда в случае превышения рабочего давления или температуры стенки автоклава выше допустимых уровней. Это обстоятельство связано с нежелательностью использования предохранительных клапанов или разрывных пластин, так как, срабатывая при превышении давления, они будут стравливать

среду, что делает невозможным в дальнейшем поддержание заданных технологических параметров (из-за уменьшения фактической степени заполнения сосуда). Вследствие кристаллизующей способности рабочей среды неоднократное стравливание раствора приводит к «зарастанию» стравливающей магистрали и предохранительных устройств, что значительно снижает их надежность.

Глава 9

НЕСУЩИЕ СОСУДЫ АППАРАТОВ СИНТЕЗА

Несущий сосуд аппарата гидротермального синтеза является одной из наиболее важных и ответственных его частей. Он обеспечивает надежность работы аппарата в условиях высоких давлений и температур, а также способствует формированию необходимых технологических условий. В общем объеме работ по созданию и вводу в эксплуатацию аппарата на долю несущего сосуда приходится более половины трудозатрат и стоимости. В этой главе рассматриваются основные моменты создания сосуда синтеза — конструирование, выбор материалов, изготовление и контроль. Вопросы прочностных расчетов ввиду их важности и объемности выделены в самостоятельную главу.

Конструктивное устройство

Несущий сосуд аппарата гидротермального синтеза представляет цилиндрический удлиненный автоклав высокого давления и температуры. Корпус сосуда может иметь несколько вариантов исполнения. Наибольшее распространение получил корпус, изготавливаемый из одной поковки (при параметрах гидротермального синтеза использование литых корпусов не допускается требованиями безопасности). Цельнокованные корпуса обеспечивают высокий уровень механических свойств материала корпуса и стабильность их во времени, что очень важно для надежной и долговременной работы аппарата. Такие корпуса слабо чувствительны к температурным воздействиям.

Для малогабаритных сосудов синтеза (см. гл. 8) часто экономически оправданным является изготовление их корпусов из трубных заготовок. Изготовление корпусов крупногабаритных несущих сосудов с внутренним диаметром 800—1000 мм и более становится весьма затруднительным в техническом отношении и весьма дорогостоящим (хотя имеются и хорошо себя зарекомендовали в многолетней работе отдельные аппараты, цельнокованный корпус несущего сосуда которых имеет внутренний диаметр 1000 мм и больше). Существенный экономический эффект в этом случае может дать применение рулонированных корпусов, изготавливаемых методом намотки на цилиндрическую основу высокопрочной стальной ленты с определенной степенью натяжения. Такие корпуса гораздо чувствительнее к температур-

ным перепадам (так, наружный обогрев для них нежелателен). К тому же в этой конструкции не удастся избежать сварки, что вообще нежелательно для сосудов синтеза, так как сварные швы являются концентраторами напряжений и наиболее уязвимы в коррозионном отношении. По той же причине не нашли широкого применения конструкции корпусов, сваренных из нескольких кованых секций, хотя изготовление такого корпуса для крупногабаритного несущего сосуда проще и дешевле цельнокованого.

Хорошие перспективы для изготовления корпусов несущих сосудов аппаратов гидротермального синтеза имеет метод электрошлакового литья. Этот метод позволяет получать литые заготовки корпусов и затворных узлов, по своим механическим свойствам близкие к деформированным. Кроме того, он незаменим в тех случаях, когда требуется изготовить крупногабаритные корпуса из специальных сталей и сплавов, получаемых электрометаллургическим путем в слитках ограниченного размера и веса.

Как видно, различные варианты изготовления корпуса связаны в основном с технологическими возможностями изготовителя и желанием получить хорошее качество материала с высоким уровнем прочностных, пластических и вязкостных показателей. Конструктивные особенности несущего сосуда практически полностью сосредоточены в устройстве его затворных узлов.

Специфика гидротермального синтеза, связанная с необходимостью периодической очистки нижней части сосуда от сопутствующих продуктов и спонтанных наростов, а также проведения ремонтно-профилактических работ и контроля состояния металла, делает предпочтительным устройство несущего сосуда без днища — с нижним затворным узлом.

По устройству крепежных деталей и способам обеспечения несущей способности затвора в рабочих условиях целесообразно выделить группы шпилечных и бесшпилечных затворов. В первом случае, необходимое для герметизации рабочей полости и удержания крышки, создается за счет деформации резьбовых пар шпилька-гайка. В бесшпилечных затворах воздействие рабочего давления воспринимается непосредственно корпусом сосуда.

В шпилечном затворе фланец (деталь, служащая для размещения крепежных шпилек или болтов) может быть функционально совмещен с корпусом сосуда, а может крепиться к корпусу с помощью резьбы, упорного выступа в корпусе либо каким-нибудь другим способом.

На рис. 65 приведены общие виды наиболее употребляемых в несущих сосудах конструкций шпилечных затворов — с цельнокованным (см. рис. 65, а) и намертво (см. рис. 65, б) фланцами.

Из бесшпилечных затворов целесообразно отметить сухарный (рис. 66), в котором крышка удерживается в сосуде с помощью разрезных сухарей, вставляемых в горловину корпуса после

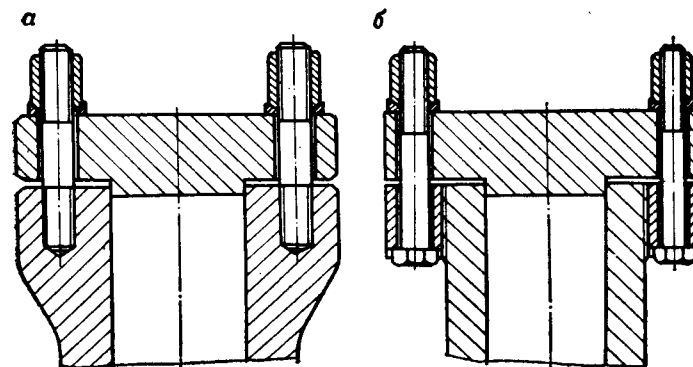


Рис. 65. Шпилечные затворы несущего сосуда с цельнокованным (а) и намертво (б) фланцами

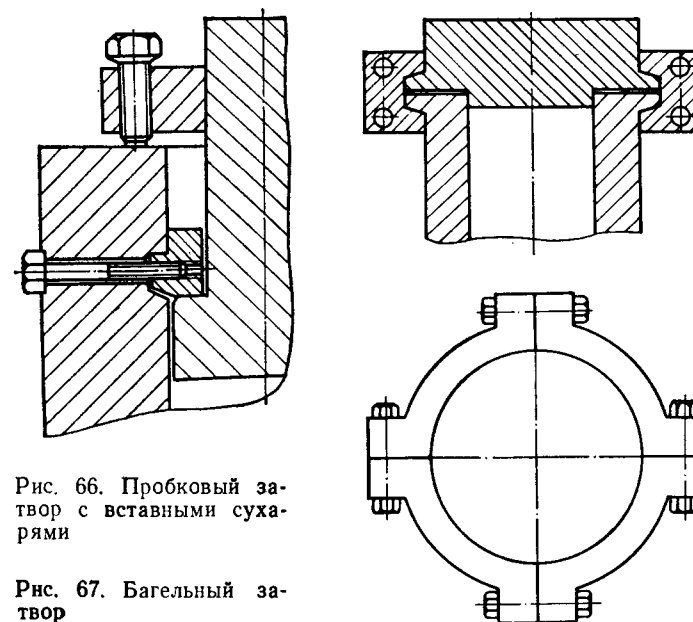


Рис. 66. Пробковый затвор с вставными сухарями

Рис. 67. Багельный затвор

пробки и передающих усилие от внутреннего давления на опорный выступ корпуса. Другой разновидностью бесшпилечной конструкции является байонетный затвор, в котором вместо разрезных сухарей используется опорное кольцо. Кольцо вставляется в корпус сосуда в определенном положении, при котором выступы кольца совмещаются с пазами корпуса, а после поворота в рабочее положение перепадает усилие на опорный выступ корпуса.

Промежуточное положение между шпилечными и бесшпилечными группами занимает багельный (хомутный) затвор

(рис. 67), широко используемый в некоторых зарубежных средне- и крупногабаритных несущих сосудах.

Перечисленные виды затворных узлов, конечно, не исчерпывают все их многообразие, но в значительной мере очерчивают круг наиболее применяемых и эффективных конструкций для несущих сосудов аппарата гидротермального синтеза. Каждая из этих конструкций имеет свои преимущества и недостатки, которые наряду с возможностями изготовления, размещения и эксплуатации определяют выбор типа затворного узла в каждом конкретном случае.

Шпилечные затворы обеспечивают лучшие возможности регулирования и контроля усилий, необходимых для предварительного уплотнения. Эти затворы обладают повышенной ремонтноспособностью и, как правило, достаточно просты и удобны в эксплуатации. К важным их достоинствам следует отнести практически полное отсутствие конструктивных концентраторов напряжений на внутренней поверхности затворной части корпуса, чему в последнее время придается большое значение. Благодаря указанным преимуществам шпилечные затворы являются одними из наиболее предпочтительных для несущих сосудов, особенно средне- и крупногабаритных.

В качестве недостатков шпилечных конструкций можно отметить связанное с ними увеличение диаметральных габаритов несущего сосуда, а также все обычные трудности, присущие переборке значительного количества тяжело нагруженных резьбовых пар (возможность «закусывания», необходимость контроля равномерности распределения нагрузок по парам и т. д.).

Несколько уменьшенный габаритный диаметр сосуда позволяет применять цельнокованный фланец (см. рис. 65, а), который можно рекомендовать как одну из наиболее удачных конструкций крупногабаритных несущих сосудов.

Для средне- и особенно малогабаритных сосудов целесообразно применение шпилечных затворов с намертво фланцем, что позволяет использовать для корпусов этих сосудов серийно выпускаемые трубы высокого давления.

Наружный диаметр бесшпилечных затворов может быть не больше диаметра рабочей части корпуса. Эти затворы характерны также уменьшенным временем переборки. Особенно резко это время сокращается при применении байонетного и некоторых других типов затворов, получивших наименование быстроразъемных. Однако у бесшпилечных затворов хуже некоторые важные эксплуатационные характеристики, такие, как контроль усилий предварительного уплотнения, равномерность распределения напряжений и перемещений, удобство переборки, уровень чувствительности к температурным воздействиям. К тому же реализация бесшпилечных конструкций, как правило, сопряжена с созданием дополнительных концентраторов напряжений в корпусе сосуда.

Указанные особенности бесшпилечных затворов делают наиболее целесообразным их применение для сосудов гидротермального выращивания в тех случаях, когда условия изготовления или монтажа лимитируют диаметральные размеры корпуса, а его материал обладает достаточно высоким уровнем трещиностойкости.

Багельный затвор (см. рис. 67) сочетает возможность использования корпуса со сравнительно небольшим увеличением диаметра в своей затворной части и малое количество резьбовых крепежных элементов, что делает его довольно эффективным для крупногабаритных несущих сосудов. К недостаткам этого затвора следует отнести трудности с контролем усилий затяжки, связанные со сложным характером передачи усилий, неравномерностью в распределении контактных давлений хомута на корпус.

Затворы несущих сосудов аппарата гидротермального синтеза относятся к классу прочно-плотных соединений, т. е. должны обеспечить прочность и герметичность сосуда в условиях высоких давлений и температур. Рассмотренные выше типы затворов классифицированы по способу обеспечения прочности соединения. Не менее важной характеристикой затвора несущего сосуда является уровень и надежность его герметизации.

Как отмечалось, какая-либо утечка технологической среды в рабочем цикле является недопустимой. Полная герметичность несущих сосудов достигается за счет плотного прижатия уплотнительных поверхностей соответствующих деталей затворного узла. Предварительное усилие этого прижатия создается за счет нагрузки основных крепежных элементов и с ростом рабочего давления может уменьшаться (затворы с принудительным уплотнением) либо увеличиваться (самоуплотняющиеся затворы). Первый тип уплотнений малоэффективен для несущих сосудов, так как не обладает достаточной надежностью при рабочих параметрах гидротермального синтеза и требует очень больших усилий нагрузки крепежных элементов.

Самоуплотняющиеся затворы весьма многообразны (с осевым, радиальным и смешанным самоуплотнением, пластичным и упругим кольцевыми обтюраторами и др.). Наибольшее применение в промышленных несущих сосудах гидротермального синтеза нашли затворы с двухконусным и треугольным упругими обтюраторами (рис. 68). Первый вариант хорошо сочетается со шпилечными затворами, второй более эффективен в пробковых конструкциях.

Шпилечный затвор с двухконусным упругим обтюратором принят в настоящее время как основной конструктивный вариант

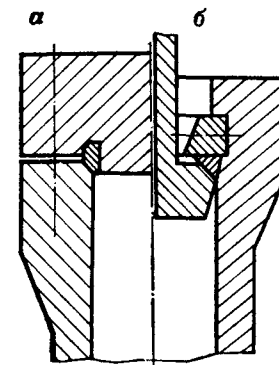


Рис. 68. Самоуплотняющиеся затворы несущего сосуда с двухконусным (а) и треугольным (б) обтюраторами

затворного узла отечественных промышленных сосудов гидротермального синтеза. Эти затворы обладают высокой надежностью, удобны в сборке и разборке. Их изготовление несложно, а требования к точности и качеству поверхностей не слишком высокие. Следует отметить их весьма низкую чувствительность к температурным воздействиям. Например, не отмечено случаев разгерметизации затворов, эксплуатировавшихся в течение многих лет в условиях, когда перепады температур между деталями затвора достигали нескольких десятков градусов и более.

На рис. 68, б приведен также используемый в промышленной практике пробковый затвор с упругим обтюратором треугольного сечения (затвор Уде-Бредтшнейдера). Эти затворы оказались несколько «капризнее» в эксплуатации и более сложными в изготовлении. К тому же эти затворы более чувствительны к температурным колебаниям. Тем не менее такие затворы могут эффективно использоваться в мало- и среднегабаритных несущих сосудах при соблюдении необходимых требований к температурному режиму и уровню предварительного уплотнения.

При проектировании несущих сосудов аппаратов гидротермального синтеза выбор того или иного варианта конструктивного устройства осуществляется на основе технико-экономического анализа с учетом таких важных факторов, как технологически заданные величины рабочих параметров и цикличности; серийность изготовления; возможности изготовления; возможности размещения и эксплуатации.

Последующая конструктивная разработка несущего сосуда осуществляется на основе прочностного расчета (см. гл. 10), определяющего на основе требуемых запасов прочности размеры деталей и усилия затяжки крепежных элементов.

В конструкции несущего сосуда должны быть предусмотрены возможность осуществления необходимого количества технологических вводов. Для этого в крышках (пробках) затворов выполняются соответствующие осевые отверстия. Технологические вводы через корпус нецелесообразны из-за создания дополнительной концентрации напряжений в наиболее опасных зонах. К тому же их сложнее герметизировать.

Опыт многолетней эксплуатации крупногабаритных несущих сосудов позволяет рекомендовать в качестве одного из наиболее надежных и технологичных способов герметизации технологических вводов уплотнения типа «сфера по конусу». При этом в зоне выхода технологического отверстия на внутренней поверхности крышки делается коническая разделка, а на трубе технологического ввода — сферическое утолщение. Угол конуса обычно соответствует 60° — 90° , а радиус сферы подбирается таким образом, чтобы касание ее с конусом происходило примерно на одной трети образующей конуса от его минимального диаметра.

В крепежных шпильках может применяться метрическая или упорная резьба. Для лучшей центровки гайки и уменьшения

трения на торцевых поверхностях гайки и шайбы целесообразно применять сферические поверхности контакта между ними.

Одной из специфических особенностей несущих сосудов для гидротермального выращивания кварца и других минералов является использование кристаллизующихся технологических сред. Это приводит в ряде случаев к «зарастанию» деталей затворного узла спонтанными кристаллами. Такое явление получило название запаразичивания затвора. Запаразичивание затворного узла может препятствовать свободному перемещению крышки (пробки) при его разборке после окончания цикла. Для того, чтобы обеспечить эффективное вскрытие сосуда во всех случаях, в затворном узле должны быть предусмотрены специальные элементы, обеспечивающие необходимое осевое усилие для смещения крышки (пробки). В шпильчатом затворе с плоской крышкой такими элементами могут служить специальные отжимные болты, вворачиваемые в отверстия в крышке и упирающиеся во фланец. Обычно их размещают между крепежными шпильками. Следует иметь в виду, что усилие, необходимое для отрыва «заросшей» крышки, не может быть заранее рассчитано и зависит от технологических особенностей цикла. Опыт эксплуатации шпильчатых сосудов показывает, что надежное вскрытие затвора может быть обеспечено шестью—девятью отжимными болтами при суммарном сечении, составляющем 5—10 % суммарного сечения крепежных шпилек.

Рассмотренные выше конструктивные особенности несущего сосуда аппарата гидротермального синтеза относятся к устройству собственно автоклава. Некоторые специфические вопросы конструирования вспомогательных устройств, предназначенных для обслуживания несущих сосудов в процессе их эксплуатации, будут рассмотрены в гл. 13.

Материалы

В качестве материалов для основных деталей промышленных несущих сосудов обычно используют высокопрочные низколегированные стали перлитного класса типа Cr—Ni, Cr—Ni—Mo, Cr—Mo—V, Cr—Ni—Mo—V и некоторые другие. При выборе конкретных марок сталей должен учитываться целый ряд факторов, таких, как уровень рабочих температур и давления, состав технологической среды, условия эксплуатации, габариты автоклава, стоимость изготовления и другие. Кроме того, определенные ограничения на возможности выбора материалов накладывают общегосударственные и отраслевые нормативно-технические стандарты и правила.

Проведенные исследования, а также опыт изготовления и длительной эксплуатации промышленных сосудов гидротермального синтеза показал, что целесообразно иметь следующие уровни основных механических характеристик материала корпусов несущих сосудов при рабочей температуре:

Временная прочность	$\sigma_b^t = 600\text{—}900 \text{ МПа}$
Предел текучести	$\sigma_{0,2}^t = 450\text{—}700 \text{ МПа}$
Относительное сужение	$\psi^t = 35\text{—}40 \%$
Относительное удлинение	$\delta^t = 12\text{—}15 \%$

Значения прочностных и пластических показателей, лежащие в указанных пределах, обеспечивают возможность изготовления несущего сосуда с корпусом умеренной толстостенности при приемлемых уровнях пластичности материала.

Уровни перечисленных механических характеристик при комнатной температуре выбираются, исходя из свойств конкретных марок сталей. Обычно для используемых в несущих сосудах сталей они на 15—20 % превосходят соответствующие температурные значения. Для пластических характеристик эта связь менее определена. Важной механической характеристикой для материала корпуса (и других ответственных деталей) несущего сосуда является ударная вязкость. Величина этого показателя существенно зависит от способа определения. Наибольшее применение для оценки металла несущих сосудов нашли образцы шириной 10 мм с U- и V-образными надрезами (образцы типа I и II по ГОСТ 9454—78). Накопленные данные свидетельствуют, что минимальное значение ударной вязкости на образцах первого типа для металла несущих сосудов должно составлять

$KCV = 0,55\text{—}0,6 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$. Для рекомендации минимально допустимых значений ударной вязкости на образцах с острым надрезом (KCV) еще недостаточно статистических данных. К тому же значения KCV очень чувствительны к месту взятия пробы и качеству изготовления образца, что приводит к большому разбросу фактических данных. Тем не менее можно считать целесообразным иметь в корпусах несущих сосудов ударную вязкость $KCV < 0,2\text{—}0,3 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$.

Величина ударной вязкости косвенно характеризует склонность металла к хрупкому разрушению. Ясно, что такое разрушение несущего сосуда промышленного аппарата гидротермального синтеза может иметь катастрофические последствия и совершенно недопустимо. Существенно более полную информацию о трещиностойкости материала сосуда дает знание критической температуры хрупкости, определяющей температурную границу, выше которой разрушение материала носит вязкий характер, а ниже — хрупкий. Естественно, что эта граница имеет условный характер, тем не менее знание ее позволяет, с одной стороны, оценивать пригодность материала для изготовления несущего сосуда, а с другой — учитывать возможность хрупкого разрушения при определении условий эксплуатации аппарата.

Определение критической температуры хрупкости $T_{ко}$ основано на сопоставлении результатов серии испытаний ударных образцов (с V-образным надрезом при различных температурах) с заданными значениями KCV и доли волокнистости в изломе. Одна из обычно используемых методик определения $T_{ко}$ материала несущего сосуда состоит в следующем. За базовое значение KCV при напряжении $\sigma_{20}^{20} > 560 \text{ МПа}$ принимается $0,6 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$,

при $\sigma_b \leq 560 \text{ МПа}$ — $0,5 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$. Критическая температура опре-

деляется как такая, при которой KCV не меньше базового уровня, а при $T_{ко} + 30^\circ\text{C}$ KCV не менее чем в 1,5 раза превышает базовый уровень, и доля вязкой составляющей в изломе не менее 50 %. Такая методика основана на характерной зависимости ударной вязкости и волокнистости излома от температуры испытания. Следует иметь в виду, что указанная методика не универсальна. Так, для материалов некоторых корпусов несущих сосудов уровень, в полтора раза превышающий базовый, может не достигаться вплоть до рабочей температуры. В этом случае за критическую температуру можно принимать значение

$$T_{ко} = T_1 + 30^\circ\text{C},$$

где T_1 — температура, при которой $KCV \geq 0,6 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$, а доля волокнистости в изломе превышает 50 %.

Критическая температура для таких крупногабаритных высокопрочных деталей, как корпуса несущих сосудов, существенно зависит от места взятия образцов, качества их изготовления и испытания. На рис. 69 проведены зависимости ударной вязкости KCV от температуры испытания для образцов, взятых из различных зон корпуса несущего сосуда толщиной 225 мм, изготовленного из стали 25Х2МФА ($\sigma_{20}^{20} = 900 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2}^{20} = 800 \text{ МПа}$; верхний индекс показателя механических свойств обозначает температуру испытания в $^\circ\text{C}$).

При проектировании и изготовлении несущих сосудов целесообразно обеспечивать уровень критической температуры не выше нулевой. В тех случаях, когда это не удается, необходимо обратить особое внимание, чтобы при нагружении сосуда в различных режимах работы он был предварительно нагрет до температуры не ниже $T_{ко} + 30^\circ\text{C}$ ($T_{ко}$ для различных деталей сосуда может быть различной). Известно, что, как правило, $T_{ко}$ выше у тех корпусов, у которых большое отношение $\sigma_{0,2}^{20}/\sigma_{20}^{20}$. Поэтому не следует стремиться к слишком большому сближению прочностных характеристик. Целесообразно иметь это отношение в пределах 0,7—0,8, для чего следует ограничивать не только нижнюю, но и верхнюю границу прочностных показателей.

В проектную документацию закладываются минимальные значения механических свойств стали для деталей несущего

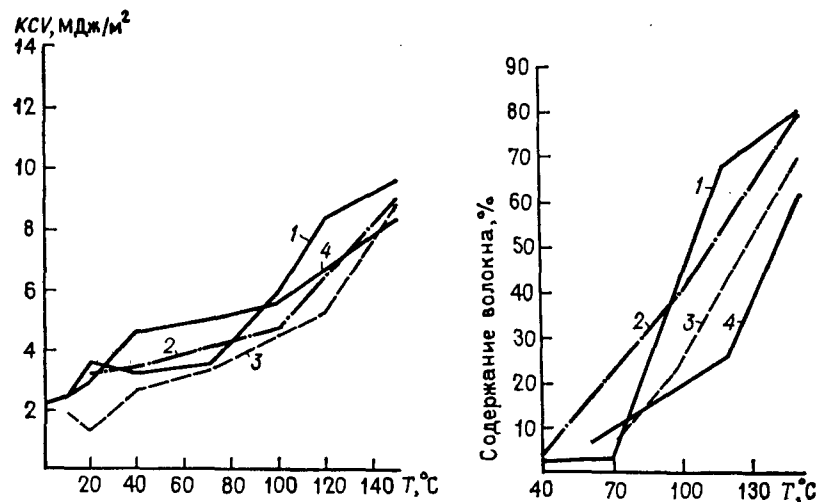


Рис. 69. Графики зависимости вязкостных показателей материала корпуса несущего сосуда (сталь марки 25X2МФА) от температуры испытания:

1, 4 — наружная поверхность корпуса; 2 — середина толщины стенки; 3 — внутренняя поверхность.
1, 2, 3 — одна проба; 4 — другая проба из соседней зоны

сосуда, являющиеся компромиссом между требованиями разработчика и возможностями изготовителя. Значения фактических механических свойств обычно выше (табл. 16).

Таблица 16

Фактические значения основных механических характеристик для корпусов нескольких типовых несущих сосудов

Марка стали	Размеры корпуса несущего сосуда, мм	Предел прочности σ_B , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Относительное удлинение образца δ , %	Относительное сужение образца ψ , %	Ударная вязкость KCU, МДж/м	Критическая температура хрупкости $T_{ко}$, °C
25X3НМ	200; 400; 8000	800	600	25	70	1,5	0
		600	500	15	70	—	
38ХНЗМФА	200; 400; 5000	850	680	17	63	0,7	0—30
		700	550	18	68	0,4	
25X2МФА	200; 400; 5000	770	650	18	65	0,7	30—80
		630	560	14	56	0,2	

Примечания. 1. Размеры корпуса: первая и вторая цифры — толщина стенки соответственно цилиндрической и фланцевой частей корпуса; третья цифра — длина корпуса. 2. Дроби: числитель — механическая характеристика при температуре испытания 20° С, знаменатель — при 400° С.

Опыт эксплуатации несущих сосудов показывает, что для надежной и долговременной их работы необходимо обеспечить не только требуемый уровень механических свойств материала в готовом изделии, но и равномерность их распределения по объему деталей. В первую очередь это относится к корпусу сосуда как самой крупногабаритной и ответственной детали. Наиболее приемлемым показателем равномерности распределения механических свойств металла корпуса, не требующим для своего определения отбора проб и тщательной подготовки поверхности контроля, является разброс твердости по наружной поверхности. Желательно, чтобы этот разброс не превышал 10—20 единиц НВ.

Рассмотренный комплекс механических свойств в целом в достаточной мере характеризует пригодность материала для изготовления несущих сосудов, работающих при температуре стенки до 350—400°С. При температурах 450—500°С и более необходимо особое внимание обращать на характеристики жаропрочности. Наиболее существенная из них для оценки работоспособности материала в условиях гидротермального синтеза — это предел длительной прочности σ_T^T (τ — базовый ресурс работы сосуда в часах, T — температура стенки). Учитывая большую длительность технологических процессов гидротермального выращивания и высокую стоимость сосудов синтеза, можно в общем случае считать разумным базовый ресурс работы промышленных сосудов не менее 10^5 и укрупненных лабораторных и опытно-промышленных — не менее $2,5 \cdot 10^4$ ч. При определении предела длительной прочности необходимо учитывать характер обогрева сосуда и, следовательно, распределения температур по стенке корпуса. Так, в случае внутреннего обогрева σ_T^T следует определять при максимальной рабочей температуре среды, а в случае наружного — при температуре на 20—50°С превышающей рабочую. Учет этого обстоятельства может существенно сказываться на уровне предела длительной прочности.

В настоящее время имеются нормализованные методики определения этого показателя по результатам испытаний на длительную прочность серий образцов при одной или нескольких температурах. Испытания эти носят долговременный характер, требуют использования достаточно многочисленного парка специальных машин.

Для несущих сосудов целесообразно иметь предел длительной прочности 200—250 МПа (при температуре 500°С).

Кроме предела длительной прочности (и предела длительной ползучести) на работоспособность несущих сосудов при повышенных температурах значительное влияние оказывает так называемая тепловая хрупкость — явление снижения уровня показателей механических свойств, особенно пластических и вязкостных, после длительной эксплуатации при рабочей температуре.

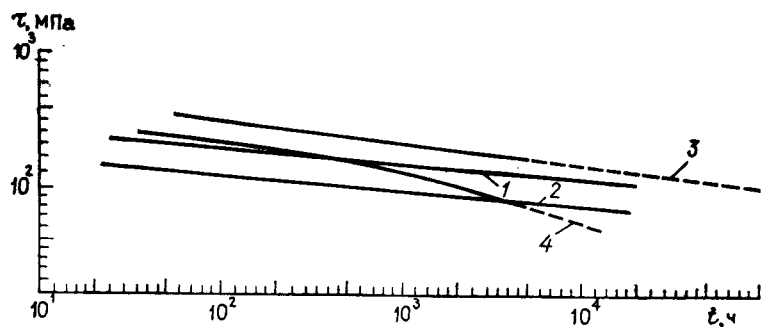


Рис. 70. Диаграммы длительной прочности материалов для корпусов несущих сосудов:

1, 2 — сталь 25Х2МФА при 500 и 550 °С; 3, 4 — сталь ЭИ-961Ш при 500 и 550 °С

Тепловая хрупкость, в частности, может проявиться в существенном увеличении $T_{\text{кх}}$ после многолетней работы сосуда. Поэтому при подборе материалов для несущих сосудов следует брать такие марки сталей, которые не обладают тепловой хрупкостью при рабочей температуре. Материалы корпусов, приведенные в табл. 17, удовлетворяют этому требованию при температурах до 420 °С, а корпус из стали 25Х2МФА не обнаруживает заметной тепловой хрупкости при температурах до 450—500 °С. Хорошо зарекомендовала себя в эксплуатации при температуре до 500 °С также сталь ЭИ-961Ш. На рис. 70 приводятся зависимость длительной прочности от температуры для сталей 25Х2МФА и ЭИ-961Ш, полученные на образцах из материалов серийных сосудов, которые можно рекомендовать для изготовления несущих сосудов, работающих при температуре стенки до 500 °С. Вторая сталь обладает несколько более высоким уровнем жаропрочности, но она более дорогая и хуже освоена для получения крупногабаритных отливок, поэтому ее целесообразно применять при изготовлении малогабаритных сосудов с внутренним диаметром до 200 мм.

Обычно очень значительная длительность технологических процессов гидротермального синтеза делает нецелесообразным учет усталости материала несущего сосуда. Однако в последнее время появились гидротермальные технологии с существенно более короткими циклами — сотни и даже десятки часов. В то же время период работы некоторых несущих сосудов составляет уже несколько десятилетий и продолжает расти. Все это делает необходимым в отдельных случаях учет цикличности нагружения несущих сосудов, в частности учет усталостных характеристик их материалов. Наиболее подходящей такой характеристикой применительно к условиям работы несущего сосуда синтеза является уровень малоциклового усталости, определенный по результатам испытаний образцов в жестком режиме нагружения.

Немаловажную роль при выборе материала для несущего сосуда имеет коррозионное влияние технологической среды. Подробнее этот вопрос рассмотрен в гл. 11. Здесь отметим только то обстоятельство, что изучение коррозионной стойкости материалов несущих сосудов в условиях гидротермального синтеза является сложным и длительным процессом, не всегда дающим надежные данные. Тем не менее результаты специальных исследований и опыт эксплуатации позволяют рекомендовать вышеупомянутые марки сталей для несущих сосудов, предназначенных к выращиванию кварца и его разновидностей в щелочных растворах. Более высокой стойкостью в этих условиях обладает, как показали испытания, сталь 38ХНЗМФА. При использовании специальных коррозионно-защитных устройств это обстоятельство не лимитирует выбор материала.

Рассмотренные выше аспекты выбора материалов несущих сосудов показывают, что к этому вопросу необходимо подходить комплексно. В каждом конкретном случае приходится определять как объем сдаточных и факультативных характеристик, так и допустимые интервалы их изменения. При этом кроме параметров и условий работы сосуда необходимо учитывать наличие заготовок или возможность их изготовления, а также стоимость. Следует иметь в виду, что стоимость материала может очень существенно влиять на стоимость готового сосуда, изменяя ее зачастую в несколько раз.

Изготовление и контроль

Изготовление несущих сосудов аппаратов гидротермального синтеза осуществляется на специализированных машиностроительных заводах. Для изготовления каждого такого автоклава необходимо получить разрешение органов Госгортехнадзора. Заложенные в проекте стали и сплавы для основных деталей автоклава должны соответствовать перечню разрешенных марок либо возможность их применения должна быть подтверждена специализированной организацией. Каждый сосуд гидротермального синтеза после изготовления снабжается паспортом установленной формы, в котором записываются марки, физико-химические и механические свойства примененных материалов, результаты контроля, а также выявленные отклонения от проектной документации.

Учитывая высокие рабочие параметры несущих сосудов, их основные детали, как правило, изготавливают из поковок сталей, выплавленных в мартеновских и электрических печах, либо вакуумно-дуговым или электрошлаковым переплавами с последующей внепечной обработкой на установках типа УВРВ.

Все поковки для деталей несущего сосуда подлежат термообработке с целью получения необходимого комплекса требуемых показателей. Окончательная термообработка проводится после предварительной механической обработки.

Цельнокованные корпуса средне- и крупногабаритных сосудов изготавливают методом прошивки с последующей ковкой и термообработкой.

Термообработка деталей несущих сосудов, особенно таких крупногабаритных, как корпус, должна обеспечивать не только требуемый уровень механических свойств, но и равномерное их распределение по телу детали. Это требует применения совершенного печного оборудования и тщательного соблюдения технологического режима. Даже в этих условиях разброс механических свойств может достигать весьма значительных величин. На рис. 71 приведены характерные распределения механических свойств в корпусе типового несущего сосуда из стали 38ХНЗМФА с толщиной стенки поковки ~ 350 мм.

Для получения качественных несущих сосудов особое внимание необходимо уделять вопросам контроля и испытаний. Объемы и виды испытаний полуфабрикатов, готовых деталей сосуда в целом должны обеспечивать выполнение требований, предъявляемых к объектам высокого давления. Для всех ответственных деталей несущего сосуда после окончательной термообработки должны определяться механические свойства при комнатной и рабочей температурах (рекомендуется даже определять свойства при температуре на 50 °С превышающей рабочую). По требованиям к объему испытаний эти детали относятся к IV и V группам (ГОСТ 8479—70).

Механические свойства поволоков деталей сосуда определяются на образцах, вырезанных механическим способом из проб. Обычно для корпуса в качестве проб используются отрезные кольца с обоих торцов рассверленной заготовки. Для крышек пробы целесообразно отбирать специальным полым сверлом в местах, предназначенных для осевых отверстий под крепежные шпильки.

Количество образцов, изготавливаемых из пробы, зависит от требований заказчика и должно учитывать степень ответственности детали и технологию ее изготовления на металлургическом цикле. Для корпуса берутся образцы через 180° из зон, расположенных в одном диаметрально сечении пробного кольца на расстоянии 0,3—0,5 толщины стенки от наружной поверхности. При неполучении требуемого уровня механических свойств рекомендуется провести повторные испытания на удвоенном количестве образцов и при подтверждении отрицательного результата отправить поковку на повторную термообработку. Больше трех повторных термообработок (не считая отдельные отпуски) обычно не разрешают. Механические свойства заготовок определяют на тангенциальных и поперечных образцах.

Особую тщательность надо соблюдать при определении ударной вязкости KCV и критической температуры хрупкости, так как эти величины очень существенно зависят от места вырезки образцов как по толщине стенки, так и по ее высоте (см. рис. 69).

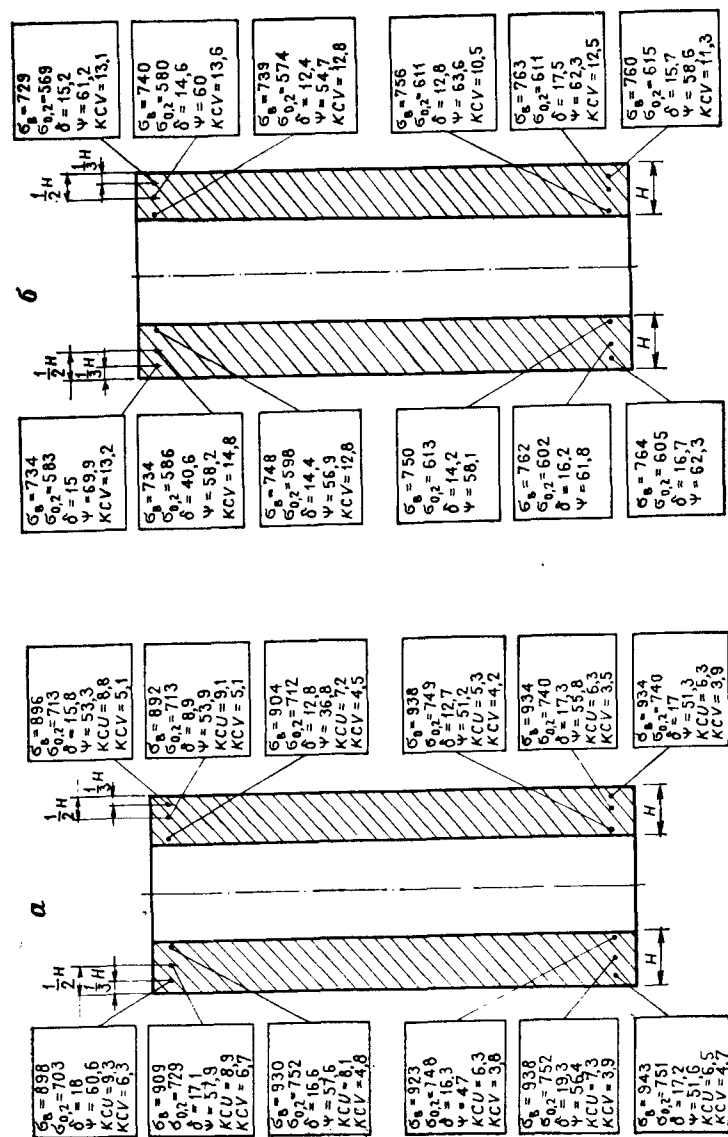


Рис. 71. Распределение фактических механических свойств в корпусе несущего сосуда из стали 38ХНЗМФА:

а — при 20 °С; б — при 400 °С.

Точками показаны места отбора проб. В рамках приведены значения механических свойств: $\sigma_{0.2}$ и KCV в МПа; δ в %.

Важное значение для оценки пригодности стальных поковок к изготовлению деталей несущего сосуда имеет ультразвуковой контроль (УЗК). Этому контролю подвергаются в полном объеме все ответственные детали сосуда. УЗК проводится прямыми и наклонными преобразователями по стандартным методикам. Минимальная фиксируемая эквивалентная площадь дефектов зависит от толщины и массы поковки и обычно составляет 5—10 мм². Число и размеры допустимых дефектов оговариваются в проектной документации.

В отдельных случаях, когда при удалении выявленных дефектов образуются выборки, не позволяющие сохранить проектную конфигурацию корпуса (другие детали обычно сразу бракуются), вопрос о возможности использования такого дефектного сосуда и допустимых рабочих параметров для него решается на основании результатов специальных тензометрических исследований. Тензометрирование дефектного корпуса проводят при гидроиспытании автоклава маслом. Тензометрические датчики устанавливают вблизи и в удалении от зоны выборки с целью оценки влияния последней на напряженное состояние сосуда. Работа эта кропотливая, требует определенных навыков и специального оборудования. Тем не менее, учитывая высокую стоимость несущих сосудов, а также достаточно широкий интервал технологически приемлемых рабочих давлений, ее целесообразно проводить, особенно в случаях сравнительно незначительных дефектов, имеющих глубину не более 10 %-ной толщины стенки. Окончательное решение по пригодности дефектного сосуда принимается совместно разработчиком и заказчиком. Во всех случаях требуется очень плавная выборка дефектов с постепенным переходом на номинальные поверхности с целью уменьшения возможной концентрации напряжений.

Практика показала, что сосуды с дефектами на внутренней поверхности корпусов (глубиной ~10 % толщины в виде плавной выборки с крутизной не менее 1:5) при снижении рабочего давления по результатам тензометрирования примерно на одну треть обеспечивают надежную и долговременную эксплуатацию в условиях гидротермального синтеза кварца.

Как и любой сосуд давления, несущий сосуд аппарата гидротермального синтеза после изготовления подвергается испытанию пробным гидравлическим давлением. Величина пробного давления определяется соотношением

$$p_{пр} = 1,25 p_p \frac{\sigma_T^{20}}{\sigma_T},$$

где $p_{пр}$ — пробное давление гидроиспытания; p_p — рабочее давление; σ_T^{20} , σ_T — пределы текучести материала корпуса при комнатной и рабочей температурах.

После гидроиспытания затворы разбираются и все детали тщательно осматриваются с целью выявления возможных повреждений и дефектов. При проведении гидроиспытания необ-

ходимо обеспечить температуру стенки несущего сосуда не ниже чем $T_{ко} + 30^\circ\text{C}$. Для подогрева корпуса сосуда приходится устанавливать специальные нагревательные устройства, оснащать сосуд термоизмерительными элементами и т. д., что бывает весьма затруднительно в цехах машиностроительного предприятия. В этом случае целесообразно гидроиспытание несущего сосуда проводить после монтажа на месте последующей эксплуатации при соответствующих гарантиях и обязательствах изготовителя. При этом дополнительной проверкой качества изготовления сосуда может быть его контрольная сборка у изготовителя после окончательного изготовления. Во время контрольной сборки осуществляется затяжка затворных узлов проектными усилиями и проверяется собираемость затворов, свинчиваемость гаек, качество прилегания уплотнительных поверхностей и т. п.

Глава 10

ПРОЧНОСТНЫЕ РАСЧЕТЫ НЕСУЩЕГО СОСУДА

Детали несущего сосуда гидротермального синтеза, находящиеся под действием внутреннего давления от 70 до 200 МПа и температур в диапазоне 300—500 °C, подлежат расчету на прочность, плотность и долговечность. Расчету подлежат также вспомогательные коммуникации (защитные корпуса нагревателей, заглушки и т. д.), подвергающиеся действию давления и температур.

В настоящее время основу расчета на прочность деталей и узлов сосудов гидротермального синтеза приняты нормы и методы расчета деталей сосудов высокого давления, действующие в химическом машиностроении. Расчет деталей и узлов сосуда гидротермального синтеза, находящихся под действием внутреннего давления от 10 до 100 МПа в условиях статических нагрузок при числе циклов не более 1000, производится по ОСТ 26-1046—74 «Сосуды и аппараты высокого давления. Нормы и методы расчета на прочность». При расчете по этой документации максимальная температура стенки сосуда не должна превышать: 380 °C для углеродистых сталей; 420 °C для низколегированных сталей; 525 °C для аустенитных сталей.

Расчет деталей и узлов сосуда гидротермального синтеза, находящихся под действием внутреннего давления свыше 100 до 300 МПа и температуре от 0 до 400 °C в условиях повторно-статических нагрузок, также производится по соответствующим нормативно-техническим документам химического машиностроения. При расчете цилиндрических обечаек, днищ и крышек сосудов и аппаратов из углеродистых и легированных сталей можно руководствоваться также ГОСТ 14249—80 «Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность».

Нормы и методы расчета на прочность применимы при соблюдении «Правил устройства и безопасной эксплуатации

сосудов, работающих под давлением», утвержденных Госгортехнадзором СССР. Нормы и методы расчета постоянно совершенствуются, действие их, как правило, распространяется на 5 лет со времени утверждения вышестоящей организацией. При введении новых норм расчета все вновь проектируемое оборудование рассчитывается по ним.

Основные принципы расчета сосудов гидротермального синтеза

Задачами расчета сосуда гидротермального синтеза являются определение размеров несущих деталей, надежная герметизация уплотнительных элементов, а также уточнение конструктивного оформления отдельных, наиболее напряженных узлов и допускаемого режима нагружения с целью обеспечения заданной долговечности конструкции.

Для расчета сосудов на прочность необходимо, кроме величин давления и температуры, знать расчетный срок службы, число основных циклов давления и температур, состав среды, размеры и число отверстий в корпусе и крышках для технологических вводов, а также подробные сведения о характере технологического процесса (непрерывный или периодический), потоках жидкости и изменении температуры, если предполагается, что они будут значительными.

Нормативно-техническая документация по расчету на прочность сосудов регламентирует уровень допустимых напряжений в деталях сосуда высокого давления, определяет метод выбора основных размеров элементов и узлов, а также их геометрических очертаний, устанавливает допустимое число циклов нагружения и допустимый ресурс эксплуатации.

В качестве основных характеристик материалов, используемых в расчете, приняты предел текучести σ_T , предел прочности σ_B , относительное сужение Ψ образца при одноосном растяжении и критическая температура хрупкости $t_{ко}$. Для оценки допустимости концентрации напряжений в материале деталей сосуда необходимо знание относительного удлинения δ и ударной вязкости a .

Допускаемые напряжения $[\sigma]$ в деталях сосуда устанавливаются по пределам текучести и прочности, а также по пределам длительной прочности σ_d или ползучести с введением соответствующих запасов. Допускаемые напряжения выбираются различными в зависимости от типа конструкции и режима работы, характера ее нагружения, категории действующих напряжений. Учитывается ответственность элементов конструкции. Если детали сосуда эксплуатируются при температурах, не превышающих значений, при которых возникает ползучесть материалов, то в качестве характеристики предельного состояния принимается предел текучести при условии, что отношение предела текучести к пределу прочности не превышает 0,6, или предел прочности

при условии, что отношение предела текучести к пределу прочности превышает 0,6.

При эксплуатации сосуда в области температур, при которых наблюдается ползучесть материала, в качестве основной характеристики предельного состояния принимается предел длительной прочности. Предел ползучести используется для определения допускаемого напряжения в тех случаях, когда отсутствуют данные по пределу длительной прочности или по условиям эксплуатации необходимо ограничить величину деформаций (перемещения).

Расчетная температура определяется видом обогрева. При осуществлении технологического процесса с помощью нагревателей, расположенных внутри сосуда, за расчетную температуру деталей принимают максимальную температуру среды. При обогреве сосуда нагревателями, установленными на наружной стенке корпуса, за расчетную температуру деталей принимают максимальную температуру среды, увеличенную на 30—50 °С. Эта величина может уточняться тепловым расчетом или по результатам экспериментальных замеров. При выборе расчетного давления для элементов сосуда учитывают рабочее давление p и пробное давление $p_{пр}$ при гидравлическом испытании.

В табл. 17 сведены допускаемые напряжения, принятые для расчета сосудов в разных странах.

Таблица 17

Допускаемые напряжения

Страна	Стандарт	Допускаемые напряжения $[\sigma]$		
		ниже области ползучести	в области ползучести	
СССР	ГОСТ 14249—80, ОСТы химического машиностроения	$\frac{\sigma_T}{1,5}$	$\frac{\sigma_B}{2,4}$	$\frac{\sigma_d \cdot 10^5}{1,5}$
США	ANSI/ASME	$\frac{\sigma_T}{1,6}$	$\frac{\sigma_B}{4}$	—
		$\frac{\sigma_T}{1,5}$	$\frac{\sigma_B}{3}$	—
Англия	BS5500	$\frac{\sigma_T}{1,5}$	$\frac{\sigma_B}{2,35}$	$\frac{\sigma_d \cdot 10^5}{1,5}$
ФРГ	AD-Merkblatt	$\frac{\sigma_T}{1,5}$	—	$\frac{\sigma_d \cdot 10^5}{1,5}$

При контрольных расчетах сосуда и его элементов, находящихся длительное время в эксплуатации (более 20 лет), а также при реконструкции старых сосудов следует принимать пониженные номинальные напряжения, конкретные значения которых должны устанавливаться непосредственно по результатам механических испытаний металла.

Различие допустимых напряжений по разным нормативно-техническим документам связано с тем, что в основу расчета сосудов заложены разные критерии. Так, в американском стандарте допускаемое напряжение сравнивается непосредственно с расчетными напряжениями, полученными в упругой области, а в немецких и советских нормах допускаемое напряжение несет в себе некоторую условность, так как запасы прочности принимаются по отношению к предельной или разрушающей нагрузкам.

В зонах концентрации напряжений, вероятно, только предел текучести и пластичности является определяющим при назначении допустимости напряженного состояния. Высокопрочные стали для сосудов давления должны иметь достаточно высокую пластичность даже при высоком отношении предела текучести к пределу прочности.

Выбор коэффициентов запаса прочности производится с учетом обеспечения как надежности работы конструкции, так и экономии металла.

Расчет деталей сосудов гидротермального синтеза должен проводиться по двум направлениям: выбор основных размеров и поверочный расчет. Выбор основных размеров осуществляется на основе расчета статической прочности по номинальным напряжениям или по предельному состоянию. Расчет по номинальным напряжениям позволяет исключить разрушение конструкции при однократном нагружении максимальными нагрузками или образование макропластических деформаций, затрудняющих или делающих невозможным нормальную работу сопряженных элементов. Определение основных размеров производится для наиболее сложных условий эксплуатации и испытаний.

Поверочный расчет производят после выбора основных размеров конструкции. Его выполняют с учетом всех расчетных нагрузок для всех расчетных случаев на основе анализа истинного напряженного и деформированного состояния деталей сосуда с целью установления наиболее напряженных мест и оценки допустимости действующих напряжений и деформаций. В результате поверочного расчета проводят уточнение конструктивного оформления отдельных узлов с целью снижения уровня действующих напряжений и исключения искажения формы конструкции в связи с возникновением пластических деформаций. На основе анализа общей и местной напряженности деталей сосуда проводят расчет на циклическую прочность с целью исключения появления усталостных трещин в сосуде и определения допустимого числа циклов нагружения и ресурса эксплуатации. Если

число циклов нагружения от давления, стесненности температурных деформаций или других воздействий не превышает 1000, то расчет сосуда на циклическую прочность можно не производить. Поверочный расчет на сопротивление хрупкому разрушению выполняют с целью исключения опасности катастрофического разрушения корпусов сосуда. Оценка сопротивления хрупкому разрушению производится путем установления допустимых соотношений между температурами и напряжениями в процессе эксплуатации и гидравлических испытаний.

Непроницаемость затвора обеспечивается тем, что в рабочем состоянии уплотняемые поверхности воспринимают нормальное удельное усилие Q или удельное давление q , величина которых не меньше определенного значения $[Q]$ или $[q]$ в зависимости от способа уплотнения. В затворах и уплотнениях с прокладкой из мягкого материала ее необходимо довести до пластического состояния. В упругих затворах требуется обеспечение минимальной величины нормального удельного усилия или давления. Эту величину выбирают из опытных данных в зависимости от ряда факторов (давления, среды и ее свойств, твердости и чистоты обработки уплотняемых поверхностей, ширины уплотнения и т. д.). Усилия, воспринимаемые уплотнением при затяжке и в рабочих режимах, определяются из условия герметичности и могут являться исходными при расчете деталей затвора на прочность.

Основными расчетными нагрузками для сосудов гидротермального синтеза являются: а) внутреннее давление; б) температурные воздействия; в) местные нагрузки на уплотнительных поверхностях и в резьбовых соединениях.

Основными расчетными случаями являются: а) затяжка шпилек; б) пуск (останов) в режим; в) стационарный режим; г) гидравлическое испытание.

Методики расчета на прочность затворных деталей сосудов высокого давления в действующей нормативно-технической документации как при выборе основных размеров, так и при поверочном расчете основаны на использовании классических аналитических решений соответствующих модельных задач теории упругости и пластичности. Опыт эксплуатации конструкций и результаты прочностных испытаний в этом случае учитываются с помощью поправочных коэффициентов. Такой подход к расчету в нормативно-технической документации не позволяет установить действительное напряженное и деформированное состояние ответственных деталей. Знание этих напряжений необходимо не только при расчете деталей сосуда на прочность, герметичность и оценку возможной концентрации напряжений, но и для расчета конструкции при циклическом нагружении, на сопротивление хрупкому разрушению, при рассмотрении вопросов коррозионно-механического разрушения и т. п.

Одним из возможных подходов к определению более достоверной картины распределения напряжений и деформаций в де-

талях затворного узла являются численные методы, например метод конечных элементов. Эти методы в настоящее время хорошо разработаны, созданы пакеты прикладных программ для решения плоских и осесимметричных задач термоупругопластичности, в частности, для прочностных расчетов несущих сосудов установок синтеза. При этом следует иметь в виду, что достоверность результатов расчета численными методами в значительной мере определяется правильным выбором расчетных схем и заданием граничных условий, что не может быть сделано без тщательного изучения механизма работы того или иного варианта затворного узла. Кроме того, для оценки достоверности результатов расчетов численными методами желательно иметь возможность сравнить их с приближенными аналитическими решениями.

Приближенные методы расчета затвора с двухконусным обтюратором

Надежная эксплуатация сосудов высокого давления в значительной степени определяется работоспособностью затворной части (обтюратора, фланца, крышки и крепежных элементов). В настоящее время в установках гидротермального синтеза наибольшее распространение получил затвор с двухконусным обтюратором (см. гл. 9). Ниже приводятся результаты теоретического и экспериментального исследований механизма работы затвора с двухконусным обтюратором и методики уточненного прочностного расчета деталей затворной части, а именно двухконусного обтюратора и фланца.

Работа затвора с двухконусным обтюратором характеризуется двумя основными стадиями: предварительной затяжки и

и при действии в сосуде внутреннего давления. Предварительная затяжка распределяется на свободную затяжку в пределах радиального зазора δ_0 (между внутренней поверхностью обтюратора и упорным буртом крышки) и на затяжку в контакте с упорным буртом (рис. 72). При действии внутреннего давления следует различать начальный участок подъема давления, характеризующийся изменением условий трения на уплотнительных поверхностях, и основной, рабочий участок, в пределах которого имеется однозначная связь между осевыми, нормальными и радиальными усилиями.

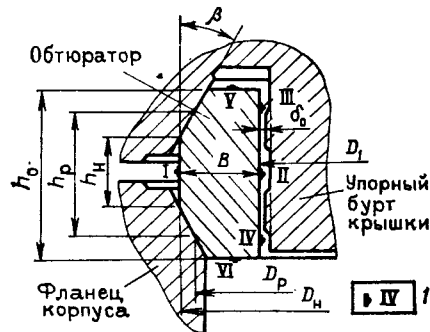


Рис. 72. Затворный узел:

I — тензорезистор и его номер. D_p — расчетный диаметр уплотнения; D_n — наружный диаметр обтюратора; D_1 — внутренний диаметр обтюратора. Высоты обтюратора: h_o — общая; h_n — неопертой части; h_p — расчетная ν — переменная толщина стенки обтюратора

Начальный участок подъема рассматривается с учетом постепенного изменения характера трения уплотнительных поверхностей. Кроме этого, в расчет введена податливость затворной части корпуса (фланца), уточнены зависимости деформационных характеристик и действующих усилий от геометрических размеров узла уплотнения, анализа основных усилий выполнен для осевого и радиального направлений. Минимальное усилие предварительной затяжки определено из условия обеспечения непроницаемости соединения.

Перемещения шпилек $y_{ш}$, затворной части корпуса y_k и обтюратора y_n при предварительной затяжке и от давления выражены через соответствующие единичные коэффициенты податливости $y_{шз}$, $y_{кз}$, $y_{пз}$ и $y_{шд}$, $y_{кд}$, $y_{пд}$, которые представляют собой деформации под действием силы, равной 9,8 Н. Расчет деформаций фланца выполнен с учетом местных радиальных нагрузок по приближенному методу Бидермана; при этом принято, что цилиндр имеет постоянную толщину стенки, равную утолщенной части фланца. Перемещения обтюратора рассчитаны по схеме усредненных напряжений; рассмотрены случаи работы обтюратора в пределах зазора и в контакте с упорным буртом.

Усилия, действующие на шпильки $P_{шд}$ и обтюратор в осевом $P_{пд}$ и радиальном $P_{рд}$ направлениях для рабочего участка подъема давления при положении обтюратора в пределах зазора и в контакте с упорным буртом крышки, получены из рассмотрения системы уравнений, выражающих условия равновесия усилий совместности деформаций:

$$\begin{cases} P_{пд} = \Psi P_3 - \alpha_2 P_r; \\ P_{пд}^R = \Psi c_1 P_3^R - \alpha_2^R P_r; \\ P_{шд} = \Psi P_3 - (1 - \alpha_2) P_r, \end{cases} \quad (9)$$

где P_r — осевое усилие на крышку обтюратора, $P_{р}^R = \pi D_1 b p$. Значения коэффициентов Ψ , α_2 , c_1 и α_2^R вычисляют, используя следующие формулы:

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{y_{ш} \operatorname{tg} \beta + y_{кз} \operatorname{ctg} (\beta + \rho) + 4 \xi y_n \operatorname{ctg} (\beta + \rho)}{y_{ш} \operatorname{tg} \beta + y_{кз} \operatorname{ctg} (\beta - \rho) + 4 \xi y_n \operatorname{ctg} (\beta - \rho)}; \\ \alpha_2 &= \frac{y_{ш} \operatorname{tg} \beta + y_{кд} - \frac{4m}{D_p} y_{кз} - 2 \xi n_1 y_n}{y_{ш} \operatorname{tg} \beta + y_{кз} \operatorname{ctg} (\beta - \rho) + 4 \xi y_n \operatorname{ctg} (\beta - \rho)}; \\ c_1 &= \frac{\operatorname{ctg} (\beta - \rho)}{\operatorname{ctg} (\beta + \rho)}; \quad \alpha_2^R = 2 \alpha_2 \operatorname{ctg} (\beta - \rho); \\ y_{ш} &= \frac{l_{ш}}{E f_{ш} N_{ш}}; \quad y_n = \frac{D_p}{4 \pi E f_n}; \\ y_{кз} &= \frac{k^2 + 1}{2 \pi m E} \gamma + \mu; \quad y_{кд} = \frac{2 \left(\frac{k^2 + 1}{k^2 - 1} + \mu \right)}{\pi D_p E}; \end{aligned}$$

$$\xi = \xi_1 \xi_2; \quad \xi_1 = \frac{2f_n(1-\mu)}{h_p D_p}; \quad \xi_2 = \frac{1}{1+\xi_1};$$

$$m = \frac{h_0 - h_n}{2}; \quad n_1 = \frac{P_r^R}{P_r} = \frac{4D_1 b}{D_p^3},$$

где ρ — угол трения; $l_{ш}$ — расчетная длина шпильки; E — модуль упругости; $f_{ш}$, f_n — площадь поперечного сечения, соответственно, шпильки и обтюлятора; $N_{ш}$ — число шпилек в затворе; k — коэффициент толстостенности; γ — отношение окружного напряжения на торце от местной нагрузки по Бидерману к окружному напряжению, вычисленному по Ляме, μ — коэффициент Пуассона материала деталей; остальные обозначения см. на рис. 73.

Принимая во внимание связанное с предварительным смещением постепенное изменение условий трения уплотнительных поверхностей, протекающее в некотором начальном интервале действия внутреннего давления, по аналогии с уравнениями (9) записаны основные уравнения для усилий на начальном участке подъема давления:

$$\begin{cases} P_{нд1} = P_3 - \alpha_1 P_r; \\ P_{нд1}^R = P_3^R - \alpha_1^R P_r; \\ P_{шд1} = P_3 + (1 - \alpha_1) P_r, \end{cases} \quad (10)$$

$$\alpha_1^R = \frac{y_{ш}(1 - \alpha_1) \operatorname{tg} \beta + y_{кд} - \frac{4m}{D_k} y_{кз} - 2\xi n_1 y_n}{2\xi y_n + \frac{y_{кз}}{2}}.$$

В уравнениях (9 и 10) коэффициент $(1 - \alpha)$ можно рассматривать в качестве коэффициента основной нагрузки, который показывает, какая часть осевого усилия P_r передается на шпильки. При этом α есть коэффициент жесткости соединения. Так как на шпильки, кроме P_r , действует нагрузка nP_r , где $n = 0,5n_1 \operatorname{tg}(\beta - \rho)$, за счет P_r^R , приложенного к внутренней поверхности обтюлятора, то на рабочем участке коэффициент $(1 - \alpha_2'')$, как правило, больше единицы, а коэффициент жесткости α_2'' отрицателен. Коэффициент жесткости α_1 начального участка подъема давления связан с некоторыми трудно поддающимися учету и полностью невоспроизводимыми факторами (состояние уплотнительных поверхностей, жесткость контакта при предварительном смещении и др.). Значения коэффициента α_1 для рассматриваемых условий эксплуатации установлены экспериментальным путем и составляют 0,6—0,7. Коэффициент ψ в уравнениях (9) условно показывает относительное уменьшение усилия предварительной затяжки в случае мгновенного изменения направления действия силы трения скольжения в момент начала подъема давления.

Минимальное усилие предварительной затяжки, обеспечивающее непроницаемость соединения, при условном отходе обтюлятора от упорного бурта крышки на начальном участке определяется уравнением

$$P_3^{\min} = \frac{\frac{1,8\pi D_p m q \chi \eta \cos(\beta - \rho)}{\cos \beta \cos \rho} - \frac{\delta_0}{y_n} (1 - \xi') + \alpha_2'^R P_r}{N [2\xi' \operatorname{ctg}(\beta + \rho) + \omega (\alpha_2'^R - \alpha_1'^R)]}, \quad (11)$$

а при отходе обтюлятора от упорного бурта на рабочем участке — уравнением

$$P_3^{\min} = \frac{\frac{1,8\pi D_p m q \chi \eta \cos(\beta - \rho)}{\cos \beta \cos \rho} - \frac{\delta_0}{y_n} (1 - \xi'') + \alpha_2'^R P_r}{N \xi'' [2 \operatorname{ctg}(\beta + \rho) + \omega (\alpha_2'^R - \alpha_1'^R)]}, \quad (12)$$

$$\text{где } \xi = \frac{n_1 + \alpha_1'^R}{n_1 + \alpha_1'^R}; \quad \xi'' = \frac{n_1 + \alpha_2'^R}{n_1 + \alpha_1'^R}; \quad \omega = \frac{1 - \varphi}{\alpha_1 - \alpha_2};$$

q — удельное давление герметизации для рабочего давления p ; χ — коэффициент запаса герметичности; η — коэффициент, учитывающий свойства жидкой среды.

В формулах (11) и (12) символы с одним штрихом в верхнем индексе соответствуют положению обтюлятора в пределах зазора δ_0 , символы с двумя штрихами — положению обтюлятора в контакте с упорным буртом крышки. В формулах (11) и (12) при работе обтюлятора в пределах зазора коэффициенты $\xi = \xi' = 1$. Из выражений (11) и (12) видно, что с точки зрения герметичности затвора более благоприятным является случай работы обтюлятора в пределах зазора, последний выбирается максимальным из условия прочности обтюлятора по формуле

$$\delta_0 = \frac{D_1 \sigma_r}{2En_r}, \quad (13)$$

где n_r — запас прочности по пределу текучести.

Знание механизма работы затвора с двухконусным обтюром позволяет определить нагрузки, действующие на детали затвора на различных стадиях нагружения, и перейти к расчету деталей на прочность. Далее приводится методика расчета на прочность обтюлятора и фланца [18, 19, 32].

Обтюратор представляет собой короткую оболочку переменной толщины со сложным характером нагружения, деформированное состояние которой в значительной степени определяется податливостью корпуса, крышки и шпилек. Для определения напряженного и деформированного состояния обтюлятора применена теория изгиба балок на упругом основании, что возможно ввиду аналогии дифференциальных уравнений изгиба оболочки и балки на упругом основании. При этом рассматривается изгиб полосы обтюлятора шириной 1 см; действие отброшенных частей

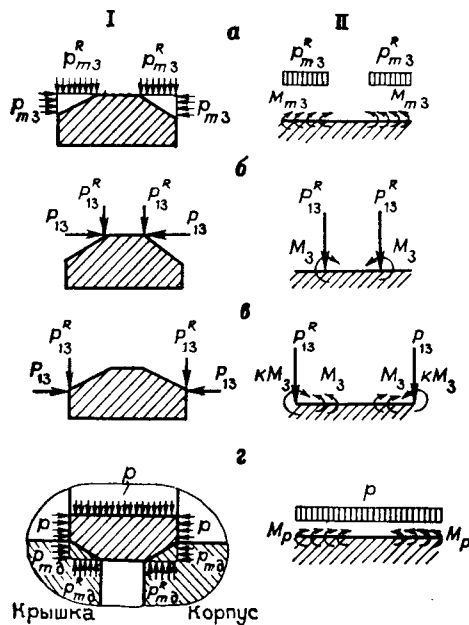


Рис. 73. Схемы нагружения (I) и расчетные схемы (II) obtюратора при затяжке (а, б, в) и под давлением (г)

нагрузки при опирании obtюратора наименьшим или наибольшим диаметром уплотнительной поверхности.

Коэффициент упругого основания свободной части obtюратора вычисляют по формуле

$$B = \frac{Eb}{R^2}, \quad (15)$$

где b — переменная толщина стенки obtюратора; R — переменный радиус срединной поверхности.

При давлении на внутреннюю поверхность и торцы детали действует равномерное давление p , а на уплотнительные поверхности, в случае нормального их прилегания, равномерно распределенные радиальное $p_{mд}^R$ и осевое $p_{mд}$ давления:

$$p_{mд}^R = \frac{\text{ctg}(\beta - \rho)}{\pi D_p m} p_{нд}; \quad p_{mд} = \frac{\text{ctg} \beta}{\pi D_p m} p_{нд}. \quad (16)$$

Коэффициент упругого основания оперттой части obtюратора вычисляют по выражению

$$B = B' + \frac{Eh}{R^2}; \quad (17)$$

$$B' = \frac{1}{\pi D_p m \left[\frac{y_{кз}}{2} - \frac{y_{кд} + y_{ш}(1 - \alpha) \text{tg} \beta - 4m/D_p y_{кз}}{\alpha^R} \right]}, \quad (18)$$

где B' — коэффициент упругого основания опорных поверхностей.

заменено упругим основанием с переменным коэффициентом постели [32].

При затяжке рассмотрены три схемы нагружения в зависимости от условий опирания obtюратора (рис. 73).

Действующие давления и нагрузки определяются из выражений:

$$\begin{cases} p_{mз}^R = \frac{\text{ctg}(\beta + \rho)}{\pi D_p m} P_з; \\ P_{1з} = \frac{1}{\pi D_p} P_з; \\ p_{mз} = \frac{\text{ctg} \beta}{\pi D_p m} P_з; \\ p_{1з}^R = \frac{\text{ctg}(\beta + \rho)}{\pi D_p} P_з; \end{cases} \quad (14)$$

где $p_{mз}^R$, $p_{mз}$ — радиальное и осевое давления при полном прилегании уплотнительных поверхностей; $P_{1з}$, $P_{1з}^R$ — осевая и радиальная

Принято, что B' есть та равномерно распределенная по уплотнительной поверхности нагрузка, при которой с учетом деформации корпуса и шпилек, в предположении симметричного перемещения obtюратора, основание в зоне уплотнения получит приращение радиуса на 1 см.

Радиальные давления $p_{mз}^R$, $p_{1з}^R$ и p непосредственно входят в расчетную схему obtюратора как балки на упругом основании. Осевые давления $p_{mз}$, $P_{1з}$, $p_{мд}$, p приводят к внецентренному сжатию детали и в расчетных схемах заменены распределенными или сосредоточенными моментами. Давление $p_{мд}^R$ учтено при определении коэффициента упругого основания B' .

Решение представленных расчетных схем выполнено методом сечения, при котором разрезы наносят в точках скачкообразного изменения сил, моментов, жесткости и коэффициента упругого основания. Трапецевидные участки obtюратора заменяют несколькими прямоугольными, высоту которых h_i рассчитывают из условия тождественности углов поворота крайних сечений. Возникающие в местах разреза изгибающие моменты и перерезывающие силы определяют из условия совместности деформаций, которые записывают в виде канонических уравнений. После этого находят изгибающие моменты M_ϕ , перерезывающие силы Q_ϕ и условные нагрузки q_ϕ по высоте детали. С учетом осевого сжатия составлены основные расчетные формулы для перемещений u , окружных σ_t , касательных τ_{\max} , осевых на наружной и внутренней поверхностях σ_z напряжений. При предварительной затяжке:

$$\begin{cases} u_з = -\frac{q\phi_з}{B_i}; & \sigma_{tз} = \frac{Eu_з}{R_i}; & (\tau_{\max})_з = \frac{3}{2} \frac{Q\phi_з}{n_i}; \\ \sigma_{zз} = -\frac{p_{mз}(h_i - a)}{h_i} \pm \frac{M_{mз}}{W_i}. \end{cases} \quad (19)$$

Расчетные формулы (19) при действии давления примут следующий вид (параметры с единицей в нижнем индексе отвечают начальному участку, а с двойкой — рабочему участку):

$$\begin{cases} u_{д1} = u_з + \frac{q\phi_1}{B_{i1}}; & u_{д2} = u_{д1} + \frac{q\phi_2}{B_{i2}}; \\ \sigma_{tд1} = \frac{Eu_{д1}}{R_i}; & \sigma_{tд2} = \frac{Eu_{д2}}{R_i}; \\ \sigma_{zд1} = \sigma_{zз} + \frac{\alpha_1 D_p (h_i - a) p}{4mh_i \text{tg} \beta} - \frac{pa}{h_i} \pm \frac{M_{д1}^\Sigma}{W_i} \pm \frac{M_{mд1}}{W_i}; \\ \sigma_{zд2} = \sigma_{zд1} + \frac{\alpha_2 D_p (h_i - a) (p - p_0)}{4mh_i \text{tg} \beta} - \frac{(p - p_0)a}{h_i} \pm \frac{M_{д2}^\Sigma}{W_i} \pm \frac{M_{mд2}}{W_i}; \\ \tau_{\max 1} = \tau_{\max з} + \frac{3}{2} \frac{Q\phi_1}{n_i}; \\ \tau_{\max 2} = \tau_{\max 1} + \frac{3}{2} \frac{Q\phi_2}{n_i}, \end{cases} \quad (20)$$

где $M_{mз}^{\Sigma} = M_{mз}^R + M_{mз}$; $M_{mд}^{\Sigma} = M_{mд}^R + M_{mд}$; $M_{mз}^R$ и $M_{mд}^R$ — текущие моменты от действия соответственно давлений $p_{mз}$ и p ; $M_{mз}$, $M_{mд}$ и $M_{д}$ — текущие моменты от внецентренного сжатия под действием давлений, соответственно, $p_{mз}$, $(p_{mд} - p)$ и p ; a — толщина торцевой части обтюра; R_i , W_i и B_i — соответственно радиус срединной поверхности, момент сопротивления и коэффициент упругого основания i -го участка; p_0 — давление, соответствующее окончанию начального участка.

Анализ результатов аналитического расчета и опытных данных позволил выяснить наиболее напряженные сечения обтюра (середина внутренней поверхности и сечение наибольшего диаметра уплотнительной поверхности) и рекомендовать для определения моментов перерезающих сил и условных нагрузок в них упрощенные формулы. При предварительной затяжке

$$\begin{cases} q_{прз}^R = \frac{2m}{h_n + (1 - k_1)m} p_{mз}^R; & Q_{максз}^R = \frac{h_n m}{h_n + (1 + k_1)m} p_{mз}^R; \\ M_{максз}^R = \frac{\left(m + \frac{h_n}{4} - m_{цт}\right) h_n m}{h_n + (1 + k_1)m} p_{mз}^R. \end{cases} \quad (21)$$

Под действием давления

$$\begin{cases} q_{прд}^R = \frac{h_0}{h_n + (k_2 + k_1)m} p; & Q_{максд}^R = \frac{\left(\frac{k_2 + k_1}{2} - 1\right) h_n m}{h_n + (k_2 + k_1)m} p; \\ M_{максд}^R = \frac{\left(\frac{k_2 + k_1}{2} - 1\right) \left(m + \frac{h_n}{4} - m_{цт}\right) h_n m}{h_n + (k_2 + k_1)m}, \end{cases} \quad (22)$$

где $k_1 = B_1/B_{пр}$; $k_2 = B_2/B_{пр}$; $m = \frac{h_0 - h_n}{2}$; $B_{пр}$ и $q_{пр}$ — соответственно коэффициент упругого основания и условная нагрузка прямоугольного участка рассматриваемой балки; B_1 , B_2 — коэффициенты упругого основания для крайних сечений трапецевидных участков, соответственно, у торца и на границе с прямоугольным участком; $Q_{макс}^R$ — расчетная перерезающая сила от радиальной нагрузки в сечении, разделяющем прямоугольный и трапецевидный участки; $M_{макс}^R$ — расчетный момент в среднем сечении обтюра от действия радиальной нагрузки; $m_{цт}$ — координата центра тяжести прямоугольной трапеции с высотой и основаниями, равными условным нагрузкам в крайних сечениях трапецевидных участков (для реальных конструкций затворов с двухконусным обтюром величина $m_{цт}$ близка $m/2$).

$$\text{При затяжке } m_{цт} = \frac{m}{2} - \frac{(1 - k_1)m^2}{6h_n};$$

$$\text{под действием давления } m_{цт} = \frac{m}{2} + \frac{h_0 m (k_2 - k_1)}{6h_n (k_2 + k_1 - 2)}.$$

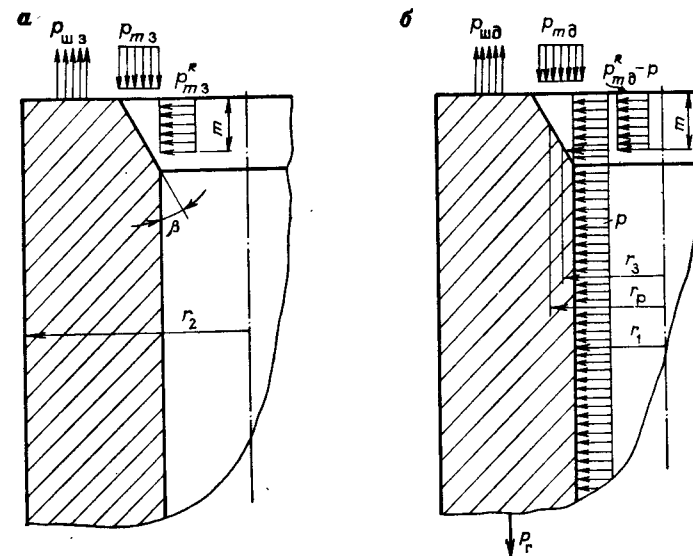


Рис. 74. Расчетные схемы фланца при затяжке (а) и под действием давления (б)

Фланец сосуда высокого давления представляет толстостенный цилиндр переменной толщины, ослабленный отверстиями под шпильки и находящийся под действием внутреннего давления и местных нагрузок на уплотнительных поверхностях и в отверстиях под шпильки. При расчете фланец рассматривается как толстостенный цилиндр, имеющий постоянную толщину стенки.

Принято, что местные нагрузки равномерно распределены на уплотнительной поверхности и могут быть представлены радиальными и осевыми составляющими. Осевое усилие в шпильках равномерно распределено по кольцу в зоне расположения отверстий под шпильки.

Расчетные схемы фланца при затяжке и действии внутреннего давления приведены на рис. 74. При предварительной затяжке фланцевого соединения местные нагрузки, действующие на уплотнительной поверхности уравниваются осевым усилием $P_{шз}$ в шпильках. При действии внутреннего давления радиальные нагрузки представлены равномерным давлением p , действующим по всей высоте фланца, и местным давлением $p_{мд} - p$, приложенным на участке уплотнительной поверхности. Осевая нагрузка складывается из давления $p_{мд}$ на уплотнительной поверхности и нагрузки $P_{шд}$ вследствие проникновения внутреннего давления на коническую уплотнительную поверхность. Усилия в шпильках $P_{шд}$ уравнивают местные нагрузки на уплотнительной поверхности и осевое усилие от внутреннего давления p .

Расчет давлений $p_{мз}$, $p_{мз}^R$, $p_{мд}$, $p_{мд}^R$ производится по формулам (14) и (16). Результирующие радиальные σ_r , окружные σ_t и

осевые σ_z напряжения во фланце представляются как суммы трех напряжений:

$$\sigma_r = \sigma_r' + \sigma_r'' + \sigma_r'''; \quad \sigma_t = \sigma_t' + \sigma_t'' + \sigma_t'''; \quad \sigma_z = \sigma_z' + \sigma_z'' + \sigma_z''',$$

где σ_t' , σ_z' , σ_r' — напряжения от радиальной нагрузки; σ_r'' , σ_t'' , σ_z'' — напряжения от осевой нагрузки; σ_r''' , σ_t''' , σ_z''' — напряжения от внутреннего давления.

Расчет фланца как толстостенного цилиндра под действием радиальной нагрузки производится по приближенному методу Бидермана [18]. Формулы для определения напряжений имеют вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_r'(\rho, \xi) &= \frac{k^2}{k^2 - 1} \left(1 - \frac{1}{\rho^2}\right) p(\xi) + \sum_{i=1}^2 Z_i(\xi) \left[I_i \left(1 - \frac{k^2}{\rho^2}\right) - \right. \\ &\quad \left. - V_i(\rho) + \frac{1-\mu}{\rho^2} \int_k^\rho V_i(\rho) \rho d\rho \right] - \mu \sum_{i=1}^2 Z_i(\xi) \frac{V_i'(\rho)}{\rho}; \\ \sigma_t'(\rho, \xi) &= \frac{k^2}{1 - k^2} \left(1 + \frac{1}{\rho^2}\right) p(\xi) + \sum_{i=1}^2 Z_i(\xi) \left[I_i \left(1 + \frac{k^2}{\rho^2}\right) - \mu V_i(\rho) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1-\mu}{\rho^2} \int_k^\rho V_i(\rho) \rho d\rho \right] - \mu^2 \sum_{i=1}^2 Z_i(\xi) V_i'(\rho); \\ \sigma_z'(\rho, \xi) &= - \sum_{i=1}^2 Z_i(\xi) \frac{(\rho V_i')'}{\rho}; \\ \tau(\rho, \xi) &= \sum_{i=1}^2 Z_i'(\xi) V_i'(\rho), \end{aligned} \right. \quad (23)$$

где ξ , ρ — соответственно осевая и радиальная координаты; k — толстостенность цилиндра; $p(\xi)$ — функция внутреннего давления; $V_i(\rho)$, I_i — функция, зависящая от радиуса цилиндра и его толстостенности [18]; $Z_i(\xi)$ — функция, зависящая от осевой координаты, определяется схемой нагружения цилиндра.

В рассматриваемой задаче внутреннее давление изменяется скачкообразно, а именно: при $0 \leq \xi \leq a$ $p(\xi) = 0$; при $a \leq \xi \leq b$ $p(\xi) = p$; при $b \leq \xi \leq l$ $p(\xi) = 0$. Такое изменение $p(\xi)$ разбивает длину цилиндра на три области (0, a ; a , b ; b , l), причем область действия давления (ab) находится от торца на расстоянии меньшем $2\sqrt{r_2(r_2 - r_1)}$. Поэтому выражения для функций $Z_1(\xi)$ и $Z_2(\xi)$, которые удовлетворяют условию отсутствия напряжений на торце ($\xi = 0$), имеют следующий вид.

При $0 \leq \xi \leq a$:

$$\begin{aligned} Z_1(\xi) &= p \frac{n_1}{4\alpha_1} \{ -S_2(a - \xi) - S_2(b - \xi) - S_1(\xi) [-S_2(a) + S_2(b)] - \\ &\quad - S_2(\xi) [S_3(a) - S_3(b)] \}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_2(\xi) &= p \frac{n_2}{4\alpha_2} \{ -T_2(a - \xi) + T_2(b - \xi) - T_1(\xi) [-T_2(a) + T_2(b)] - \\ &\quad - T_2(\xi) [T_3(a) - T_3(b)] \}. \end{aligned}$$

При $a \leq \xi \leq b$:

$$\begin{aligned} Z_1(\xi) &= p \frac{n_1}{4\alpha_1} \{ S_2(\xi - a) + S_2(b - \xi) - S_1(\xi) [-S_2(a) + S_2(b)] - \\ &\quad - S_2(\xi) [S_3(a) - S_3(b)] \}; \\ Z_2(\xi) &= p \frac{n_2}{4\alpha_2} \{ T_2(\xi - a) + T_2(b - \xi) - T_1(\xi) [-T_2(a) + T_2(b)] - \\ &\quad - T_2(\xi) [T_3(a) - T_3(b)] \}. \end{aligned}$$

При $b \leq \xi \leq l$:

$$\begin{aligned} Z_1(\xi) &= p \frac{n_1}{4\alpha_1} \{ S_2(\xi - a) - S_2(\xi - b) - S_1(\xi) [-S_2(a) + S_2(b)] - \\ &\quad - S_2(\xi) [S_3(a) - S_3(b)] \}; \\ Z_2(\xi) &= p \frac{n_2}{4\alpha_2} \{ T_2(\xi - a) - T_2(\xi - b) - T_1(\xi) [-T_2(a) + T_2(b)] - \\ &\quad - T_2(\xi) [T_3(a) - T_3(b)] \}. \end{aligned}$$

Входящие в $Z_1(\xi)$, $Z_2(\xi)$ и их производные функции S_i и T_i ($i=1, 2, \dots$), а также коэффициенты n_1 , n_2 , α_1 и α_2 определены в [18].

Расчет фланца как толстостенного цилиндра под действием осевой нагрузки производится по методике, изложенной в [19]. При этом формулы для определения напряжений имеют вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_r'' &= \sum_{i=1}^2 A_i S_i'' \left[\frac{1-\mu}{\rho^2} \int_k^\rho V_i \rho d\rho - V_i + I_i \left(1 - \frac{k^2}{\rho^2}\right) \right] - \\ &\quad - \mu \sum_{i=1}^2 A_i S_i' \frac{V_i'}{\rho}; \\ \sigma_t'' &= \sum_{i=1}^2 A_i S_i'' \left[I_i \left(1 + \frac{k^2}{\rho^2}\right) - \mu V_i - \frac{1-\mu}{\rho^2} \int_k^\rho V_i \rho d\rho \right] - \\ &\quad - \mu \sum_{i=1}^2 A_i S_i' V_i'; \\ \sigma_z'' &= - \sum_{i=1}^3 A_i S_i' \frac{(\rho V_i')}{\rho}; \quad \tau = \sum_{i=1}^2 A_i S_i' V_i'. \end{aligned} \right. \quad (24)$$

Произвольную постоянную A_i определяют из граничных условий на торце, выражающих равенство моментов первого порядка от заданных и расчетных σ_z и равенство заданных и расчетных на внутреннем контуре цилиндра, т. е.

$$\int_k^1 p_m \rho^2 d\rho = \int_1^k \sigma_z \rho^2 d\rho \quad \text{и} \quad \sigma_z(k) = p_m(k).$$

Расчет фланца под действием внутреннего давления производится по формулам Ляме:

$$\sigma_r''' = \left(\frac{r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} - \frac{r_1^2 r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \frac{1}{r^2} \right) p;$$

$$\sigma_t''' = \left(\frac{r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} + \frac{r_1^2 r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \frac{1}{r^2} \right) p.$$

Анализ прочности деталей затвора с двухконусным обтюратором

Для оценки работоспособности сосудов гидротермального синтеза был выполнен анализ прочности деталей затвора с помощью вышеизложенных методик расчета и экспериментальных исследований. Последние включали измерения напряжений и деформаций деталей и были проведены как на опытных образцах, так и на промышленных сосудах в стадии изготовления и эксплуатации.

Измерение деформаций в экспериментах осуществлялось тензорезисторами, устанавливаемыми в трех дублирующих друг друга сечениях на внутренней, наружной и торцевой поверхностях исследуемой детали. Относительная погрешность эксперимента существенно зависит как от абсолютной величины деформаций ϵ , так и от величины внутреннего давления. Так, при измерении деформации тензорезисторами, на которые не действует давление, погрешность меняется от 10 % при $\epsilon \leq 100 \cdot 10^{-5}$ до 3 % при $\epsilon > 100 \cdot 10^{-5}$. В случае, когда датчик подвергается действию внутреннего давления, при больших деформациях $\epsilon \geq 50 \cdot 10^{-5}$ погрешность в измерении деформации находится в тех же пределах, что и погрешность в измерении деформаций в отсутствие давления. В экспериментах, проведенных на натурных моделях и промышленных сосудах высокого давления, величины деформации при давлении порядка 100 МПа и выше, как правило, больше $50 \cdot 10^{-5}$.

Результаты исследований позволили оценить расчетные методики и дать практические рекомендации по конструированию сосудов гидротермального синтеза.

В результате выполненных исследований силовых и деформационных зависимостей затвора на различных стадиях нагружения получены расчетные формулы, устанавливающие распределение усилий на каждом участке подъема давления. Экспериментальное изучение распределения усилий в затворной части выполня-

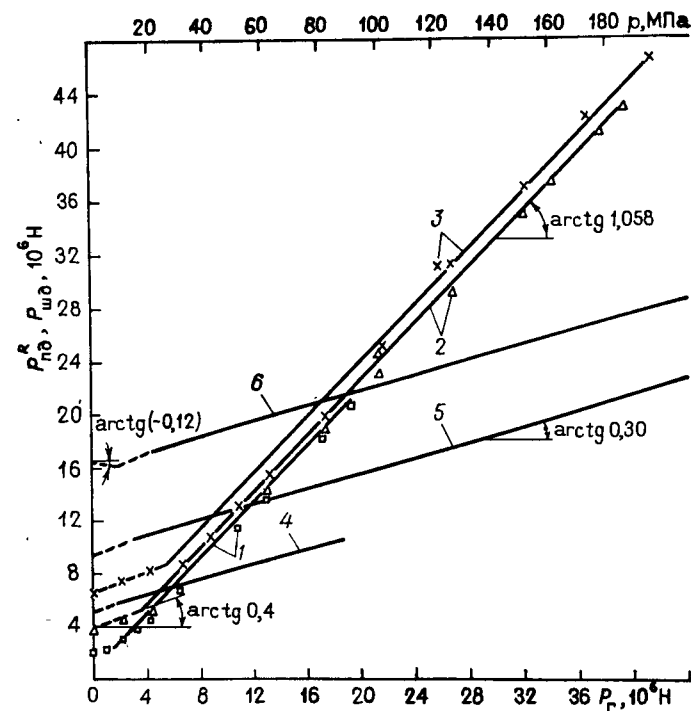


Рис. 75. Силовые диаграммы $P_{шд} = f(P_r)$ (1, 2, 3) и $P_{нд} = f(P_r)$ (4, 5, 6).
1, 4 — затяжка $190 \cdot 10^4$ Н; 2, 5 — затяжка $375 \cdot 10^4$ Н; 3, 6 — затяжка $650 \cdot 10^4$ Н

лось на промышленных сосудах емкостью 190 и 1500 л. Усилия в шпильках М145 получены по замерам деформаций в них для различных случаев затяжки и жесткости соединения при подъеме давления до 200 МПа. На рис. 75 по опытным величинам и расчетным данным построены силовые диаграммы осевого усилия на шпильки $P_{шд}$ от осевого усилия давления среды P_r для сосуда емкостью 190 л, уплотняемого обтюратором № 5 (табл. 18). Там же на основе полученных аналитических зависимостей с учетом экспериментально проверенных коэффициентов жесткости соединения построены силовые диаграммы радиального усилия на обтюратор от осевого усилия давления среды.

Начальный участок подъема давления на диаграммах обозначен пунктирными линиями, рабочий участок — сплошными. На диаграммах также указаны коэффициенты жесткости соединения α_1 и α^R (как тангенты углов наклона соответствующих прямых) для различных участков подъема давления.

Из полученных аналитических выражений, а также из построенных силовых диаграмм для осевого и радиального направлений (см. рис. 75) видно, что начальный участок подъема дав-

Таблица 18
Размеры исследованных обтюраторов

Вместимость сосуда	Номер обтюратора	h_0 , см	h_n , см	b , см	D_1 , см	m , см
190	1	12	3,2	7,05	41,1	4,4
190	2	12	5	7,05	41,1	3,5
190	3	12	5	6,5	41,1	3,5
190	4	12	5	5,5	43,1	3,5
190	5	12	5	4,5	45,1	3,5
50	6	4,8	1	3,1	11,6	1,9
1500	7	10	4	4,5	55	3

ления характеризуется замедленным ростом осевого усилия на шпильки и соответственно быстрым падением осевого усилия на обтюратор. Характер изменения радиального усилия на обтюратор существенно зависит от условий предварительной затяжки: при свободной затяжке (кривые 4 и 5) радиальное усилие растет с увеличением давления, а при затяжке с упорным буртом (кривая 6) — сначала, до отхода бурта, уменьшается, а затем растет, как и при свободной затяжке. На рабочем участке подъема давления имеет место эффект самоуплотнения при отрицательном значении коэффициента жесткости α_2'' , который зависит от податливости основных деталей, геометрии узла уплотнения и условий трения на уплотнительных поверхностях. С увеличением усилия предварительной затяжки в пределах зазора условия герметичности значительно улучшаются (см. кривые 4 и 5 на рис. 75), а при затяжке в контакте с буртом этот эффект менее ощутим. Выбор оптимальных соотношений между геометрическими размерами обтюратора и характером его затяжки (свободный или в контакте с буртом) определяется величиной рабочего давления и прочностью обтюратора.

Экспериментальное и теоретическое исследование двухконусного обтюратора включало в себя изучение влияния геометрических размеров, характера опирания и условий трения на уплотнительных поверхностях, а также внутренней среды на напряженное и деформированное состояние обтюратора. Основной объем исследований выполнен на сосудах емкостью 190 л с диаметром горловины 500 мм на рабочее давление 150 МПа, где было испытано пять типов обтюраторов, отличающихся высотой неопертой части и толщиной. Задачей исследования сосуда емкостью 50 л с диаметром горловины 156 мм являлась проверка работоспособности затвора при давлениях 250—300 МПа. Кроме того, было определено напряженное и деформированное состояние сосудов емкостью 1500 л с диаметром горловины 600 мм на давление до 120 МПа. В табл. 18 приведены размеры всех испытанных обтюраторов. Сечения, в которых производили опытные измерения деформаций, обозначены римскими цифрами на рис. 73 (номера сечений и тензорезисторов совпадают).

Расчет и опытное определение напряжений и перемещений обтюраторов были выполнены для случаев затяжки шпилек (в контакте с упорным буртом крышки и пределах зазора δ_0), гидравлического испытания и в рабочих условиях. Для случая предварительной затяжки изучены три схемы опирания обтюратора: *a* — по всей уплотнительной поверхности; *b* и *в* — соответственно по наименьшему и наибольшему диаметрам уплотнительной поверхности. В случае действия внутреннего давления рассмотрение схемы *в* не представляет практического интереса из-за быстрого нарушения герметичности соединения при подъеме давления. Случай опирания по схеме *b* при действии давления приближается к схеме *a*, поэтому и рассмотрена только схема опирания по всей уплотнительной поверхности. Из опытных данных было установлено, что перемещения обтюратора у корпуса и крышки неодинаковы. При затяжке это связано с различной деформацией фланца и крышки в радиальном направлении, а при действии внутреннего давления как с различной податливостью фланца и крышки, так и со сложным изменяющимся характером трения уплотнительной поверхности (максимальный перекося торцов обтюратора составлял при затяжке $\sim 0,05$ мм, под давлением $\sim 0,1$ мм).

На рис. 76 и 77 построены расчетные и опытные величины напряжений и перемещений для наиболее характерных сечений (см. рис. 72) исследуемых обтюраторов при затяжке и действии внутреннего давления. Расчетные и опытные данные дают удовлетворительное совпадение и позволяют сделать следующие выводы. При предварительной затяжке (см. рис. 76) изгиб обтюратора в большой степени определяется схемой опирания, а перемещение *U* и кольцевые напряжения σ_t мало зависят от нее. Схемы *b* и *в* характеризуются значительными осевыми напряжениями и прогибами. Однако схема опирания *в* по наибольшему диаметру не имеет практического применения в силу большой вероятности разуплотнения соединения, а схема *b* вследствие малой разности углов уплотнительных поверхностей при окончании затяжки приближается к схеме *a*. В случае нормального прилегания (схема *a*) изгиб деталей незначителен даже при малых толщинах обтюратора. Расчетные величины σ_t лежат между опытными величинами σ_t , измеренными в сечениях на внутренней и наружной поверхностях, расположенных на одной и той же высоте. Максимальные касательные напряжения имеют место в сечении наибольшего диаметра уплотнительной поверхности и зависят от толщины обтюратора.

При действии внутреннего давления (см. рис. 77) изгиб обтюратора значителен и зависит от его толщины, высоты неопертой части и податливости вмещающих деталей (фланца, крышки, шпилек). Осевые напряжения от изгиба и осевого сжатия имеют максимальную величину в середине внутренней поверхности.

Перемещения и кольцевые напряжения зависят в основном от податливости вмещающих деталей: расчетные величины σ_t лежат между опытными σ_t , измеренными в сечениях вдоль одного и

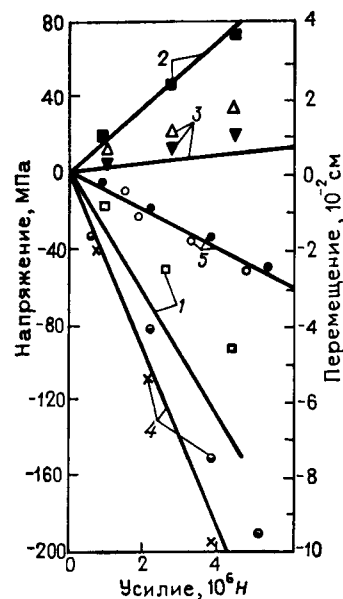


Рис. 76. Расчетные (сплошные линии) и отсчетные (отдельные точки) осевые (1, 2, 3) и кольцевые (4) напряжения, а также перемещение (5) при затяжке obtюратора: 1, 4, 5 — в сечении I; 2, 4, 5 — в сечении II; 3 — в сечениях III и IV

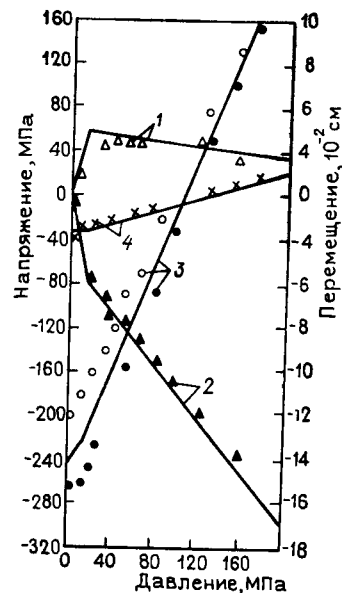


Рис. 77. Расчетные (сплошные линии) и отсчетные (отдельные точки) осевые (1, 2) и кольцевые (3) напряжения, а также перемещение (4) под действием давления: 1, 3 — в сечении I; 2, 3, 4 — в сечении II

того же радиуса на внутренней и наружной поверхностях obtюратора. Максимальные касательные напряжения действуют в сечении наибольшего диаметра уплотнительной поверхности и зависят от толщины obtюратора и податливости вмещающих деталей. Величина контактной нагрузки на уплотнительной поверхности повышается с уменьшением толщины obtюратора и увеличением высоты его неопертой поверхности.

Анализ напряженного состояния obtюратора позволил установить, что наиболее напряженными являются середина внутренней поверхности, уплотнительная поверхность и сечение по наибольшему диаметру уплотнительной поверхности. При предварительной затяжке изгибом можно пренебречь и производить расчет obtюратора на сжатие в радиальном направлении. При действии внутреннего давления необходимо учитывать изгиб и срез детали. Из условия прочности obtюратора под давлением и из соображений наилучшей проницаемости затвора следует, что зазор между obtюратором и выступом крышки должен приниматься максимально допустимым по прочности obtюратора при предварительной затяжке.

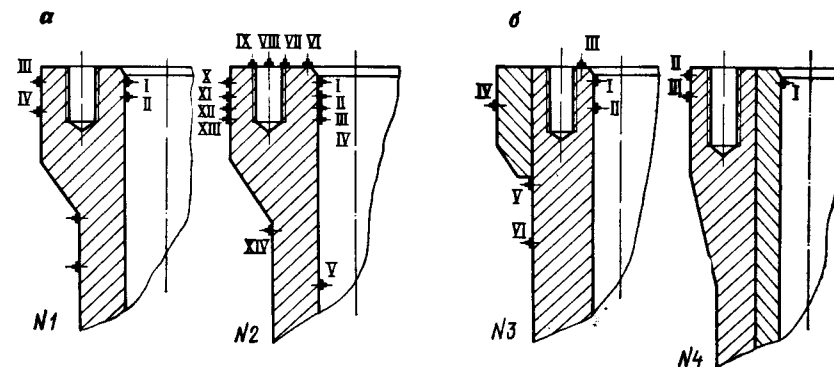


Рис. 78. Фланцы промышленных сосудов: а — цельнокованые; б — двухслойные. Римскими цифрами даны номера тензорезисторов

Экспериментальное и теоретическое исследование затворной части корпуса (фланца) состояло в изучении влияния конструктивных особенностей (отверстий и участка с переменной толщиной стенки) и характера приложения местных нагрузок на напряженное и деформированное состояние. Исследование выполнено как на моделях фланца, так и на промышленных сосудах емкостью 190, 50, 60 и 1500 л при давлении в диапазоне от 100 до 300 МПа. Натурная модель фланца представляла собой толстостенный цилиндр длиной 750 мм и внутренним диаметром 200 мм и имела участок с переменной толщиной стенки, сопрягающий основную цилиндрическую часть с показателем толстостенности $k=0,6$ и утолщенную часть длиной 150 мм с $k=0,5$. Основная цилиндрическая часть имела два исполнения: без отверстий и с отверстиями под шпильки диаметром $d_p=32$ мм и длиной 70 мм. Отверстия и участок переменной толщины отстоят друг от друга на расстоянии 480 мм, что позволяет исследовать их влияние на напряженное состояние цилиндра отдельно.

Конструкция и основные размеры четырех типов исследованных фланцев корпусов промышленных сосудов приведены на рис. 78. Фланцы № 1 и 2 цельнокованых корпусов с показателями толстостенности $k=0,37$ и $k=0,45$ отличаются лишь размерами внутренних диаметров. Число шпилек в этих фланцах равно 12. Фланцы № 3 и 4 с показателями толстостенности $k=0,23$ и $k=0,25$ имеют практически одинаковые размеры внутренних диаметров, но различаются характером расположения резьбовых отверстий под шпильки и формами сопряжения фланцев с основной частью корпуса. Фланец № 4 вместе с корпусом выполнен двухслойным. Фланец № 3 имеет также двухслойный вариант исполнения за счет банджа, посаженного на корпус сосуда с натягом. Число шпилек во фланцах № 3 и № 4 составляет 8.

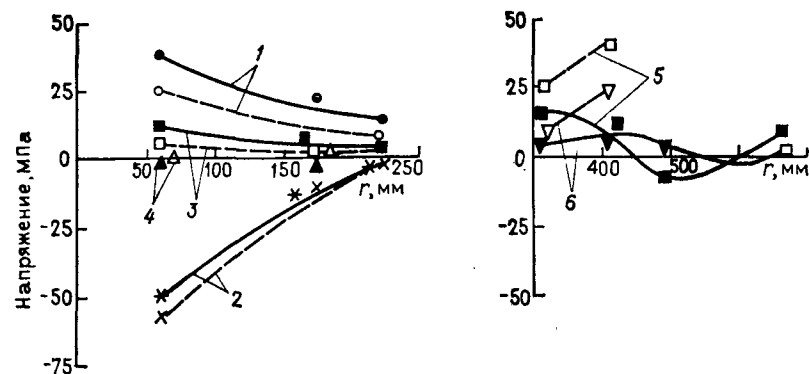


Рис. 79. Напряжения по длине фланца № 2 (см. рис. 78) при затяжке: 1 и 2 — соответственно σ_t и σ_z на внутренней поверхности; 3 и 4 — соответственно σ_t и σ_z на наружной поверхности; 5 и 6 — соответственно σ_t и σ_z на торце. Сплошные линии соответствуют затяжкам между отверстиями, пунктирные — напротив отверстий

Определение напряженного состояния фланцев выполнялось отдельно при предварительной затяжке шпилек и действии внутреннего давления в условиях нормальной температуры. Тензорезисторы были установлены на внутренней, наружной и торцевой поверхностях фланца в сечениях между и напротив отверстий.

Результаты исследования напряженного состояния фланца при затяжке (рис. 79) показывают, что величины напряжений быстро убывают по высоте и толщине. Практически на расстоянии, большем половины наружного радиуса r от торца, напряжения и перемещения во фланце равны нулю. Наблюдается расхождение в величинах напряжений в сечениях между и напротив шпилек. Максимальные эквивалентные напряжения имеют место на уплотнительной поверхности фланца и составляют 1,1 от контактной нагрузки в осевом направлении.

Анализ напряженного состояния при действии внутреннего давления (рис. 80) показывает, что местные нагрузки и отверстия под шпильки оказывают существенное влияние на характер напряжений по высоте и толщине фланца. Местные нагрузки на уплотнительной поверхности вызывают появление существенных сжимающих осевых напряжений на внутренней поверхности фланца вблизи уплотнения.

Экспериментами установлено, что наличие отверстий под шпильки и действующие в них нагрузки приводят к неравномерному распределению напряжений по окружности и высоте фланца и вызывают концентрацию напряжений. Максимальное расхождение обнаруживают напряжения в сечениях между и напротив отверстий. Причем на внутренней и наружной поверхностях фланца величины окружных напряжений и перемещений в сечениях между отверстиями под шпильки больше соответствующих

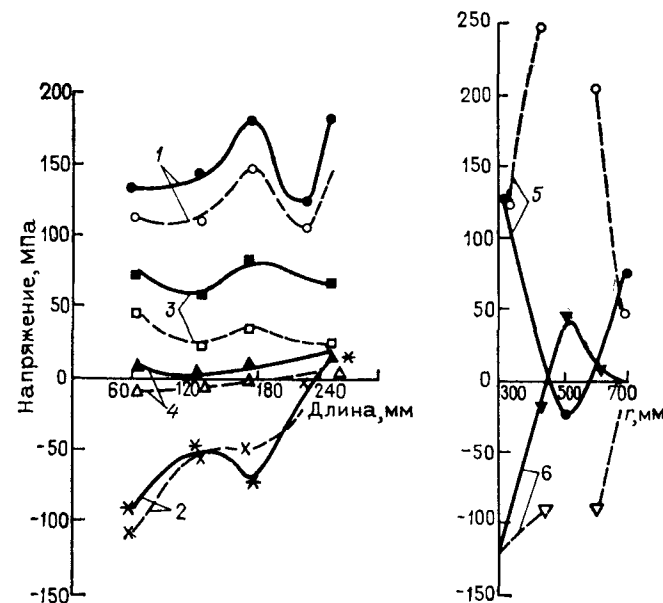


Рис. 80. Напряжение по длине фланца № 2 (см. рис. 78) при действии давления 120 МПа:

1 и 2 — соответственно σ_t и σ_z на внутренней поверхности; 3 и 4 — соответственно σ_t и σ_z на наружной поверхности; 5 и 6 — соответственно σ_t и σ_z на торце. Сплошные линии соответствуют действию давления между отверстиями, пунктирные — напротив отверстий

величин напряжений и перемещений в сечениях напротив отверстий.

В исследованных фланцах коэффициент концентрации напряжений меняется от 1,2 до 1,5. При этом величина коэффициента концентрации зависит как от количества отверстий, так и от расположения по толщине фланца. Например, при наличии 12 отверстий, расположенных на расстоянии диаметра отверстий от внутренней поверхности фланца, можно исключить эффект концентрации напряжений.

Экспериментально показано, что наличие участка с переменной толщиной стенки в месте сопряжения фланца с основным корпусом не приводит в целом к концентрации напряжений. Напряжения на внутренней поверхности в этой области характеризуются напряжениями, определяемыми по формулам Ляме с учетом напряжений от действия осевых нагрузок, а на наружной поверхности на них накладываются незначительные по величине напряжения изгиба.

Проведенный комплекс исследований на моделях и промышленных сосудах позволил выработать практические рекомендации по конструированию и расчету на прочность фланцев сосудов

высокого давления. Основная цель рекомендаций заключается в создании фланца, равнопрочного с корпусом.

1. При выборе числа шпилек следует давать предпочтение размещению во фланце большего числа шпилек меньшего диаметра, а не уменьшению их числа за счет увеличения диаметра. Наиболее оптимальным с точки зрения прочности и герметичности следует считать число шпилек, равное 12 и более.

2. Диаметр окружности расположения центров отверстий под шпильки при их числе, равном 12 и более, определяется из выражения

$$D_6 \geq D_b + 3d_p,$$

а наружный диаметр корпуса — из выражения

$$D_n < D_\phi \geq D_6 + 2d_p,$$

где D_b — внутренний диаметр фланца; d_p — диаметр отверстия под шпильку; D_ϕ — наружный диаметр фланца.

3. Участок с переменной толщиной стенки рекомендуется размещать от торца на расстоянии половины наружного радиуса фланца при одновременном удалении от основания отверстия под шпильку на расстоянии не менее диаметра отверстия.

4. Усилие затяжки фланцевого соединения должно определяться не только из условия герметичности, но и с учетом прочности:

$$\sigma_{\text{экр}}^{\text{max}} = 1,1 p_m z < [\sigma].$$

5. Поверочный расчет напряженного состояния фланца при затяжке и действии внутреннего давления рекомендуется проводить по вышеизложенной методике.

Прочность деталей несущего сосуда в реальных условиях технологического процесса

Промышленная эксплуатация сосудов синтеза минералов характеризуется не только высокими давлениями, но и повышенными температурами до 400 °С. Сложный характер обогрева создает неоднородные температурные поля в деталях сосуда, что приводит к появлению в них дополнительных термонапряжений, а также оказывает влияние на герметичность затворной части. Отсутствие достоверных данных о температурных полях в деталях и трудности расчета требуют применения экспериментальных методов определения фактических напряжений и проверки герметичности соединения.

Экспериментальные исследования работоспособности затвора с двухконусным obtюратором в условиях повышенных температур проводили на сосуде емкостью 190 л с диаметром горловины 500 мм. Определение фактических напряжений и перемещений корпуса и затворной части (фланца, крышки, obtюратора и шпилек) выполнено при эксплуатации промышленного сосуда ем-

костью 1500 л. Термопары, измеряющие температуру внутренней среды, размещали в специальных карманах. Термостойкие терморезисторы с базой 10 мм устанавливали по схеме самотермокомпенсирования на поверхностях исследуемых деталей. Установка тензорезисторов на деталях нижнего затворного узла приведена на рис. 81. На деталях верхнего затворного узла тензорезисторы были размещены на крышке, obtюраторе и фланце в сечениях VIII, IX и X, аналогичных сечениям I, II и III (см. рис. 81) в деталях нижнего затвора. Температура деталей фиксировалась термопарами, устанавливаемыми вблизи тензорезисторов. Замеры деформаций и температур производили как при вводе, так и при установившемся режиме.

Наблюдения за работой сосудов с затворами с двухконусным obtюратором в рабочих режимах показали, что использование obtюраторов, изготовленных из стали с меньшим коэффициентом линейного расширения, нежели корпус сосуда и шпильки, приводило к нарушению герметичности соединения. Следует также избегать применения наружного обогрева в зоне расположения obtюратора, что в первую очередь увеличивает температурную деформацию фланца, ухудшая эффект самоуплотнения затвора.

Распределение температур в деталях затворной части сосуда емкостью 1500 л (см. рис. 81). На основании опытных данных можно сделать вывод, что разница в величинах температур деталей в затворной части колеблется от 50 °С до 180 °С в зависимости от характера теплоизоляции. Наибольший перепад температур наблюдается по толщине крышки в случае отсутствия теплоизолирующего кожуха.

Результаты тензометрирования деталей сосуда емкостью 1500 л показали, что при неустановившемся режиме (ввод или останов сосуда) можно выделить три характерных участка зависимости напряжений от давления и температур. На первом участке давление отсутствует в сосуде, а температура деталей достигает 200—250 °С. Замеры деформаций деталей на этом этапе ввода сосуда в режим дают представления о характере напря-

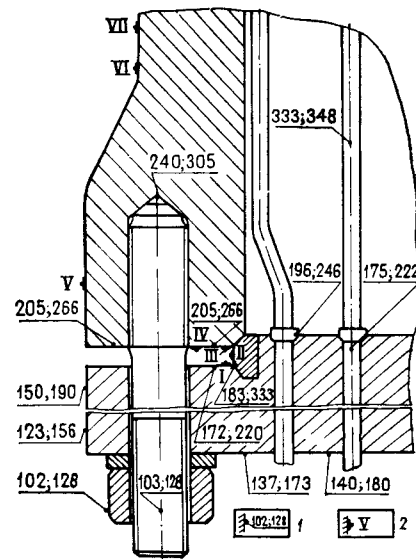


Рис. 81. Распределение температур в деталях несущего промышленного аппарата синтеза:

1 — термодатчик. Цифрами даны температуры (в °С) через 60 (первая цифра) и через 110 ч (вторая цифра) после включения обогрева аппарата; 2 — тензорезистор и его номер

женного состояния, возникающего только от влияния температурного поля. Величины напряжений в деталях сравнительно невелики и составляют не более 30 % от величины напряжений при установившемся режиме. Наблюдается расхождение в величинах напряжений в сечениях между и напротив отверстий под шпильки. Напряжения в шпильках только от температурного поля (случай без теплоизолирующего кожуха затворной части) имеют сжимающий характер и сравнительно невелики. Однако напряжения сжатия в шпильках приводят к падению усилия затяжки, что может ухудшить условия герметичности соединения.

На втором участке, характеризуемом началом подъема давления, отмечается нарушение однозначной зависимости между напряжениями в деталях сосуда и температурой, а также давлением. Это связано, очевидно, с меняющимся характером условий трения на уплотнительных поверхностях и температурного поля.

На третьем участке при непрерывном росте температуры и давления величины напряжений корпуса, обтюратора и шпилек определяются в основном действием давления, а крышки — как действием давления, так и температуры. Причем в связи с разной теплоизоляцией верхней и нижней крышек характер напряжений в них различается.

При установившемся режиме наблюдается стабильность величин напряжений и температур в течение всего длительного цикла. Как в неустановившемся, так и в установившемся режиме во фланцах и крышках имеет место разница между величинами напряжений в сечениях между и напротив отверстий под шпильки. Величины напряжений в деталях верхнего и нижнего затворов отличаются друг от друга на 20—30 % ввиду различия собственных температурных полей. Определены области действия максимальных напряжений в каждой исследуемой детали. Для оценки напряженного состояния в установившемся режиме (с учетом затяжки затворов) рассчитаны и приведены ниже величины эквивалентных напряжений (в МПа) по энергетической теории прочности в местах установки тензорезисторов (см. рис. 81).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
275	280	310	135	80	96	105	130	270	215
195	—	325	285	105	—	—	150	—	305

В числителе даны величины напряжений в сечениях между отверстиями под шпильки, в знаменателе — в сечениях напротив отверстий. Заметная разница в величинах напряжений наблюдается между верхней и нижней крышками, что объясняется различными температурными полями. Таким образом, в технологическом цикле при совместном действии давления и температур с учетом затяжки затворов величины эквивалентных напряжений в местах исследования деталей сосуда лежат в допустимых пределах. По результатам выполненных исследований даны рекомендации по эксплуатации партии промышленных сосудов емкостью 1500 л.

В технологических условиях гидротермального синтеза или перекристаллизации рабочая среда в той или иной степени взаимодействует с материалом рабочей камеры установки. Это взаимодействие в ряде случаев может приводить к нежелательным результатам. В первую очередь это связано с коррозионным повреждением несущего сосуда, снижением его надежности и долговечности. Кроме того, взаимодействие технологической среды с конструкционными материалами может приводить к загрязнению продуктов синтеза вредными примесями.

Поэтому весьма существенным аспектом проектирования и эксплуатации аппаратов гидротермального синтеза является оценка возможного коррозионного воздействия технологической среды и разработка мер по предотвращению нежелательных последствий этого явления.

Существуют два пути антикоррозионной защиты аппаратов синтеза: исключение непосредственного контакта сосуда со средой (покрытие и футерование) и изменение характера их взаимодействия (ингибирование, электростатическая защита, пассивация и т. д.). Вторым путем не получил в гидротермальном синтезе широкого распространения в основном из-за недостаточной изученности химико-физического механизма внутренних процессов в реакционной камере аппарата, а также из-за загрязнения примесями продуктов синтеза. Использование покрытий вызывает значительные трудности при обеспечении прочности покрытий затворных узлов и герметизации последних, отсутствует надежный контроль проникновения среды под рабочим давлением через покрытие, а сами покрытия могут отслаиваться и растрескиваться при высоких температурах.

Наибольшее применение при работе с агрессивными средами получили аппараты с коррозионно-устойчивыми защитными футеровками.

Щелочная коррозия при выращивании кварца

При выращивании кристаллов кварца в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ на внутренних стальных поверхностях несущего сосуда образуется пленка (налет), состоящая в основном из акмита — натриево-железистого силиката $\text{NaFe}[\text{SiO}_3]_2$.

Традиционно считалось, что эта пленка, обладая хорошей прочностью и адгезией, предохраняет металл несущего сосуда от коррозии и поэтому при выращивании кристаллов кварца в указанных системах нет необходимости применять специальные меры по защите стальных деталей рабочей камеры.

Специальные исследования, проведенные в последнее время, показали, что это не совсем верно. Следует отметить, что на сегодняшний день отсутствуют достоверные данные о процессе

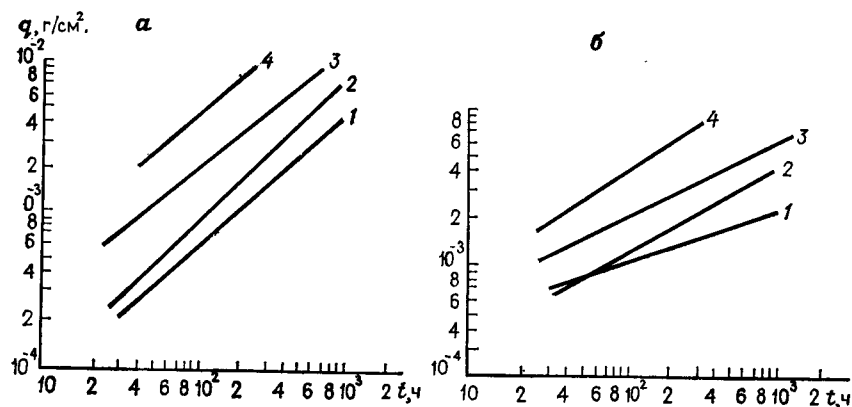


Рис. 82. Кинематические зависимости коррозии материалов несущих сосудов гидротермального синтеза в водных растворах (в присутствии избыточного количества кремнезема) для стали 25Х2МФА (а) и стали 38ХНЗМФА (б). Водные растворы: 1 — 3 % NaOH; 2 — 10 % Na₂CO₃; 3 — 5 % K₂CO₃; 4 — 20 % NaOH. Температура испытаний 350 °C

образования акмитного налета и его состояния во время цикла. Косвенным свидетельством защитных свойств акмитной пленки являются результаты изучения скорости поверхностного растворения стальных образцов в условиях гидротермального синтеза. На рис. 82 приведены соответствующие данные, полученные в Центральном научно-исследовательском и проектно-конструкторском котлотурбинном институте имени И. И. Ползунова (ЦКТИ), для различных технологических сред [22]. Прямые 1, 2, 3 построены для растворителей на основе NaOH, Na₂CO₃ и K₂CO₃ соответственно, а прямая 4 — для растворителя на основе NaOH с концентрацией щелочи примерно на порядок большей, чем номинальная (прямая 1) для технологии выращивания кварца. Во всех случаях в испытуемые растворы добавлялся кремнезем, массовая доля которого составляла 30 %. Из рис. 83, а, б видно, что скорость коррозии в калиевой среде ниже скорости коррозии в натриевых средах в два-три раза, что предположительно может являться следствием образования защитной акмитной пленки во втором случае (в калиевых системах акмит не образуется). Однако резкое увеличение скорости коррозии (на полпорядка) в натриевой системе с ростом щелочности заставляет усомниться в действительной роли акмитного налета как защиты от коррозии.

Тем не менее для большинства применяемых в несущих сосудах материалов (см. гл. 9) скорость коррозии в натриевых и калиевых системах перекристаллизации кварца незначительна и приводит к утончению стенки на 0,1—1 мм за 10⁵ ч, что, безусловно, допустимо (толщина стенки промышленных сосудов составляет 200—400 мм, лабораторных автоклавов — 50—100 мм).

Сказанное выше относится к поверхностной коррозии. Гораздо большую опасность для несущих сосудов в рассматриваемых случаях представляет так называемое коррозионное растрескивание под напряжением (КРН). Для проявления этого вида коррозионного разрушения необходимо одновременное воздействие на металл двух факторов: агрессивной среды и растягивающих напряжений. Обычным результатом КРН является возникновение межкристаллитных ветвящихся трещин, развивающихся преимущественно в плоскости, нормальной к растягивающим напряжениям. Скорость развития трещин может быть весьма значительной и достигать нескольких миллиметров в час. Ясно, что такой вид коррозии совершенно недопустим для несущих сосудов гидротермальных аппаратов, так как может привести к их быстрому разрушению.

Известно, что обычно применяемые для несущих сосудов высокопрочные перлитные стали подвержены КРН в щелочных средах. Поэтому большой интерес представляют пороговые значения концентрации технологической среды и уровня растягивающих напряжений, выше которых начинается КРН в условиях гидротермального выращивания кристаллов.

На рис. 83 приведены логарифмические зависимости времени t до разрушения нагруженных образцов от уровня растягивающего напряжения при КРН в различных щелочных средах, применяемых в гидротермальном выращивании монокристаллов кварцевой группы.

Испытания проводились на цилиндрических образцах при осевой нагрузке и внутреннем давлении, а также на пластинчатых образцах при постоянной деформации. Испытания на образцах свидетельствуют, что при фактических уровнях растягивающих напряжений в несущих сосудах (0,5, ..., 0,6 предела текучести материала корпуса при рабочей температуре) и номинальных концентрациях щелочных технологических сред КРН не наступает за период 10⁵—10⁶ ч, что превышает базовый ресурс сосудов.

Однако следует иметь в виду, что в отдельных зонах реакционной камеры создается повышенная концентрация щелочности, и это обстоятельство при возникновении «благоприятных» условий может привести к КРН. Прежде всего это замечание относится к нижней части реакционной камеры, где в силу фазового и гравитационного расслоения концентрация Na повышается иногда на порядок и достигает нескольких весовых процентов. Фазовое расслоение в той или иной степени присуще практически всем щелочным системам для перекристаллизации кварца и его разновидностей. «Тяжелая фаза», оседающая на дно сосуда, имеет довольно сложный и переменный состав, зависящий как от вида технологического раствора, так и от параметров цикла и времени. Эта «фаза» (конгломерат аморфных и кристаллических фаз различных простых и сложных силикатов с вкраплениями спонтанных кристалликов кварца), как правило, содержит значительно большую долю Na или K, чем номинальный раствор,

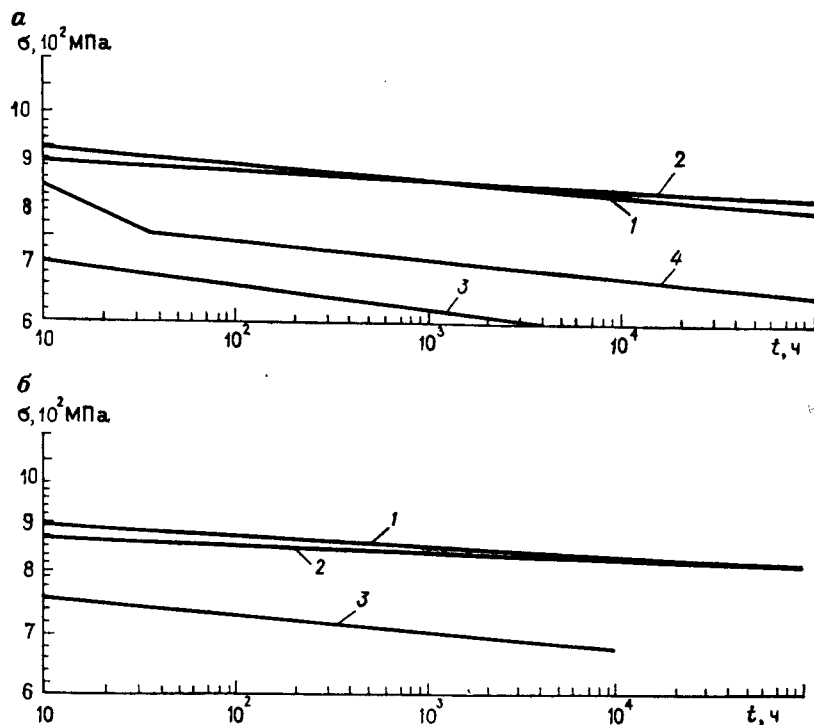


Рис. 83. Диаграмма коррозионного растрескивания материалов несущих сосудов гидротермального синтеза в водных растворах (в присутствии избыточного количества кремнезема) для стали 25Х2МФА (а) и стали 38ХНЗМФА (б). Водные растворы: 1 — 3 % NaOH; 2 — 10 % Na₂CO₃; 3 — 40 % NaOH; 4 — 10 % Na₂CO₃ + 1 % LiNO₃. Температура испытаний 350 °С

что и приводит к повышению концентрации щелочности в нижней части сосуда. К тому же из-за специфически «вытянутой» формы несущего сосуда неблагоприятную роль может играть гравитационное расслоение, при котором более тяжелая щелочь опускается вниз. В табл. 19 представлены результаты опыта по измерению концентрации NaOH вдоль оси сосуда после заливки в него перемешанного однородного раствора. Пробы отбирались специальным трубчатым пробоотборником при атмосферных параметрах, так что фазовое расслоение в этом случае отсутствует.

Приведенные результаты подтверждают возможность образования в нижней части сосуда зоны повышенной щелочности на этапе подготовки сосуда к циклу. Концентрация щелочи в нижней части сосуда еще более возрастает, если качественно перемешан рабочий раствор или в сосуд сначала заливают воду, а потом высококонцентрированный растворитель или даже засыпают растворитель в порошкообразном виде. В этих случаях концен-

Таблица 19

Концентрации NaOH раствора

Время отбора пробы после заливки раствора в сосуд	Концентрация NaOH (в г/л) при отборе пробы		
	непосредственно над нижним обтюратором	в средней части сосуда	в верхней части сосуда
Через 6 ч	46,8	27,6	27,2
Через 30 ч	64,4	27,2	27
Через 100 ч	50,2	26,8	26,8
Через 110 ч после заливки и 4 ч подогрева до 60 °С	51,8	27,7	27,3

трация щелочи может достигать 50—80 %, и она может выпадать в виде твердого осадка. Ясно, что такой способ подготовки рабочего раствора недопустим.

«Тяжелая фаза» образуется и скапливается в нижней части сосуда в процессе технологического цикла в виде стеклообразной массы переменного состава SiO₂, Na₂O и H₂O. Степень коррозионного воздействия «тяжелой фазы» на материал сосуда однозначно не установлена. Имеются отдельные экспериментальные данные, свидетельствующие о возможном каталитическом влиянии силикатов на коррозионный процесс. В любом случае «тяжелая фаза» содержит повышенный процент щелочи по отношению к номинальной концентрации технологического раствора. Косвенным подтверждением повышения щелочности в нижней части сосуда в цикле может служить анализ отклонения фактической *p*—*V*—*T* диаграммы цикла от расчетной. При фиксированном коэффициенте заливки сосуда начало гомогенизации и наклон прямолинейного участка диаграммы (см. рис. 63) зависят от состава раствора, в частности, от концентрации щелочи. Сравнивая *p*—*V*—*T* зависимости для различных концентраций щелочи с фактическими значениями температуры и давления, можно оценить изменение средней концентрации щелочи в цикле. Анализ этот носит качественный характер из-за сложности точного учета неравномерности температурного поля в сосуде, концентрационных расслоений и других факторов. Однако в целом он показывает некоторое уменьшение щелочности в цикле, что может быть легко объяснено образованием «тяжелой фазы» с повышенной щелочностью в нижней части рабочей камеры и соответствующим обеднением щелочью основной массы раствора.

Ситуация может еще более усугубиться, если в силу особенностей монтажа сосуда (опора и крепление в нижней части корпуса) и теплообмена его с окружающей средой (недостаточная теплоизоляция нижнего затвора) в нижней части реакционной камеры образуется относительно холодная застойная зона с ослабленным конвективным перемешиванием (рис. 84).

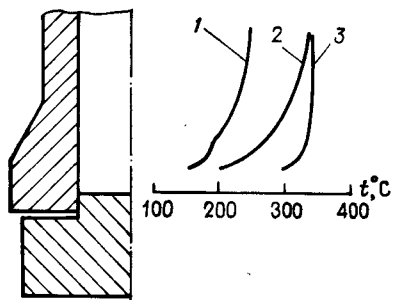


Рис. 84. Эпюры распределения температур в холодной зоне днища части реакционной камеры несущего сосуда:

1, 2, 3 — через 25, 50 и 150 ч соответственно после включения обогрева сосуда

В табл. 20 приведены результаты исследований модельных сосудов из стали 25Х2МФА с внутренним диаметром 10 мм и пластинчатых образцов с постоянной деформацией [13]. Испытания проводились при давлении 100 МПа.

Приведенные результаты свидетельствуют, в частности, о защитной роли акмитной пленки по отношению к поверхностной коррозии. Эта пленка образуется при добавлении в раствор как щелочи кремнезема, так и силиката натрия. Однако эта пленка не предохраняет от КРН. Более того полученные результаты

Таблица 20

Результаты коррозионных испытаний модельных сосудов

Тип испытываемого раствора	Температура испытаний, °С	Результаты испытаний
5 % NaOH	320—380	Незначительная язвенная коррозия. КРН отсутствует
5 % NaOH + + SiO ₂	350—370	Коррозия отсутствует. Образуется акмитная пленка
10 % NaOH	320—380	Незначительная поверхностная коррозия в основном в зоне механических дефектов
10 % NaOH + + SiO ₂	370	Коррозия отсутствует. Образуется акмитная пленка
20 % NaOH	370	Язвенная коррозия
20 % NaOH + + SiO ₂	320—370	Язвенная коррозия отсутствует. Имеется КРН. Образуется акмитная пленка
30 % NaOH	320—370	Интенсивная язвенная коррозия. Разъедание по зерну
30 % NaOH + + SiO ₂	320—370	Язвенная коррозия практически отсутствует. Интенсивное КРН. Образуется акмитная пленка

Из вышесказанного следует, что при оценке КРН материала несущего сосуда (особенно его нижней части) необходимо рассматривать возможность контакта с технологической средой гораздо более агрессивной, чем номинальный рабочий раствор. Учет этого обстоятельства может сделать КРН значительно более реальным и опасным фактором. На рис. 83 (кривые 3) показано изменение длительной коррозионной стойкости сталей 25Х2МФА и 38ХНЗМФА при повышении концентрации NaOH в растворе. Эти данные подтверждаются и прямыми экспериментами на модельных и натуральных сосудах.

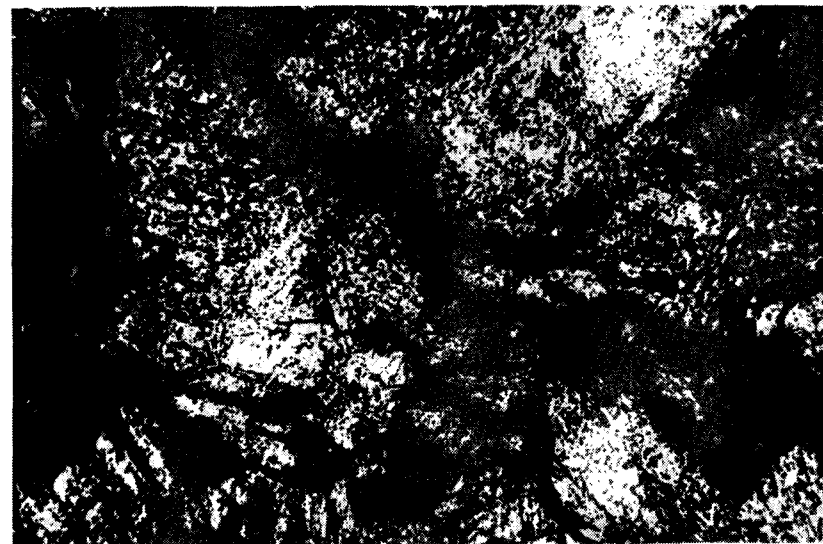


Рис. 85. Характерный вид трещины КРН на стенке сосуда из стали 25Х2МФА Ув. 100

позволяют предположить, что силикат натрия (необходимый для образования акмита) является катализатором КРН.

Аналогичные результаты получены в натурном эксперименте на специальном опытном сосуде. Металлографический анализ поверхности корпуса этого сосуда проводился после кратковременных циклов с различными режимами подготовки рабочего раствора. В результате было выявлено, что при заливке в сосуд плохо перемешанного щелочного раствора на внутренней поверхности корпуса сосуда в нижней его части уже на ранних стадиях цикла начинается зарождение межкристаллитных ветвящихся трещин. На рис. 85 приведен типичный вид трещины КРН, образовавшейся на внутренней поверхности корпуса опытного сосуда, изготовленного из стали 25Х2МФА, после нескольких тысяч часов эксплуатации в условиях повышенной концентрации гидроксида натрия в нижней части.

Таким образом, для надежной и долговременной эксплуатации несущего сосуда аппарата для гидротермального выращивания кварца в щелочных средах необходимо обеспечить, чтобы в данной части сосуда не возникала повышенная концентрация щелочи (свыше 5—10 %). Для этого прежде всего надо осуществлять заливку в сосуд хорошо перемешанного и полностью подготовленного рабочего раствора. Кроме того, целесообразно использовать специальные технологические приемы по уменьшению фазового расслоения рабочей среды в цикле. Эти меры должны быть дополнены также систематическим контролем состояния внутренних металлических поверхностей несущего сосуда, осо-

бенно в его нижней части. Поскольку проведение металлографического контроля непосредственно на сосудах затруднено и связано со значительным простоем аппарата (из-за необходимости переборки нижнего затвора), в целях ускорения и удешевления коррозионного контроля можно рекомендовать применение специальных коррозионных образцов. Коррозионные образцы, включающие напряженные контрольные пластинки из материала автоклава, завешиваются в реакционную камеру сосуда в наиболее опасные зоны. После цикла их подвергают тщательному визуальному и металлографическому анализу и используют повторно.

Такие образцы могут быть особенно полезными при оценке влияния каких-либо изменений технологического процесса на коррозионный процесс, например, введение специальных добавок, могущих усилить коррозию. К таким добавкам, иногда используемым в гидротермальном выращивании, относятся, в частности, соли лития и марганца. На рис. 83 приведены диаграммы коррозионного растрескивания стали 25Х2МФА в содовом растворе и с добавками 1 % LiNO_3 (кривая 2) и без них (кривая 4) в присутствии избыточного количества кремнезема при температуре 350 °С. Эти диаграммы свидетельствуют о повышении склонности испытуемого материала к КРН в присутствии солей лития. В то же время введение аналогичных добавок солей лития и марганца в различные щелочные среды не повысили, а даже понизили скорость поверхностной коррозии.

В целом имеющиеся результаты специальных исследований и данные опытной эксплуатации позволяют установить следующую ориентировочную иерархию щелочных систем гидротермального выращивания кварца (в порядке возрастания опасности КРН в скобках указана примерная массовая концентрация раствора в %): NaOH (3—5); Na_2CO_3 (5—10); K_2CO_3 (5—10); Na_2CO_3 (5—10) + С (0,5—1,5); K_2CO_3 (5—10) + С (0,5—1,5); NaOH (15—30); NaOH (15—30) + С (0,5—1,5). Здесь С — соли лития и марганца, например, LiNO_3 , MnNO_3 и т. п.

Следует отметить, что хотя защитные свойства акмитной пленки до конца не установлены, целесообразно пользоваться этим естественным покрытием. В натриевых щелочных системах гидротермального выращивания кварца акмитовый налет образуется самопроизвольно. При работе с калиевыми системами можно рекомендовать проведение предварительных кратковременных циклов с содовой средой по созданию акмитной пленки.

Коррозионные исследования целесообразно проводить еще на стадии проектных работ, чтобы обеспечить оптимальный выбор материала несущего сосуда. Как видно из вышерассмотренных примеров, применяемые обычно для этих целей стали могут довольно значительно отличаться по своей коррозионной стойкости в условиях гидротермального выращивания. Так, из двух рассмотренных марок 25Х2МФА и 38ХНЗМФА в этом плане предпочтительнее следует отдать второй. Особенно значительно она превосходит первую по стойкости в присутствии солей лития, марганца и

других добавок. При этом следует иметь в виду, что у стали 38ХНЗМФА значительно хуже теплостойкость при температурах 450—500 °С, поэтому ее нельзя рекомендовать во всех случаях.

Кроме выбора подходящего материала коррозионный аспект работы несущего сосуда должен учитываться при назначении того или иного варианта конструктивного устройства сосуда. Особое внимание следует обратить на сведение к минимуму наличия зазоров и щелей в нижней затворной части. В отдельных случаях может оказаться эффективным применение специальных защитных гильз, стаканов и других устройств, препятствующих контакту наиболее агрессивной части среды с металлом корпуса и затворного узла.

Коррозионно-защитные футеровки плавающего типа

В некоторых технологических процессах гидротермального выращивания кварца и его разновидностей, а также других минералов применяются сильно агрессивные растворители (кислотные, фторидные и другие), исключающие непосредственный контакт рабочей среды с материалом несущего сосуда. В этих случаях для обеспечения антикоррозионной защиты оборудования широко используются защитные футеровки различных типов [33].

Под плавающей футеровкой понимают герметично закрытый сосуд, выполненный из коррозиестойкого материала, размещаемый в несущем сосудах и служащий рабочей камерой. Внутри футеровки размещается обычное кристаллизационное оборудование, и она заполняется агрессивной рабочей средой в соответствии с расчетным коэффициентом заливки. Пространство между футеровкой и несущим сосудом заполняется коррозионно-безопасной жидкостью (например, дистиллированной водой), и возникающее в ней при рабочих параметрах давление служит внешней поддержкой футеровки, что позволяет обеспечивать ее прочность при сравнительно небольшой толщине стенки.

Материалы, из которых изготавливаются футеровки, могут быть различными: благородные металлы, медь, коррозиестойкие стали, пластмассы и т. д. Из-за сложностей с герметизацией не получили широкого распространения плавающие футеровки из керамики, стеклоуглерода и других хрупких материалов. Выбор футеровочного материала определяется используемой технологической средой, параметрами процесса, а также экономическими соображениями. Так, в лабораторной практике широко используются футеровки из благородных металлов для защиты малогабаритных сосудов. Для укрупненной лабораторной и промышленной аппаратуры синтеза целесообразно использование сравнительно недорогих металлических и термопластических футеровок.

По своему конструктивному устройству плавающие футеровки делятся на толстостенные, рассчитанные на восприятие

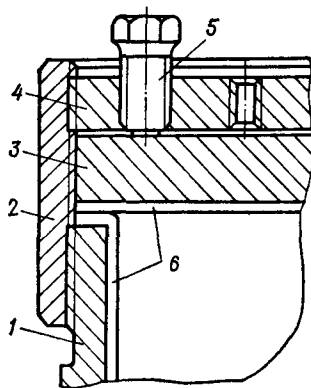


Рис. 86. Затвор с уменьшенным диаметральной габаритом для толстостенной плавающей футеровки (футерованного вкладыша): 1 — корпус футеровки (вкладыша); 2 — муфта; 3 — крышка; 4 — фланец; 5 — отжимной болт; 6 — футеровочный материал

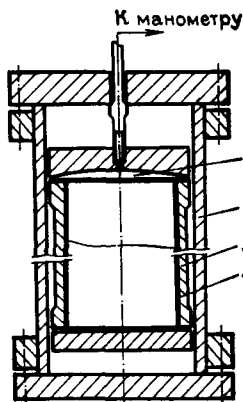


Рис. 87. Плавающая футеровка с камерой малого объема для контроля давления: 1 — камера малого объема; 2 — корпус несущего сосуда; 3 — корпус плавающей футеровки; 4 — футеровочный материал

перепада давлений величиной 5—15 МПа и более, и тонкостенные (оболочечные), несущая способность которых не превышает 1 МПа.

Преимуществом толстостенных плавающих футеровок является их высокая надежность в условиях трудноконтролируемого перепада давлений в рабочей и поддерживающей средах. Конструкция этих футеровок во многом повторяет устройство несущего сосуда, включает цилиндрический корпус с расчетной толстостенностью и затворные узлы.

Толстостенные футеровки целесообразно использовать, когда в качестве футеровочного материала выбран сравнительно дешевый и недефицитный металл, обладающий к тому же достаточно высокими прочностными показателями. Кроме высоколегированных коррозионностойких сталей для таких футеровок успешно используются некоторые сплавы титана, обладающие хорошей стойкостью в кислых средах. Такие футеровки сравнительно просты в изготовлении и удобны в эксплуатации. Однако в целом круг материалов, пригодных для таких футеровок, весьма ограничен. Не менее важно и то, что применение толстостенных футеровок приводит к большим потерям полезного рабочего объема несущего сосуда. Поэтому, хотя для толстостенных футеровок могут использоваться затворы самых различных типов, более целесообразными являются конструкции с уменьшенным диаметральной габаритами, например отжимной затвор, изображенный на рис. 86.

Благодаря относительно большому допустимому перепаду давлений для таких футеровок удается достаточно надежно соз-

давать и поддерживать перепад требуемого знака, в частности, обеспечить постоянное превышение внешнего давления над внутренним. Такая организация баланса давлений, действующих на толстостенную футеровку, получила название принципа внешней поддержки [33]. Реализация этого принципа позволяет, во-первых, отказаться от самоуплотняющихся конструкций затворов, что упрощает их устройство и эксплуатацию. Во-вторых, при этом становится малосущественным фактором релаксирующая способность, которой обладают многие футеровочные материалы. При внешней поддержке повышаются как герметичность, так и несущая способность футеровки и надежность ее работы в целом. Величина внешней поддержки составляет обычно 5—10 МПа и обеспечивается путем подбора соответствующих коэффициентов заливки внутренних объемов футеровки и несущего сосуда. Поскольку внутри и снаружи футеровки находятся среды различного состава и с различными распределениями температур, то p - V - T -зависимости для них будут различаться и могут возникнуть ситуации, когда перепад давлений в процессе выхода аппарата на режимные параметры будет менять знак. Поэтому, несмотря на внешнюю поддержку, следует обеспечивать достаточную начальную величину принудительного уплотнения затвора.

Существенным недостатком толстостенных футеровок является сложность контроля рабочего давления. Наиболее простым способом является оценка величины давления по p - V - T -зависимостям. Однако этот подход ненадежен и неточен из-за возможных погрешностей в заливке и отсутствия достоверных данных о фактических температурах внутри футеровки. Поэтому, когда требуется повышенная точность измерения давления, приходится прибегать к специальным техническим решениям, позволяющим контролировать его непосредственно в реакционной полости футеровки. Одним из возможных подходов на этом пути является создание в верхней крышке футеровки заполняемой камеры, герметично соединенной с манометрической коммуникацией проходящей через внешнюю среду и крышку несущего сосуда (рис. 87). От рабочей среды эта камера отделяется тонкой гибкой мембраной, что обеспечивает равенство давлений внутри камеры и в рабочей среде. Естественно, что мембрана должна быть выполнена из футеровочного материала. После сборки футеровки камера и манометрическая коммуникация заполняются дистиллированной водой.

Толстостенные футеровки эффективны в тех случаях, когда удается подобрать материал, стойкий в химическом отношении, прочный при рабочих температурах, не очень дефицитный и дорогой. Целесообразно пойти на значительные потери полезного рабочего объема. Удачное сочетание всех этих обстоятельств бывает не часто. В других ситуациях используют тонкостенные футеровки.

Для тонкостенных футеровок нет проблемы с контролем величины рабочего давления, поскольку она практически совпа-

дает с величиной давления внешней поддерживающей среды. Такие футеровки занимают существенно меньше полезного объема несущего сосуда. Однако для тонкостенной футеровки весьма трудную задачу представляет обеспечение баланса давлений внутри и снаружи футеровки и тем самым ее прочности и герметичности. Как уже отмечалось, различия в составах и температурах сред внутри и снаружи футеровки, а также неизбежные несоответствия расчетных коэффициентов заполнения требующимся в реальных условиях технологического процесса приводят к возникновению перепада давлений, действующего на футеровку с внутренней или наружной стороны.

Повысить деформационную способность футеровки и тем самым надежность можно, применяя гофрированные футеровки или футеровки, снабженные сильфонами-компенсаторами. Гофры на футеровки могут быть как продольные, так и поперечные и выполняться как на всей ее поверхности, так и на отдельных участках. Сильфоны-компенсаторы представляют тонкостенные цилиндрические гофрированные стаканы, герметично соединяемые с футеровкой и образующие с ней единую замкнутую плавающую оболочку. Можно использовать оба приема одновременно. Гофрированные футеровки и футеровки с сильфонами-компенсаторами успешно применяются в малогабаритном лабораторном оборудовании гидротермального синтеза, предназначенного для проведения поисковых работ.

При переходе к укрупненному лабораторному и промышленному оборудованию гофрирование как способ получения надежности футеровки менее эффективен. Здесь начинают существенную роль играть такие недостатки этого метода, как сложность изготовления гофр и снижение из-за них надежности конструкции футеровки в целом, западаивание складок гофр спонтанными кристаллами, что уменьшает сильфонное действие гофрированных участков. К тому же создание необходимого баланса давлений при рабочей температуре такой футеровки происходит за счет достаточно заметных изменений ее объема, что в свою очередь приводит к изменению технологических параметров.

Другой подход к обеспечению баланса давлений для тонкостенной футеровки основан на так называемом принципе малого внешнего объема [37]. Суть этого принципа в создании малого отношения величины свободного объема несущего сосуда к величине свободного объема плавающей футеровки.

Требуемый баланс давлений в такой конструкции достигается за счет малых упругих деформаций футеровки под действием рабочего давления. В силу малости внешнего объема эта деформация приводит к существенному изменению величины последнего (в ту или другую сторону), что вызывает необходимое изменение давления во внешнем сосуде. Таким образом, не требуется предусматривать специальных конструктивных элементов футеровки, обеспечивающих повышение ее сильфонных свойств. Вследствие большой относительной величины рабочей полости

последняя практически не изменяется при деформациях футеровки, что дает возможность поддерживать в ней требуемые рабочие параметры.

Для эффективного применения «принципа малого внешнего объема» необходимо уметь рассчитать нужную величину k — отношения свободных объемов футеровки V_f и несущего сосуда V_c . Такой расчет может быть выполнен на основе анализа упругого деформирования плавающей футеровки в условиях гидротермального синтеза. В предположении гомогенного состояния жидких сред внутри и снаружи футеровки такой анализ позволяет в линейном приближении получить следующее соотношение, устанавливающее область допустимых ошибок в заливках этих сред:

$$\left| \frac{a_1\xi + a_2\eta}{a_3\xi + a_4\eta} \right| \leq \frac{[\sigma]}{E},$$

где a_1, \dots, a_n — коэффициенты, зависящие от конфигурации футеровки, свойств ее материала и отношения объемов k ; ξ, η — ошибки в заливке футеровки и внешнего сосуда; $[\sigma]$ — допустимое эквивалентное напряжение материала футеровки при рабочей температуре; E — модуль Юнга.

Под ошибкой в заливке полости понимается отношение фактического коэффициента заливки к теоретическому, т. е. такому, который в точности обеспечит давление при рабочей температуре T_p , равное технологически требуемой величине.

Для теоретических коэффициентов заливки перепад давлений равен нулю и изменение начальных свободных объемов футеровки V_f и несущего сосуда V_c в рабочих условиях связано только с тепловыми расширениями. Формулы для вычисления коэффициентов a_1, \dots, a_4 довольно громоздки по форме, но несложны для вычисления и имеют следующий вид:

$$a_1 = (1 + 3\alpha_f)(1 + 3\alpha_c + 3k(\alpha_c - \alpha_f));$$

$$a_2 = \left(1 + \frac{\gamma E}{\omega R}\right)(1 + 3\alpha_f)(1 - 3\alpha_c + 3k(\alpha_c - \alpha_f));$$

$$a_3 = -a_1 R \left[\frac{\gamma E}{\omega R} + \frac{k}{1 + 3\alpha_c + 3k(\alpha_c - \alpha_f)} \right];$$

$$a_4 = R \left(1 + \frac{\gamma E}{\omega R}\right)[1 + 3\alpha_c + 3k(\alpha_c - \alpha_f)],$$

где $R = \frac{\Delta V_f}{V_f} \frac{E}{[\sigma]}$ — коэффициент объемной деформируемости футеровки, характеризующий максимально допустимое изменение объема футеровки ΔV_f ; γ — параметр, характеризующий толстостенность футеровки, равный отношению толщины ее стенки к внутреннему радиусу; α — тепловое расширение единицы длины материала футеровки или сосуда при его нагреве

от начальной до рабочей температуры; ω — интенсивность роста давления при увеличении коэффициента заливки; k — характеристика относительной малости внешнего объема.

Как следует из вида зависимости давления в жидкой гомогенизированной среде от степени заполнения и температуры (см. рис. 63), величина ω практически не зависит от последней и очень слабо меняется при изменении первой. Так как в рассматриваемом случае в силу тонкостенности футеровки перепады давлений весьма незначительны, то можно считать ω постоянной величиной.

Коэффициент объемной деформируемости футеровки может быть рассчитан для каждой конкретной конструкции. Чем больше R , тем больше возможное относительное изменение объема футеровки при предельно допустимом уровне напряжений в ее материале.

Для достаточно общего случая цилиндрической футеровки с плоскими крышками можно оценивать величину R по формуле

$$R = (2,5 - 2\mu) + \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \frac{(1 - \mu)(7 + \mu)}{\sqrt{(3 + \mu)^3}} \frac{\gamma_1}{\sqrt{\gamma}},$$

где μ — коэффициент Пуассона материала футеровки при рабочей температуре; γ_1 — второй геометрический параметр футеровки, характеризующий ее удлиненность и равный отношению внутреннего радиуса к высоте.

Коэффициент объемной деформируемости футеровки зависит от параметров ее толстостенности и удлиненности. Первый определяет максимально допустимые перепады давления. Целесообразные пределы изменения параметра γ для некоторых футеровочных материалов приведены ниже.

Фторопласт	5—20
Медь	75—750
Серебро	20—200
Платина	20—200
Сталь	100—1000

Независимо от вида материала футеровки для большинства конструкций аппаратов синтеза параметр γ_1 лежит в пределах 0,05—0,5. Коэффициенты объемного деформирования R гладких цилиндрических тонкостенных футеровок из различных материалов следующие:

Фторопласт	1,5—2,1
Медь	2,1—7,6
Серебро	2—5
Платина	2—5
Сталь	2,2—8,5

На рис. 88 приведены зависимости максимально допустимой относительной ошибки в заливке внешнего объема футеровки

(при условии точной заливки ее внутреннего объема) от величины отношения внутреннего и внешнего объемов для некоторых материалов. Наибольший эффект дает применение принципа малого внешнего объема в случае использования фторопласта и других термопластичных материалов. Это связано с тем, что коэффициент термического расширения таких материалов в 10—20 раз больше, чем у сталей (у фторопласта в 15 раз), и в процессе разогрева аппарата футеровка, расширяясь, резко уменьшает свободный внешний объем. Из рис. 88 видно, что для фторопластовой футеровки с внутренним объемом, превышающим внешний всего в 5—7 раз, допустимая ошибка в заливке достигает 15—30 %, что вполне достаточно для обеспечения надежной эксплуатации футеровки. При определении коэффициентов заливки внутренней и внешней полостей такой футеровки необходимо учитывать изменения объемов этих полостей при тепловых расширениях футеровки.

В случае использования металлических футеровок реализация принципа малого внешнего объема требует создания внешнего свободного объема почти на два порядка меньше, чем внутренних. Осуществить на практике такое отношение объемов трудно, а зачастую невозможно. Поэтому заливка металлических плавающих футеровок должна осуществляться гораздо более тщательно. Желательно, чтобы ошибки в заливке этих футеровок не превосходили 1—5 %.

Для обеспечения достаточной малости внешнего объема могут использоваться специальные технические решения. Целесообразно предусматривать затворные узлы плавающей тонкостенной футеровки с минимальными диаметрными габаритами. Если несущий сосуд проектируется для постоянной эксплуатации с плавающей футеровкой, хорошо предусмотреть изнутри в верхней части корпуса цилиндрическую выточку для размещения в ней силовых элементов затворного узла футеровки. При этом нижняя часть футеровки выполняется с бутылочной горловиной, чтобы наружный диаметр ее нижнего затвора не превосходил диаметра футеровки.

Хороший эффект дает использование вытеснителей различного типа, выполняемых из недефицитных марок сталей и размещаемых в полости между футеровкой и несущим сосудом та-

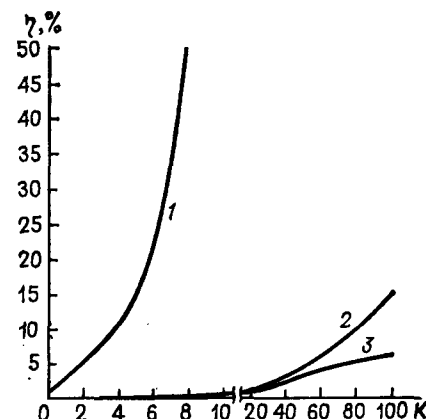


Рис. 88. Графики зависимости допустимой ошибки в заливке плавающей футеровки и несущего сосуда от различных футеровочных материалов:
1 — фторопласт-4; 2 — медь; 3 — коррозионноустойчивая сталь

ким образом, чтобы максимально уменьшить свободный объем этой полости, не уменьшая деформационную способность футеровки и ее тепловые расширения.

Бывают ситуации, когда нет необходимости в предохранении всей внутренней поверхности несущего сосуда от контакта с технологической средой, при этом достаточно изолировать часть поверхности, обычно нижнюю зону. В этом случае целесообразно использовать незамкнутую футеровку, отделяющую от рабочего раствора только опасную зону. Такая «частичная футеровка» может быть как контактного, так и плавающего типа. Последний вариант удобен при наличии периферийно расположенных внутренних нагревателей. Тогда футеровка в виде цилиндрического отбортованного стакана устанавливается внутри нагревателей и примыкает к корпусу над ними. Герметизацию открытой футеровки с корпусом осуществить трудно. Частично это удается сделать с помощью упругой торообразной отбортовки. Однако полная герметичность в этих случаях, как правило, и не требуется. Достаточно, чтобы в полость между футеровкой и несущим сосудом не попадала «тяжелая» фаза и не создавалась повышенная концентрация щелочи. Это будет достигнуто и без полной герметизации указанной полости, если перед установкой футеровки ее заполнить расчетным количеством нейтральной среды (дистиллированной воды), а контакт футеровки с корпусом сводит к минимуму массообмен между средами внутри и снаружи футеровки.

Контактные футеровки

Контактные футеровки позволяют максимально использовать полезный рабочий объем несущего сосуда. Для этих футеровок нет проблемы обеспечения баланса давлений. К основным недостаткам этих футеровок можно отнести сложность их монтажа и особенно демонтажа, дополнительные трудности с герметизацией футерованных затворов, неудобство контроля давления и некоторые другие.

Сравнительно просто решается конструирование контактных футеровок из металлов. В этих случаях может использоваться обычный несущий сосуд, в который вставляется коррозионно-защитная оболочка, плотно прилегающая к корпусу сосуда, а затворы снабжаются защитными прокладками из футеровочного материала. Удобны для футерования затворы с двухконусным обтюратором (см. гл. 9). Футеровка выполняется с конической отбортовкой, соответствующей коническому уплотнению корпуса, а на нижней и под верхней крышкой устанавливают тарельчатые футеровки.

При использовании пробковых затворов с типом уплотнения «сфера по конусу» возникают очень большие контактные напряжения. Это надо учитывать при футеровании этих затворов, так как футеровочные материалы, как правило, обладают низкой твердостью и могут продавливаться в зоне уплотнения.

Сложнее дело обстоит с созданием надежных контактных футеровок из фторопласта и других термопластических материалов. Дело в том, что эти материалы имеют коэффициент термического расширения во много раз (на порядок и более) больше, чем материал несущего сосуда. Это приводит к гофрированию футеровки, тем более что внутреннее давление, препятствующее зарождению гофр, интенсивно растет в сосудах синтеза при температуре выше 200 °С, когда гофры уже начинают зарождаться. Образовавшиеся гофры под действием внутреннего давления разрушаются, и футеровка теряет герметичность.

Эту трудность можно преодолеть, если совместить контактную футеровку с корпусом несущего сосуда по кольцевым выточкам или винтовой канавке. Тогда происходит разбиение общего избыточного (по отношению к сосуду) удлинения футеровки на небольшие удлинения отдельных участков, которые не приводят к разрушению и повреждению футеровки. Такой способ разделения температурных деформаций успешно применяется в создании укрупненных фторопластовых футеровок емкостью от нескольких до десятков литров. Естественно, что при использовании указанного приема необходимо изготавливать несущий сосуд специально для футеровки или реконструировать имеющийся. Если это нежелательно, можно использовать специальный вкладыш с канавками. Совмещение футеровки с корпусом по пазам может осуществляться различными способами. Если паз имеет вид винтовой канавки, то футеровку с наружной резьбой просто вворачивают в корпус. Такой вариант удобнее для монтажа и демонтажа, однако предъявляет повышенные требования к постоянству геометрических размеров пластмассовых (фторопластовых) труб. Эти требования зачастую не удовлетворяются, тогда целесообразнее применять кольцевые канавки и запрессовывать туда футеровку. Если глубину канавок и расстояние между ними подобрать таким образом, чтобы увеличение длины образующей внутренней поверхности корпуса из-за канавок равнялось разнице тепловых удлинений футеровки и корпуса, то, вставляя гладкую цилиндрическую фторопластовую трубу в корпус и нагревая до рабочей температуры под небольшим внутренним давлением (0,5—1 МПа), можно легко совместить корпуса футеровки и несущего сосуда по канавкам. При остывании термопластичная футеровка сохранит приобретенную форму.

Дополнительной трудностью, возникающей при создании контактных футеровок, является сильная релаксационная способность некоторых футеровочных материалов, особенно термопластов. Это приводит к падению контактных напряжений в уплотнительных узлах и может вызвать разгерметизацию сосуда в цикле. Чтобы избежать этого, необходимо использовать специальные конструктивные решения. Одна из удачных конструкций самоуплотняющегося футерованного затвора для термопластического материала приведена на рис. 89. В этой конструкции само-

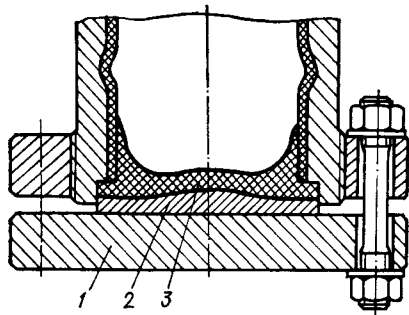


Рис. 89. Самоуплотняющийся пробковый затвор для контактных футеровок из термопластичных материалов

и охлаждения. Поэтому перед каждым циклом их необходимо перебирать и при необходимости реставрировать или менять футеровку крышки. Это не создает значительных дополнительных трудностей для верхнего затворного узла, но весьма неудобно для нижнего, который из-за этого надо вскрывать после каждого цикла. Это неудобство легко устранить в тех случаях, когда есть возможность изготавливать контактные футеровки с приварными или приклеенными днищами. Правда при этом надо обеспечить полную герметичность сварного или клееного шва, что не просто.

Общей проблемой контактных футеровок различного типа является контроль давления в рабочей полости. Одним из способов его осуществления является введение в эту полость манометрической камеры, выполненной из коррозионностойкого материала. Такой подход встречается при своем осуществлении целый ряд трудностей, связанных с подбором защитного материала для коммуникации и разделителя, а также надежностью герметизации футерованного ввода.

Особенно значительными эти трудности становятся при использовании футеровок из термопластичного материала. Для таких футеровок гораздо более эффективным средством контроля рабочего давления является создание

уплотнение достигается за счет радиальных перемещений конического выступа футеровки 3 крышки. Для обеспечения предварительного уплотнения можно использовать выпуклую вставку 2 между крышкой 1 и ее футеровкой. При вдавливании вставки в футеровку происходит поворот конического выступа и прижатие футеровки крышки к футеровке корпуса.

Следует иметь в виду, что футерованные из термопластичного материала затворы теряют контактные уплотнительные напряжения после сброса давления

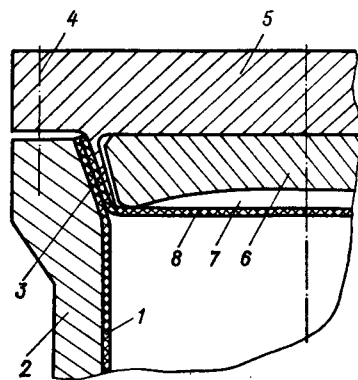


Рис. 90. Самоуплотняющийся футерованный затвор с коническим уплотнением и камерой замера давления:

1 — контактная футеровка корпуса; 2 — несущий сосуд; 3 — стенка камеры; 4 — крепежный элемент; 5 — крышка сосуда; 6 — вкладыш; 7 — камера малого объема для контроля давления; 8 — футеровка крышки

в крышке верхнего затвора заполняемой камеры, которая отделяется от технологической среды тонкостенной футеровкой крышки рис. 90. Последняя в этой ситуации совмещает функции предохранения деталей затвора от коррозии и передающей давление мембраны. Камера перед началом цикла заполняется через манометрическую коммуникацию, и при нагреве сосуда в ней создается давление, которое из-за малой жесткости футеровки крышки будет практически совпадать с давлением в рабочей полости. Давление некоррозийной среды (обычно дистиллированной воды) в камере может быть легко измерено.

Камера заполняется частично водой из расчета получения в ней при рабочей температуре давления, близкого к рабочему в рабочей полости. При этом возникает необходимость обеспечения прочности футеровки крышки, так как даже незначительная ошибка в заливке камеры приводит к существенному изменению гидротермального давления жидкой гомогенизированной среды, заполняющей эту камеру. Эта ошибка возникает из-за погрешностей в заливке камеры и из-за практической невозможности точного учета влияния различия составов и температурах жидких гомогенизированных сред в камере и в реакционной полости на гидротермальное давление в них.

Прочность футеровки крышки под воздействием на нее перепада давлений в камере и реакционной полости можно обеспечивать за счет создания достаточно малой величины объема камеры. Баланс между давлениями в камере и реакционной полости достигается за счет упругих деформаций футеровки крышки под действием перепада давлений. В силу небольшого объема камеры эта деформация приводит к существенному изменению величины последнего, что вызывает изменение давления в камере в сторону его выравнивания с давлением в реакционной полости.

Для правильной и надежной эксплуатации футерованного аппарата с такой камерой необходимо уметь определять допускаемую величину объема камеры, при которой обеспечивается баланс давлений в камере и реакционной полости за счет упругих деформаций футеровки крышки (в зависимости от возможной ошибки в заливке камеры) в условиях гидротермальной гомогенизированной среды в камере для различных футеровочных материалов.

Для этого прежде всего надо найти соотношение между величиной объема камеры V и величиной максимально возможного (в условиях упругой деформации футеровки) изменения этого объема ΔV_{\max} , при котором будет обеспечен вышеуказанный баланс давлений в случае отклонения фактического коэффициента заливки камеры F_f от теоретически необходимого F_t . При этом под теоретическим понимается такой коэффициент заливки камеры, которому соответствует гидротермальное давление гомогенизированной среды, равное давлению в реакционной полости. Характеристикой отклонения фактического коэффициента за-

ливки от теоретического является относительная ошибка в заливке камеры, определяемая соотношением

$$\delta = \frac{|F_{\phi} - F_{\tau}|}{F_{\tau}}.$$

Для того чтобы ошибка в заливке камеры могла быть компенсирована при установлении баланса давлений упругой деформацией футеровки, необходимо выполнение условия $|V - V_{\tau}| \leq \Delta V_{\max}$, где V — фактический (начальный) объем камеры; V_{τ} — теоретический объем камеры, соответствующей теоретическому коэффициенту заливки.

Так как согласно определению коэффициентов заливки камеры

$$F_{\phi} = \omega/V; \quad F_{\tau} = \omega/V_{\tau},$$

где ω — объем жидкой среды в камере, то

$$V \leq \frac{\Delta V_{\max}}{\delta}.$$

Полученное неравенство определяет допускаемую величину объема камеры в крышке затвора, при которой в условиях возможной ошибки в заливке камеры, не превышающей δ , напряженно-деформированное состояние футеровки крышки, вызванное перепадом давлений из-за этой ошибки, остается в упругой области.

Это соотношение можно использовать при конструировании затворов предложенного типа, применяя расчетные формулы, определяющие величину максимально возможного (в условиях упругой деформации футеровки) изменения объема камеры ΔV_{\max} в зависимости от геометрических размеров и механических свойств футеровки крышки.

Решение этой задачи может быть получено при допущении о том, что уплотнительная часть футеровки крышки не перемещается и не влияет на напряженно-деформированное состояние остальной ее части, а узел уплотнения является заделкой (защемлением). В предположении малых прогибов пластины имеется точное решение, а для больших прогибов, соизмеримых с толщиной пластины, — приближенное. Так как заранее не ясно, каким прогибам она соответствует, то необходимо рассматривать любые прогибы. Поэтому следует воспользоваться результатами приближенного исследования изгиба рассматриваемой пластины для больших прогибов. Известны два подхода к такому приближенному исследованию. Оба они основаны на приближенном методе Галеркина—Бубнова, но в одном варианте предполагается, что форма срединной поверхности пластины остается неизменной в процессе деформирования, а во втором принимается определенный закон изменения формы этой поверхности. Первый вариант позволяет получить достаточно простые формулы для определения прогиба и напряжений в пластине в зависимости от

интенсивности действующей нагрузки, однако полученные по этим формулам величины напряжений плохо соответствуют фактическим при больших прогибах. Второй вариант дает возможность найти более точные значения напряжений в зависимости от величины прогиба, однако не приводит к конечным аналитическим выражениям прогиба через действующую нагрузку. Зависимость между ними может быть получена на основе имеющихся в литературе таблиц.

В соответствии со сделанными предположениями можно получить следующее выражение для максимально допустимого изменения объема камеры:

$$\Delta V_{\max} = \pi r^3 f(\gamma) \sqrt{[\sigma]/E},$$

где r — радиус деформируемой части футеровки крышки; $\gamma = \sqrt{\frac{[\sigma]}{E}} \frac{r}{h}$ характеризует геометрические размеры и деформационную способность футеровки; h — толщина футеровки; f — некоторая функция.

Функция $f(\gamma)$ является универсальной, т. е. ее вид не зависит от геометрических размеров и механических свойств футеровки крышки. График функции $f(\gamma)$ приведен на рис. 91 (кривая 1), а для сравнения дан график аналогичной функции, полученной методом Галеркина—Бубнова без учета изменения формы упругой поверхности пластины (кривая 2). Из сопоставления кривых 1 и 2 видно, что неучет измерения формы поверхности пластины (футеровки) при ее деформации приводит к завышению расчетной величины максимально возможного изменения объема до 50 %. В связи с этим при конструировании рассматриваемых затворов целесообразно использовать кривую 1.

Расчетная формула для определения допускаемой величины объема камеры имеет вид

$$V \leq \frac{\pi r^3}{\sigma} \sqrt{\frac{[\sigma]}{E}} f(\gamma).$$

Для определения допускаемого объема камеры из этого соотношения значение $f(\gamma)$ для конкретных геометрических размеров и механических свойств футеровки крышки определяется по кривой 1 на рис. 92. Можно также воспользоваться приближенным аналитическим представлением функции $f(\gamma)$

$$f(\gamma) = 0,23 (1 - e^{-0,3\gamma}).$$

На рис. 92 приведены удобные для практического использования графики зависимости допускаемой (не приводящей к нарушению прочности футеровки крышки) ошибки δ от объема камеры $k = V/r^3$ для фторопластовой и металлических футеровок.

Кривые 5—7 на рис. 92 построены для футеровки из фторопласта-4 при рабочей температуре 200—260 °С, которой соответствуют следующие механические свойства: $E = 8000$ МПа, $[\sigma] =$

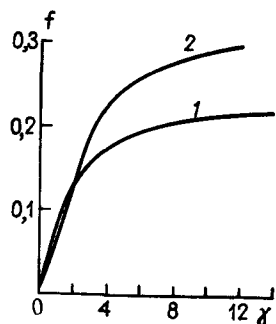


Рис. 91. Графики зависимости коэффициента f от величины параметра γ с учетом (1) и без учета (2) изменения упруго-деформированной поверхности мембраны

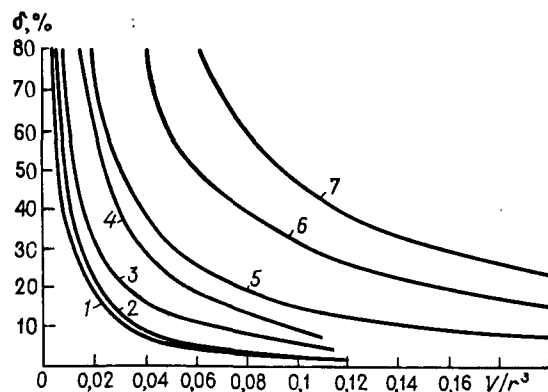


Рис. 92. Графики зависимости допустимой относительной ошибки в заливке камеры от величины ее объема для некоторых футеровочных материалов:
1 — серебро ($h/r=0,025$); 2 — медь ($h/r=0,025$); 3 — сталь 1X17H2 ($h/r=0,025$); 4 — сталь ОХ21Н6М2Т ($h/r=0,025$); 5—7 — фторопласт-4: 5 — $h/r=0,15$; 6 — 0,025; 7 — 0,01. h — толщина футеровки крышки

$=200$ МПа (это отвечает коэффициенту запаса прочности $\eta=1,5$ по пределу псевдотекучести). Кривые 5—7 построены при значениях коэффициента γ , равных 0,1; 0,2 и 0,23, что отвечает значениям относительной толщины футеровки δ/R , равной 0,15; 0,25 и 0,01.

Кривые 3 и 4 на рис. 92 построены соответственно для футеровок из коррозионностойких сталей при рабочей температуре 300—500 °С и при табличных механических свойствах материалов. Коэффициент γ при построении этих кривых принимался равным 0,2; а допустимое напряжение $[\sigma]$ определялось по пределу текучести при рабочей температуре с коэффициентом запаса $n=1,5$.

Возможная ошибка в заливке зависит от конструкции затвора и материала футеровки крышки. Изготовление последней из термопластичных материалов типа фторопласт-4, обладающих большим тепловым расширением, приводит к возможности возникновения ошибки в заливке камеры в 20—50 %. Для металлических футеровок эта ошибка лежит в пределах 10—30 %. Из графиков на рис. 92 видно, что для обеспечения прочности футеровки при рабочей температуре в случае возникновения ошибки в заливке камеры объем последней должен составлять: для термопластичных футеровок $(0,03—0,3)r^3$, для металлических $(0,01—0,1)r^3$.

В связи с тем, что основной задачей камеры является замер давления технологической среды, представляется целесообразным оценить возможное отклонение давления в камере от давления в реакционном объеме. Эта оценка может быть выполнена на основе зависимости между параметром γ , характеризующим

размеры и механические свойства футеровки крышки, и величиной $\frac{\Delta p_{пр} E}{[\sigma]^2}$, определяющей максимальный перепад давления

$\Delta p_{пр}$ (соответствующий работе футеровки крышки в упругой области), который, в свою очередь, характеризует абсолютную ошибку замера давления. Для того, чтобы получить численные значения $\Delta p_{пр}$ для различных футеровочных материалов, необходимо оценить целесообразные пределы изменения величины тонкостенности r/h футеровки крышки. Верхний предел этой величины определяется конструктивно, а нижний целесообразно определять из условия $\gamma \gg 2$, так как при меньших значениях γ футеровка крышки работает как жесткая (а не гибкая) пластина, что снижает эффективность предлагаемого затвора. Таким образом можно получить, что для термопластичных материалов типа фторопласта $r/h > 10$, а для металлических $r/h > 70$. Тогда максимальная ошибка замера давления в камере составляет: для термопластических материалов 2 МПа, а для металлических 10—30 МПа, что вполне достаточно для подавляющего большинства технологических процессов гидротермального выщаривания.

Наличие камеры в крышке верхнего затвора, в которой поддерживается давление, близкое к давлению в реакционном объеме, позволяет довольно просто и эффективно решить вопрос обеспечения самоуплотнения затвора. Для этого камера снабжается специальной полостью, расположенной вблизи уплотнительной поверхности затвора. Эффект самоуплотнения осуществляется за счет упругих деформаций стенок полости под действием рабочего давления в камере (см. рис. 90).

При использовании термопластичных футеровочных материалов необходимо предусматривать такую форму стенок камеры и уровень механических свойств их материала, которые бы обеспечивали одновременно прочность под действием рабочего давления в камере и необходимую податливость для самоуплотнения затвора. Для повышения степени уплотнения затвора целесообразно использовать малые значения угла конического уплотнения. Ниже приведены максимально допустимые перемещения уплотняющего выступа крышки затвора (см. рис. 90), полученные расчетным путем. При расчетах предполагалось, что угол уплотнения очень мал и выступ имеет клинообразную форму с соотношением максимальной и минимальной толщин клина 4:1. Такая форма уплотняющего выступа оптимальна.

Внутренний диаметр футеровки, мм	Максимально допустимое перемещение тонкого края уплотняющего выступа, мм
100	0,5—0,1
120	0,05—0,15
200	0,1—0,2
300	0,15—0,3
400	0,2—0,4

Приведенные допустимые перемещения в общем достаточны для компенсации перемещений футеровочного материала в зоне уплотнения (вследствие его ползучести, а также упругих деформаций затворной части корпуса и шпилек) даже для наиболее ползущих материалов типа фторопласта. Для оценки прочности уплотняющего выступа указанной формы под воздействием рабочего давления можно воспользоваться следующей приближенной формулой: $1,8 \frac{r}{h} \leq \frac{[\sigma]}{p}$.

Кроме рассмотренных выше футеровок плавающего и контактного типов возможен гибридный вариант. В этом случае используется плавающий стальной сосуд-вкладыш, снабженный контактной футеровкой. Такой вариант применяют, когда нет возможности создать высоконадежную плавающую тонкостенную футеровку. Конструирование таких футеровок осуществляется так же, как и контактных, а эксплуатация — как плавающих толстостенных.

Следует иметь в виду, что использование любых типов футерованных аппаратов гидротермального выращивания кристаллов связано с определенными трудностями по созданию и поддержанию технологического температурного перепада между зонами растворения и кристаллизации. Особенно это обстоятельство существенно для плавающих футеровок, вокруг которых устанавливается сложный и не всегда стационарный конвективный теплообмен внешней поддерживающей среды. Поэтому иногда бывает необходимо устанавливать дополнительные перегородки и диафрагмы в полости между плавающей футеровкой и несущим сосудом для обеспечения требуемого термоградиента.

Глава 12

ТЕПЛОТЕХНИКА АППАРАТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Теплотехнические характеристики аппарата гидротермального синтеза в значительной степени определяют его эффективность. От правильности температурного режима зависят как скорости роста кристаллов, так и их качество (примеси, трещины и т. п.). В свою очередь температурные поля в аппарате определяются устройством и размещением нагревательных элементов, внутренней технологической оснасткой, конструкцией теплоизоляции и крепления несущего сосуда. От последних факторов зависит также энергопотребление установки, а значит, в определенной степени ее экономичность и себестоимость продукции. Сказанное свидетельствует о важности учета теплотехнических характеристик аппарата гидротермального синтеза как при проектировании, так и при его эксплуатации.

Теплоизоляция и термостатирование

Теплоизоляционные элементы и конструкции, которыми оснащается несущий сосуд, имеют три функции. Во-первых, это ограничение теплоотдачи нагретого несущего сосуда во внешнюю среду до приемлемого уровня. Эта роль теплоизоляции основная, так как по самой сути процесса гидротермального синтеза энергия, необходимая непосредственно для роста кристаллов, незначительна и идет на создание и поддержание массообмена между зонами кристаллизации и растворения. Основная часть подводимой к аппарату энергии необратимо теряется на теплоотдачу в окружающую среду. Поэтому при недостаточно эффективной теплоизоляции непроизводительные потери тепла будут неоправданно большими.

Второй функцией теплоизоляции является повышение тепловой инерционности кристаллизационной установки и тем самым улучшение условий термостатирования реакционной камеры, что очень важно для обеспечения требуемого качества продукции.

В-третьих, с помощью специального устройства теплоизоляции облегчается задача создания и поддержания требуемого температурного перепада между зонами роста и растворения.

В качестве собственно теплоизоляционных материалов может использоваться достаточно широкий круг материалов, обычно применяемых в тепло- и атомной энергетике. Рабочий температурный диапазон применяемых материалов лежит в пределах 400—600 °С и зависит от наличия и типа наружного обогрева. Если наружный обогрев отсутствует, то потребность в демонтаже теплоизоляции цилиндрической части корпуса возникает сравнительно редко (через 6—8 лет) и теплоизоляцию можно выполнять в виде кирпичной кладки из теплоизоляционных кирпичей подходящих марок. Кладка непосредственно прилегает к наружной поверхности корпуса, чтобы исключить теплоотвод конвекцией воздуха в зазорах. Такое устройство теплоизоляции достаточно просто и недорого, обеспечивает высокую ее прочность, долговечность и обладает хорошим уровнем теплозащиты из-за отсутствия каких-либо монтажных теплопроводящих металлоконструкций.

Однако чаще несущие сосуды снабжаются наружными нагревательными устройствами, к которым необходимо иметь периодический доступ для ремонтно-профилактических работ. В этом случае теплоизоляция в зонах размещения нагревателя должна предусматривать удобство демонтажа. Это достигается, например, при изготовлении ее в виде стыкуемых секций, которые снимаются вручную или механическим путем. Если принята кессонная установка сосудов, то демонтаж теплоизоляции должен быть особенно упрощен из-за сложности применения подъемных механизмов в кессоне. Оптимальным является двух-трехсекционная схема с механической раздвижкой или разворотом секций. Секции могут иметь разнообразное устройство и использовать в качестве тепло-

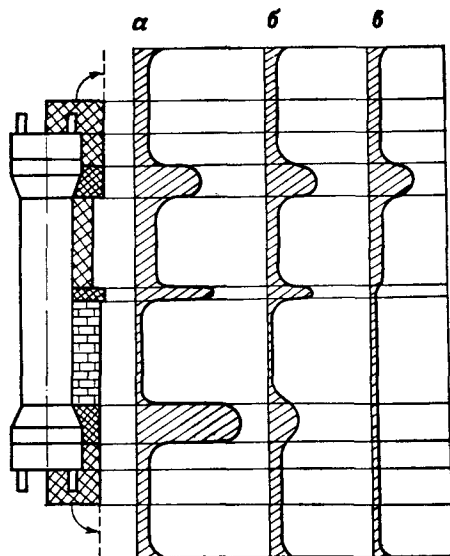


Рис. 93. Диаграммы распределения плотностей тепловых потоков по наружной поверхности теплоизоляции промышленной установки крупногабаритного аппарата синтеза:

Схемы закрепления: а — нижняя без дополнительной теплоизоляции крепежных элементов и наружного нагревателя; б — нижняя с дополнительной теплоизоляцией крепежных элементов и наружного нагревателя; в — верхняя

пределения температур в реакционной полости при гидротермальном синтезе. Однако на практике реализовать эту схему для крупногабаритных сосудов бывает нелегко, и зачастую предпочитают крепить сосуд в зоне нижнего торца корпуса. При этом необходимо особое внимание обратить на сведение к минимуму тепловых потоков по монтажным конструкциям за счет установки специальных теплоизоляционных подкладных элементов, сокращению поверхностей контакта между металлическими элементами и т. п. На рис. 93 приведены диаграммы распределения плотностей тепловых потоков с боковой поверхности промышленного аппарата емкостью 1,5 м³. Первая диаграмма относится к случаю крепления сосуда в нижней зоне без специальной теплоизоляции монтажных элементов; вторая — то же с дополнительной теплоизоляцией в зоне опоры; третья — к случаю крепления сосуда в верхней зоне.

В силу специфики затворных узлов аппарата гидротермального синтеза (съемные крышки, большое число технологических вводов) их теплоизоляцию целесообразно решать в виде съемных полых стаканообразных кожухов с теплоизоляционным заполнением и отверстиями для вводов.

изоляционных элементов минераловатные диатомитовые плиты и маты, коробка с набивкой (минеральной, базальтовой, каолиновой ватой и др.) или засыпкой (вермикулит, керамзит и т. п.).

Общим требованием к внешней теплоизоляции является обеспечение наружной ее поверхности температур, не превышающих 50—70 °С в рабочем режиме. Исходя из этого на основе стандартных теплотехнических расчетов определяются конструкция и габариты теплоизоляционных элементов.

Тепловой баланс аппарата гидротермального синтеза существенно зависит от способа его крепления и монтажа. Так, значительные потери тепла (~20 %) происходят через крепежные и монтажные элементы. С теплотехнической точки зрения предпочтительнее крепление сосуда в его верхней части — это больше соответствует структуре рас-

Для облегчения достижения осевого технологического термоперепада теплоизоляция верхней части сосуда должна иметь эффективное (приведенное) термосопротивление на 15—20 % больше, чем нижней. С целью регулирования этих термоперепадов иногда предусматривают специальные элементы в теплоизоляции с дистанционно управляемым теплоотводом через них.

Некоторые технологические процессы гидротермального выращивания предъявляют повышенные требования к термостабильности установки (максимальные колебания температуры в цикле не более 2—3 °С, а скорости термофлуктуаций не выше 0,5 °С/сут и даже меньше). Удовлетворить эти требования за счет одной теплоизоляции бывает чрезвычайно трудно, а зачастую и невозможно. Это связано с большой длительностью цикла, в течение которого происходят суточные и сезонные изменения температуры окружающей среды с неизбежным запаздыванием любых управляющих воздействий. Одним из способов преодоления этой трудности является размещение аппаратов в термостатированных камерах, в которых с помощью специальных нагревательных элементов и следящих систем поддерживается постоянная температура воздуха на уровне 100—200 °С. Этот метод сложен в реализации, требует значительных финансовых и материальных средств и может быть целесообразен только в тех случаях, когда речь идет о получении специальных дорогостоящих кристаллов с чрезвычайно высокой степенью однородности.

Естественно, что для обеспечения стабильности температурного режима наряду с совершенными теплоизоляционными и термостатирующими устройствами аппарат синтеза должен быть снабжен высококачественной системой стабилизации подаваемой в сосуд энергии и малоинерционными системами управления. Опыт эксплуатации показывает, что стабилизацию питания сосуда эффективней осуществлять непосредственно по подводимой мощности, а не по напряжению (так как в процессе длительного технологического цикла электросопротивления нагревательных элементов несколько меняются).

Хорошая теплоизоляция кроме вышеуказанных целей должна также обеспечивать по возможности более равномерное распределение температур по телу деталей несущего сосуда и между ними. В процессе цикла термоперепады между отдельными деталями и градиенты температурных полей в этих деталях могут быть весьма значительными. На рис. 81 показано характерное распределение температур в деталях крупногабаритного сосуда в рабочем цикле (сосуд имеет нижнюю нетеплоизолированную схему закрепления). Такая ситуация может приводить к возникновению термонапряжений, ощутимо меняющих картину напряженно-деформированного состояния деталей несущего сосуда. Так, численные расчеты на основе метода конечных элементов показывают, что максимальные эквивалентные напряжения могут увеличиваться за счет термополя на 5—15 % и более.

Большие термоперепады между деталями затворного узла могут повлиять на его герметичность, и их необходимо учитывать при анализе его работы. Шпильчатый затвор с двухконусным obturatorом слабо чувствителен к термовоздействиям, он надежно работает в условиях термоперепадов, показанных на рис. 82, и хорошо переносит резкие смены температурных режимов (например, при съемке или установке во время цикла затворной теплоизоляции). Пробковые затворы более чувствительны к температурам и плохо переносят перегрев.

Опыт эксплуатации аппаратов гидротермального выращивания кристаллов указывает на необходимость тщательного изучения различных вариантов теплоизоляции несущего сосуда и выбор оптимального на стадии проектирования, а также ее модернизации и совершенствования при внедрении и эксплуатации. Осуществить это на практике с помощью натурного экспериментирования, особенно для крупногабаритных промышленных установок, чрезвычайно сложно и связано со значительными трудовыми и финансовыми затратами. Например, чтобы получить экспериментальные данные (в объеме, достаточном для последующих численных расчетов) о распределении температур по поверхностям корпуса и затворных деталей на опытном сосуде емкостью 1,5 м³, потребовалось установить около 150 термодатчиков (с общей длиной коммуникационных линий 2000 м) и провести около 10 экспериментальных циклов. Естественно, что такой подход неприемлем, когда требуется получить оперативные данные о возможности влияния предполагаемой реконструкции теплотехнической оснастки сосуда на температурный режим в реакционной камере и энергопотребление аппарата. В этом случае наиболее целесообразным является создание для каждого типа промышленных аппаратов математической модели теплового баланса установки на основе использования современной вычислительной техники. Конечно, для указанных целей нет необходимости в разработке громоздких вычислительных схем, основанных на моделировании всего комплекса теплофизических процессов, происходящих в аппарате. Достаточно иметь сравнительно простую модель теплообмена с окружающей средой установки, схематично разбитой на основные теплотехнические зоны. Как правило, целесообразно разбить моделируемую установку на следующие зоны: нижний и верхний затворные узлы, нижняя, верхняя и средняя части корпуса, зоны крепления сосуда. Можно использовать и более детализированные модели, однако увеличение числа зон свыше 20—25 нецелесообразно. Математической основой таких моделей является простое соотношение теплового баланса для каждой зоны при условии ее изотермичности:

$$\rho_i c_i V_i \frac{\partial T_i}{\partial \tau} = \sum_s \frac{T_s - T_i}{R_{is}} + Q_i,$$

где ρ_i — плотность, усредненная по зоне; c_i — удельная теплоемкость, усредненная по зоне; V_i — объем элемента; R_{is} — термиче-

ское сопротивление между i -м и s -м элементами; Q_i — суммарная мощность источников тепла в элементе; i — индекс рассматриваемого элемента; s — индексы всех соседних элементов; T — температура; τ — время.

При этом предполагается, что термические сопротивления учитывают все типы теплопередачи, существенные при гидротермальном синтезе (теплопроводимость, конвекция, теплоотдача).

Идентификация такой модели (определение всех термосопротивлений) осуществляется по результатам термомеasurements в каком-нибудь технологическом и опытном цикле. Чем обширнее объем экспериментальных данных, тем достовернее могут быть определены термосопротивления. При недостаточном объеме данных идентификация модели осуществляется с помощью дополнительного анализа теплообмена в различных зонах установки, с использованием при необходимости некоторых допущений (так, в первом приближении можно считать одинаковыми коэффициенты теплоотдачи с внутренней поверхности корпуса на различных его участках и т. п.).

На рис. 94 приведен один из возможных вариантов зональной разбивки для моделирования теплосбаланса промышленной установки. Там же показаны результаты численного расчета зональных температур для случая изменения условий теплообмена установки с окружающей средой (улучшение теплоизоляции нижней затворной части и реконструкция нижнего обогрева). Температуры элементов (в °C), соответствующие исходному состоянию установки, по которому идентифицировалась модель, показаны на рисунке внутри соответствующих элементов. Расчетные температуры элементов для измененной установки приведены выносными линиями, под этими линиями указаны экспериментальные температуры (в °C). Расчетные и экспериментальные данные соответствуют одинаковым условиям обогрева установки. В этой модели внешняя теплоизоляция не моделировалась, а учитывалась только с помощью соответствующих коэффициентов теплопередачи (термосопротивлений). Из рис. 94 видно, что даже такая упрощенная модель дает удовлетворительную точность расчетов и позволяет оценивать возможные последствия реконструкции промышленной установки синтеза без предварительного натурного экспериментирования. Стремиться к точности расчетных моделей, превышающих 5 °C (для абсолютных значений), нецелесообразно из-за очень больших трудностей с экспериментальным определением температур крупногабаритных установок с ошибками меньше, чем 2—3 °C. К тому же эти модели дают усредненные по элементам температуры.

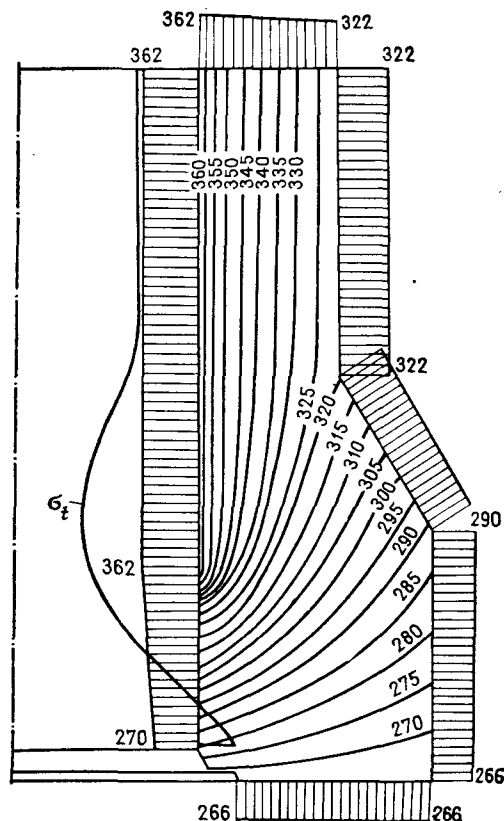
Если же необходимо (для прочностных расчетов) знать распределение температур по объему отдельных деталей несущего сосуда, то здесь необходимо применение численных методов для решения задачи теплопроводности и упругого термомодеформирования этих деталей. Такие задачи могут быть успешно решены на базе хорошо разработанного метода конечных элементов (можно

289	280	280	286
300			300
311	320		
315			
328	350	360	339
330			335
332	345		
330			
333	335		
340			
346	370		358
345		380	355
347	370		
345			
320	310		
310			
220			239
230	200	220	250

Рис. 94. Модель для расчета теплового баланса аппарата синтеза

Рис. 95. Распределение температур в корпусе промышленного несущего сосуда и эпюра кольцевых термонапряжений (σ_t) на его внутренней поверхности:

Цифры — температуры, °C



использовать и другие вычислительные методы). Достоверность этих численных результатов в основном будет определяться правильностью и точностью задания граничных условий (температуры, нормальные теплотокки, коэффициенты теплоотдачи), которые могут быть получены только экспериментальным путем. Точность экспериментального определения температур, как правило, не превышает 5 °C. На рис. 95 показана картина температурного поля во фланцевой части корпуса промышленного сосуда. Там же приведена эпюра кольцевых термонапряжений на внутренней поверхности (данные получены методом конечных элементов в предположении осесимметричности задачи).

Обогрев аппарата

Рабочие параметры технологического процесса гидротермального выращивания кристаллов создаются и поддерживаются за счет подводимой к сосуду тепловой энергии. Поэтому от правильно выбранной схемы обогрева сосуда во многом зависят как производительность установки, так и ее эффективность. Как отмечалось

выше, существует несколько вариантов обогрева несущего сосуда кристаллизационного аппарата: наружный, внутренний и смешанный. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Наружное размещение нагревателей обеспечивает максимальное использование полезного рабочего объема. Такой вид обогрева не накладывает каких-либо жестких ограничений на тип и конструкцию нагревательных устройств. К недостаткам наружного обогрева следует отнести большие по сравнению с внутренним обогревом тепловые потери, усложненность устройства теплоизоляции корпуса сосуда и некоторые трудности с обеспечением больших осевых термоградиентов в реакционной полости.

Внутренний способ обогрева удобнее с точки зрения создания и управления термоперепадом. При таком обогреве сравнительно просто и качественно может быть решена теплоизоляция корпуса.

Следует также учитывать, что при внутреннем обогреве термонапряжения в корпусе частично компенсируют напряжения от рабочего давления, а при наружном — добавляются к ним, так что допустимое рабочее давление для одного и того же несущего сосуда будет выше при внутреннем обогреве, чем при наружном. Величина различия в уровнях этих давлений зависит от толстостенности корпуса несущего сосуда и удельной мощности вводимой через единицу длины стенки корпуса. Так, при толстостенности 2 и удельной вводимой мощности 15—20 кВт/м снижение допустимого давления при переходе с внутреннего на наружный обогрев составляет 25—30 %, т. е. весьма значительную величину.

В отечественной практике крупногабаритные промышленные аппараты гидротермального синтеза, как правило, оснащаются внутренним обогревом, хотя в ряде случаев применяется и наружный. Для лабораторных и малогабаритных аппаратов чаще используется наружный обогрев.

Рассмотренные способы обогрева относятся к основному обогреву аппарата, который обеспечивает необходимый температурный режим в течении всего технологического цикла. Обычно аппараты гидротермального синтеза, особенно промышленные крупногабаритные, снабжаются также дополнительным обогревом. Если основной обогрев осуществляется преимущественно в нижней части несущего сосуда, чтобы обеспечить требуемый технологический перепад, то дополнительные нагревательные устройства размещаются в верхней половине аппарата. Основной их функцией является создание при необходимости «обратного» термоперепада между зонами реакционной камеры. Кроме того, дополнительный нагрев используется для ускорения разогрева несущего сосуда в начальной стадии технологического цикла. Поскольку в отличие от основного обогрева дополнительный функционирует только на отдельных непродолжительных этапах цикла, целесообразно во всех случаях выполнять его по наружной схеме, чтобы не занимать рабочий объем неработающим оборудованием.

Бывают технологические ситуации, когда требуется максимально интенсивный разогрев технологической среды, а длитель-

ность рабочей части цикла соизмерима с временем разогрева. В этом случае целесообразно использовать внутренний обогрев как в нижней, так и в верхней части реакционной камеры аппарата.

Рассмотренные схемы обогрева несущего сосуда аппарата гидротермального синтеза кристаллов не являются чем-то раз и навсегда заданным для данного аппарата. В процессе эксплуатации тип обогрева может перестраиваться в соответствии с производственной целесообразностью. При этом эффективную помощь в анализе и выборе оптимального варианта реконструкции обогрева сосуда может оказать теплотехническое моделирование. Схема обогрева учитывается в этих моделях введением в соответствующие элементарные зоны соответствующих мощностей объемного тепловыделения.

При реализации любой схемы наружного обогрева следует особое внимание уделить хорошей теплоизоляции нагревательных устройств и в первую очередь исключить или свести к минимуму конвективный воздухообмен в полости между наружной поверхностью корпуса и внутренней поверхностью теплоизоляции, в которой размещаются наружные электронагреватели.

Кроме открытых нагревателей для наружного обогрева могут использоваться разнообразные типы закрытых, в частности трубчатые или другого профиля, теплоэнергонагреватели (ТЭН) различных марок. Использование серийно выпускаемых ТЭН дает возможность сравнительно просто решить задачу организации наружной теплоизоляции и устранения воздушной конвекции в зоне обогрева. Секции ТЭНов устанавливаются в непосредственном контакте с наружной поверхностью корпуса в окружном или осевом направлениях, свободное пространство между ними легко заполняется любым подходящим теплоизоляционным материалом.

Осуществление внутреннего обогрева технологически более сложное дело, чем наружного, поскольку внутренние нагреватели должны работать в условиях воздействий высоких температур и давлений. К тому же рабочие растворы гидротермального синтеза всегда электролиты. Последнее обстоятельство делает практически неприемлемым контакт токопроводящей части нагревателя с технологической средой. Наиболее удобным и технологичным решением является установка нагревателей внутрь защитных цилиндрических карманов, способных выдерживать рабочее давление и герметично присоединяемых к нижней крышке. В качестве собственно нагревательных элементов используют обычно трубчатые ТЭНы.

Защитный карман может быть общим для всех ТЭНов, а может использоваться секционная схема, когда имеется несколько групп ТЭНов, каждая в своем защитном кармане. В первом случае нагревательный узел располагается по оси сосуда, во втором — секции нагревателя располагаются осесимметрично. Преимуществом первой схемы является минимальное количество технологических вводов через нижнюю крышку, что повышает надеж-

ность ее герметичности. В этом случае минимальны потери полезного объема. Вторая схема позволяет более равномерно прогревать зону растворения, а также дает возможность водоизменять в определенных пределах картину температурного поля в реакционной полости сосуда. Число секций внутреннего нагревателя может быть различным, но обычно нецелесообразно делать их более 9—12.

Защитный карман нагревателя обычно изготавливается из труб высокого давления. Для этой цели используются горячекатаные и холоднодеформируемые трубы различных марок стали.

Герметизация защитных карманов нагревателей может осуществляться с помощью уплотнения сферы по конусу. Расчет усилий осевой вытяжки кармана нагревателя осуществляется, исходя из прочностных свойств материала трубы и условия обеспечения необходимых контактных давлений и уплотнений (не менее $50 \cdot 10^5$, $6 \cdot 10^5$ Н·м на 1 см длины уплотнительного контактного пояса). Возможны и другие конструктивные решения герметизации внутренних нагревателей. Вытяжкой создается предварительное уплотнение затворного узла нагревателя. При появлении рабочего давления в сосуде контактные давления увеличиваются (примерно в 1,5—2,5 раза) за счет некомпенсируемой площади, находящейся под внутренним давлением, и обеспечивают надежную герметизацию затворного узла нагревателя.

Для повышения эффективности теплоотдачи ТЭНов зазоры между ТЭНами и защитным карманом можно заливать каким-нибудь металлом, например алюминием или чугуном.

При центрально-осевой односекционной схеме внутреннего нагревателя корзины с шихтой располагаются в кольцевом зазоре между карманами нагревателя и корпусом сосуда. При использовании многосекционного внутреннего нагревателя конструкция корзин может быть более сложной, чтобы обеспечить максимальное использование полезного объема нижней части реакционного объема. Для некоторых технологических процессов гидротермального синтеза бывает важным осуществление вывода сосуда из цикла по специальному режиму. Если при этом требуется ограничить скорость охлаждения или охлаждать медленно по специальной программе, то это может быть легко осуществлено с помощью нагревателей. Сложнее обстоит дело, когда требуется получить ускоренное охлаждение. В этом случае необходимо принудительное охлаждение аппарата. Самый простой способ охлаждения состоит в обдуве аппарата воздухом (например, вентиляторами). Но из-за значительной теплоизоляции аппарата и большой его теплоемкости такой способ малоэффективен.

Более интенсивное охлаждение аппарата и с меньшими затратами можно обеспечить, если осуществлять обдув (охлаждение) не всего аппарата, а собственно несущего сосуда. Для этого на наружной поверхности несущего сосуда совместно с нагревательными устройствами размещается коллектор воздушного охлаждения. Такой коллектор может быть выполнен в виде системы гер-

метично соединенных труб, расположенных в непосредственной близости от корпуса и подключаемой при необходимости к системе продувки (на базе вентиляционных устройств или общецеховой компрессорной системы). Сравнительно просто и удобно устанавливать коллектор охлаждения при наружном обогреве, выполненном на базе трубчатых ТЭНов. В этом случае трубки коллектора чередуются с трубками ТЭН, образуя осесимметричные, равномерно заполняющие всю поверхность и непосредственно прилегающие к корпусу сосуда системы охлаждения и обогрева. Воздушные зазоры заполняются теплоизоляцией. Возможны и другие варианты организации охлаждения аппарата (например, с использованием в качестве теплоносителя не воздуха, а специальных растворов или расплавов и т. д.).

Следует иметь в виду, что наличие системы охлаждения (особенно непосредственно на несущем сосуде) кроме интенсификации охлаждения аппарата может быть полезным для корректировки термоперепада между зонами роста и растворения. Для этого она должна быть выполнена в виде отдельно управляемых частей, соответствующих верхней и нижней зонам сосуда. Как правило, достаточно иметь систему охлаждения на верхней части корпуса сосуда совместно с обогревом этой зоны.

Регулирование внутреннего тепломассообмена

Производительность аппаратов гидротермального синтеза и качество получаемой продукции определяют такие важные технологические характеристики установки, как интенсивность тепломассообмена между зонами растворения шихты и роста кристаллов, характер температурного режима в этих зонах. В свою очередь эти характеристики аппарата связаны с конструктивными особенностями несущего сосуда, его теплоизоляцией, а также устройством и размещением внутренней технологической оснастки. Первые факторы влияют непосредственно на температурный режим в реакционной полости аппарата. Требования к характеру температурного режима аппарата зависят от типа технологического процесса. В общем случае желательно иметь по возможности более равномерное распределение температур в каждой из зон. В идеале температурное поле реакционной камеры должно было бы иметь вид двух изометрических областей с температурами растворения и роста. Практически это неосуществимо, так как для процесса гидротермального выращивания кроме обеспечения необходимых температур (и давления) в зонах необходим определенный массообмен между ними. Этот массообмен приводит к «размазыванию» изотермической картины. К тому же теплоотдача аппарата приводит к термоградиентам в различных направлениях. Реальное температурное поле в сосуде носит сложный характер и меняется как по высоте, так и по радиусу, оно нестационарно. Эта нестационарность связана как с внутренней гидродинамикой процесса (турбулентность), так и с колебаниями условий теплообмена (изменение температуры окружающего воз-

духа, колебания подаваемой мощности). Как внутренние, так и внешние флуктуации неизбежны, однако при обычно используемых скоростях роста кристаллов (а значит, и интенсивности тепломассообмена), хорошей теплоизоляции и надежной стабилизации электропитания эти отклонения от стационарности незначительны и лежат в пределах $2-5^{\circ}\text{C}$ (в отдельных ситуациях они могут достигать $10-12^{\circ}\text{C}$). Вышесказанное относится к случаю, когда технологический режим номинально стационарен. Такой подход наиболее распространен в отечественной промышленности гидротермального выращивания. За рубежом имеют распространение технологии, основанные на принудительном изменении температурного режима в процессе цикла по специальной программе.

Пространственная неравномерность температурного поля связана с внутренним и внешним факторами. К первому следует отнести конвективный тепломассообмен, а вторым являются различия в уровне теплоотдачи различных зон несущего сосуда и специальный характер обогрева. На рис. 96 показана характерная картина неравномерности температурного поля в зоне роста (в одном осевом сечении) промышленного аппарата. Приведенные на рис. 96 численные значения являются отклонениями температур в соответствующих точках от температуры в контрольной точке (помечена звездочкой).

Таким образом, перед проектировщиками и эксплуатационниками аппаратуры гидротермального синтеза стоит задача сведения к минимуму нестационарности и неравномерности температурного поля в зонах реакционной камеры аппарата (особенно в зоне роста). Это может быть достигнуто путем тщательной и осесимметричной теплоизоляции, равномерным обогревом, технологически совершенными системами стабилизации и управления. Иногда целесообразно термостатирование аппарата.

Важную роль в достижении этой цели играют организация и технический уровень термоизмерений. Выбор типа термодатчика и способа его ввода в реакционную камеру определяется задачей термоизмерения. Если таковой является изучение температурного режима сосуда со всеми его особенностями, то организовать такое термоизмерение весьма непросто, а зачастую и невозможно. Трудности, возникающие по пути решения этой задачи, связаны с высокими рабочими параметрами процесса, агрессивностью рабочих растворов, большим разбросом периодичности флуктуаций различного происхождения и т. п. По-видимому, одним из наиболее приемлемых подходов в этом случае является использование специальных термозондов на базе термопар малого диаметра, размещаемых в защитных чехлах. В качестве этих чехлов можно использовать трубки высокого давления, герметично вводимые в реакционную полость. Рабочий спай температуры следует приближать к контакту с технологической средой и обеспечивать малую инерционность датчика. В принципе можно использовать специальные термопары в защитных тонкостенных чехлах из аустенитной стали, заполненных электроизоляционным материалом.

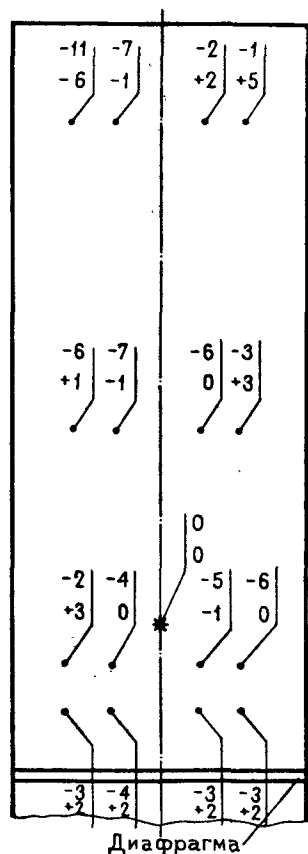


Рис. 96. Температурное поле в реакционной полости аппарата синтеза.
Цифры — температуры, °C

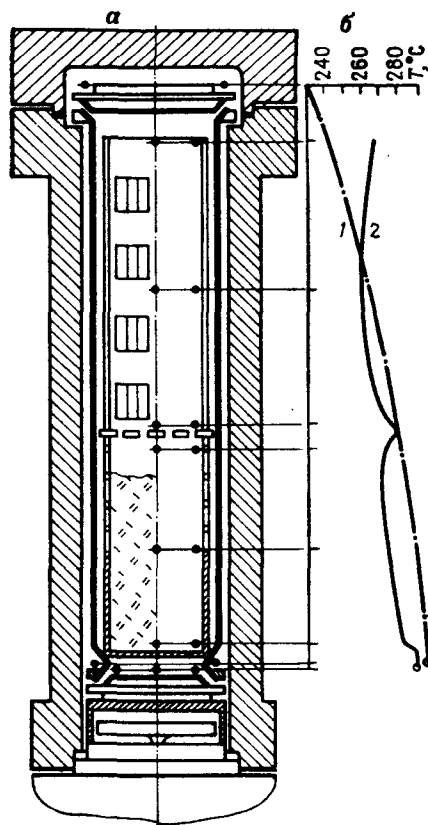


Рис. 97. Эпюры температурного поля в аппарате с плавающей фторопластовой футеровкой:

а — автоклав с плавающей фторопластовой футеровкой; б — эпюры температурного поля: 1 — между стенками футеровки и корпуса; 2 — по оси реакционной камеры. Точками обозначены спиральные термофиксаторы

Однако во многих важных технологических средах эти чехлы не обладают достаточной стойкостью.

Существуют методики исследований температурного поля в реакционной камере аппарата, основанные на специфическом характере протекания многих технологических процессов гидротермального выращивания. Эта специфика состоит в том, что во всех точках камеры температура возрастает в начальной стадии до своего максимального уровня, соответствующего основной (стационарной) стадии процесса (не учитывая случайных флуктуаций). Поэтому, чтобы изучать температурное поле этой главной

части процесса синтеза, достаточно знать распределение максимальных температур. Этой цели служат так называемые термофиксаторы, основанные на различном принципе действия, функция которых заключается в фиксации максимальной температуры нагрева. Размещая эти датчики в различных точках реакционной камеры и анализируя по их состоянию после цикла распределение максимальных температур, можно получить достаточно полное представление о картине температурного поля внутри аппарата в цикле. Основным преимуществом такого подхода является возможность обойтись без каких-либо вводов, а недостатком — невозможность изучить динамические эффекты. Особенно полезным этот метод является при изучении температурного поля аппаратов синтеза с различными плавающими футеровками, когда вопрос вводов становится трудно-, а зачастую и неразрешимым. В качестве таких термофиксаторов можно использовать например, провололочные спирали или холоднодеформированные кольца, меняющие свою конфигурацию в зависимости от температуры нагрева и сохраняющие ее после охлаждения [11]. На рис. 97 приведена картина температурного поля в аппарате с плавающей фторопластовой футеровкой емкостью 100 л, полученная с помощью стальных спиральных термофиксаторов.

Несколько проще обстоит дело с рабочими термоизмерениями в цикле, показания которых являются одними из главных входных данных для системы управления аппаратом. Дело в том, что для каждого вида технологического процесса и типа аппарата можно эмпирическим путем установить диапазон показаний термодатчиков, размещаемых в определенных фиксированных местах, который бы обеспечивал требуемые технологические условия в реакционной камере. При этом для правильного введения процесса не требуется точное значение фактических температур во многих точках рабочей камеры. Достаточно контролировать показания нескольких постоянных термодатчиков и вести процесс на основе экспериментально установленных требований к этим температурам. Естественно, что чем ближе термодатчики к реакционной камере, а их показания — к фактическим температурам технологической среды, тем однозначнее и стабильнее зависимость между их показаниями и уровнем тепломассообмена в аппарате.

Для малогабаритных лабораторных сосудов с очень небольшим внутренним диаметром (30—50 мм) контроль температурного режима ведут по показаниям термодатчиков, устанавливаемых на поверхности или специальных каналах корпуса несущего сосуда.

В более крупных аппаратах и особенно в промышленных установках используют для термоизмерений в цикле стандартные термодатчики (термодатчики типа ХА, ХК и др., термометры сопротивления и т. п.), устанавливаемые в толстостенные трубные карманы. Герметизация карманов осуществляется аналогично описанному выше способу уплотнения внутренних нагревателей. Тепловая инерционность этих карманов позволяет не вводить в систему управления высокочастотные флуктуации, связанные с турбулентно-

стью движения рабочей среды, и некоторые другие, что улучшает термостабильность аппарата.

Следует иметь в виду, что большая инерционность описанного способа термонизмерения и его невысокая точность не являются существенными недостатками только в случае хорошей стабилизации энергопитания и, что очень важно, высокой степени постоянства условий внешнего и внутреннего теплообмена аппарата. При нарушении последнего требования достижение заданного уровня температур по показаниям этих термонизмерительных устройств могут не соответствовать требуемому уровню тепломассообмена в реакционной камере. В этой связи особое внимание надо обращать на качественное выполнение внешних термонизмерительных коммуникаций (учет влияния температуры в цехе, экранирование и т. п.). Следует также учитывать старение первичных термодатчиков (термопары, термометры сопротивлений).

Значительную роль в организации тепломассообмена в аппарате играет разделительная диафрагма (перегородка) между зонами роста и растворения. Главными функциями диафрагмы являются фиксирование массообмена на определенном уровне и поддержание термоперепада между зонами. На практике требуемый уровень открытости диафрагмы подбирается эмпирическим путем в процессе отработки опытно-промышленной или промышленной технологии. Естественно, что для каждого вида технологического процесса и типа аппарата зависимость между температурным режимом и степенью открытости диафрагмы будет иметь свой вид.

Диафрагма может иметь довольно разнообразное конструктивное исполнение. В общем случае это металлическая перегородка, имеющая специальные пропускные отверстия. Эти отверстия могут быть расположены равномерно по всей поверхности диска либо в специально отведенных для этого участках. Отверстия могут снабжаться специальными патрубками различной длины, воронками различной конфигурации и т. п. Пропускным отверстием может служить также кольцевой зазор между корпусами диафрагмы и несущего сосуда, имеющий расчетную площадь. Диафрагма может устанавливаться и без такого зазора. Крепление диафрагмы тоже разнообразно. Она может устанавливаться на корзине с шихтой или на внутреннем нагревателе, крепиться к корпусу несущего сосуда или подвешиваться к контейнерам с затравками.

Выбор того или иного конструктивного варианта диафрагмы и способа ее крепления зависит от специфики технологического процесса. На практике это осуществляется эмпирическим путем на основе анализа результатов циклов с различными диафрагмами.

Общими требованиями к диафрагме являются простота и удобство конструкции, постоянства пропускного сечения в цикле, возможность изменения этого сечения в следующем цикле (при необходимости) без существенной ее реконструкции.

Для некоторых технологических процессов целесообразно изменить пропускную способность диафрагмы в процессе цикла. Это позволит в отдельных случаях осуществлять тонкую регулировку температурного перепада между зонами, не меняя условий теплообмена аппарата с внешней средой (и тем самым сохраняя в целом без изменения температурный режим в реакционной камере). Высокие параметры процесса, кристаллизующаяся среда, необходимость точной и надежной регулировки делают эту задачу чрезвычайно трудной. Особенно значительные затруднения возникают при решении вопроса передачи механического движения внутрь реакционной полости. Заращение передающих узлов спонтанными кристаллами может приводить к изменению силовых характеристик системы передачи перемещения диафрагмы и ограничить величину этого перемещения до уровня существенно меньшего, чем номинальный. Тем не менее имеются отдельные конструкции таких диафрагм, основанные на различных принципах перемещения их подвижной части (вращение, осевое перемещение, волнообразные качания и т. д.). Во всех таких устройствах изменение степени открытости диафрагмы достигается за счет изменения положения в пространстве всей диафрагмы или отдельных ее частей под воздействием внешнего управляющего органа. Управление такой диафрагмой может быть как ручным, так и автоматическим. В любом случае необходимо контролировать положение диафрагмы или ее подвижных частей.

В целом все известные в настоящее время конструкции диафрагм с дистанционно изменяемой пропускной способностью довольно громоздки, сложны и не получили достаточно широкого распространения. Хотя вполне вероятно, что со временем будут разработаны простые и надежные конструкции таких диафрагм. Тогда пропускная способность диафрагмы станет вторым основным (после подаваемых на нагреватели сосуда мощностей) управляемым регулятором тепломассообмена при гидротермальном выращивании кристаллов. В принципе это позволит значительно приблизиться к практически недостижимой в настоящее время схеме управления, при которой будет возможно независимо (в определенных пределах) регулировать в процессе цикла температурный режим в зонах и термоперепад между ними. Это, конечно же, расширит технологические возможности оборудования, повысит его производительность и качество получаемой продукции.

Глава 13

ЭКСПЛУАТАЦИЯ АППАРАТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Правильная эксплуатация установок гидротермального синтеза минералов призвана обеспечить длительную и надежную работу основного технологического оборудования, высокую степень без опасности для обслуживающего персонала, с одной стороны, и высокую производительность аппарата и качество продукции —

с другой. Учитывая ранее изложенные общие требования к оборудованию гидротермального синтеза (см. гл. 8), особое внимание при его эксплуатации следует обратить на надежную герметизацию затворных узлов и технологических вводов, контроль параметров процесса, контроль и обследование состояния несущего сосуда. Эксплуатация системы управления так же, как и ее структура, в настоящей книге не затрагиваются.

Герметизация затворных узлов и технологических вводов

Сборка и герметизация затворов несущего сосуда осуществляется на последнем этапе подготовки аппарата к работе после заполнения его рабочим раствором и установки внутренней технологической оснастки.

Порядок сборки затворных узлов несущего сосуда зависит от вида его конструктивного устройства. Если сосуд имеет шпилечный затвор с плоской крышкой и обтюраторным уплотнением (см. рис. 68), то обычно предварительно на крышку устанавливают обтюратор, который фиксируется в нужном положении специальным прижимным кольцом. Затем крышка в сборе с обтюратором устанавливается на фланец корпуса и проводится затяжка шпилек. При этом особое внимание необходимо обращать на соблюдение требований к точности установки затворных деталей. Мягкие уплотнительные прокладки между обтюратором и ответными деталями необходимо крепить к обтюратору или ответным деталям так, чтобы исключить возможность их сдвига при сборке массивных деталей затвора (масса крышек больших сосудов синтеза достигает 5—10 т).

Сборка пробкового затвора (см. рис. 68) начинается с опускания в горловину сосуда пробки и фиксации ее в крайнем нижнем положении. Затем на сферическую часть пробки устанавливается треугольный обтюратор, а в выточку корпуса — разрезные сухари. Сухари фиксируются, и пробка вытягивается вверх с помощью намертвого фланца и отжимных болтов. Для более равномерного распределения контактных усилий устанавливается промежуточное металлическое кольцо между обтюратором и сухарями. Опыт эксплуатации таких затворов показал, что лучшая герметизация достигается в случаях, когда контакт между обтюратором (точнее, промежуточным кольцом) и сухарями осуществляется не по горизонтальной плоскости, а по конической поверхности (с углом 5° и вершиной на оси сосуда ниже зоны контакта). В этом случае после установки сухарей они подтягиваются к стенке корпуса вытяжными болтами расчетным усилием и создают начальное контактное давление между обтюратором и корпусом. При вытягивании пробки за счет упругого поворота обтюратора это контактное давление увеличивается и создается необходимое контактное давление в уплотнении «сфера-конус» между пробкой и обтюратором.

Показателем качества предварительного уплотнения затворов является наличие и вид уплотнительного пояска в зоне действия

контактных давлений. При сборке и затяжке затворов промышленных большеобъемных сосудов целесообразно постоянно или периодически производить контрольную сборку и затяжку неполным усилием с последующим контролем уплотнительных поясков. Эти пояски должны быть четко видны при визуальном осмотре, иметь одинаковую ширину по всей длине, обязательно быть замкнутыми. О недостаточно хорошем качестве уплотнения свидетельствуют наличие ряда параллельных уплотнительных поясков, пересекающие их риски и неравномерность. В этих случаях производится подгонка деталей узла (шлифовка уплотнительных поверхностей, тонкая корректировка угловых размеров обтюратора).

Беспрокладочные затворы приходится подшлифовывать после каждого цикла с целью удаления оставшихся уплотнительных поясков. Это осуществляется специальными притирами. Использование мягких металлических прокладок позволяет исключить эту операцию, что сокращает время подготовки сосуда к циклу. Однако наличие таких прокладок не всегда допустимо по коррозионным соображениям. Поэтому нижние затворные узлы, которые вскрываются очень редко (обычно через несколько десятков циклов), целесообразно закрывать без прокладок, чтобы не лимитировать технологические возможности аппарата и обеспечить длительную герметичность. Верхние затворы вскрываются после каждого цикла, и использование в них прокладок эффективно. В качестве материала прокладок используются различные металлы, преимущественно медь, алюминий, мягкие стали.

Усилия затяжки крепежных элементов затворных узлов определяются расчетами на прочность и герметичность (см. гл. 10). Для несущих сосудов с внутренним диаметром свыше 100—200 мм требуемые усилия превышают возможности ручной затяжки, и для закрытия сосудов используются различные приспособления.

Традиционный способ механической затяжки крепежных гаек основан на использовании гаечных ключей с гидравлическим, пневматическим или электрическим приводом. Основным недостатком такого способа являются большие (до 90 %) потери усилия на преодоление трения в резьбе. Практически невозможно таким приемом осуществить одновременную затяжку более одной-двух гаек. Большое контактное трение создает повышенную возможность «закусывания» резьбы и ненужные дополнительные напряжения в резьбовых элементах.

Эффективным методом затяжки резьбовых соединений является осевая вытяжка шпилек. Этот метод получает все более широкое распространение для средне- и крупногабаритных несущих сосудов установок гидротермального синтеза. В качестве технической основы этого метода обычно применяют гидравлические домкраты различной конструкции. Это позволяет максимально механизировать процесс затяжки затворного узла и легко контролировать вытяжное усилие по давлению в гидросистеме.

При осевой вытяжке шпилек может одновременно затягиваться, в принципе любое число соединений. Естественно, что

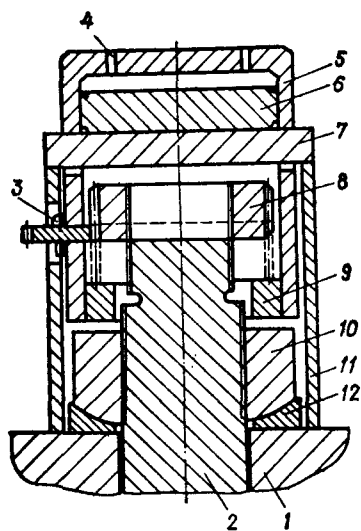


Рис. 98. Устройство для осевой вытяжки крепежных шпилек несущего сосуда:

1 — крышка; 2 — шпилька; 3 — поворотная втулка; 4 — отверстие для подачи масла; 5 — цилиндр гидроузла; 6 — поршень гидроузла; 7 — опорная траверса; 8 — соединительная гайка; 9 — опорная муфта; 10 — крепежная гайка; 11 — упорный стакан; 12 — шайба

дает очень большие трудности с использованием схемы одноэтапной затяжки всех шпилек для аппаратуры синтеза и требует разработки специальных конструкций вытяжных устройств.

Один из вариантов такого устройства, хорошо зарекомендовавшего себя в производственной практике, показан на рис. 98. Основной отличительной особенностью этой конструкции от обычно применяемых болтонатяжных домкратов является вынос гидравлического узла вверх над резьбовым соединением. Это позволяет использовать для передачи усилия сплошной поршень (в обычных устройствах такого рода поршень выполняется в виде кольца вокруг шпильки) и тем самым уменьшить его диаметр и диаметральный габарит всего домкрата в целом, сохранив требуемые усилия вытяжки. Принцип действия устройства довольно прост. После установки домкрата на затягиваемую шпильку (см. рис. 98) гайка, соединенная шестеренчатой передачей с втулкой 3, наворачивается с помощью последней на резьбовой хвостовик шпильки 2 до опорного выступа (или опорной муфты) 9 гидравлического цилиндра 5. При подаче давления масла в гидравлический цилиндр поршень 6, отжимаясь, с помощью траверсы 7 от упорного стакана 11 вытягивает гидравлический цилиндр, а вместе с ним и шпильку относительно крышки 1 на нужную вели-

чину. Фиксация вытянутой шпильки осуществляется крепежной гайкой 10, заворачиваемой до упора с шайбой 12, с помощью ручного ключа или механическим способом через специальные окна в опорном стакане.

Уменьшенные габариты описанного болтонатяжного устройства позволяют эффективно использовать его для одновременной затяжки шпильчатых затворов с практически любым расположением шпилек. Для этого комплекс домкратов, соответствующий числу шпилек, подвешивается на кольцевой траверсе. Гидравлические камеры домкратов последовательно соединяются между собой и подключаются к насосной станции.

Вся система опускается подъемным механизмом на собранную крышку сосуда, навинчиваются соединительные гайки, и производится затяжка, усилие которой контролируется по манометру насосной станции.

Усилие осевой затяжки должно несколько превышать расчетное из-за явления загрузки. Коэффициент разгрузки можно оценить расчетным путем, но, как правило, он определяется экспериментально для каждого типа затвора с помощью тензометрического контроля напряжений в крепежных шпильках. Для большинства шпильчатых затворов с упругими обтюраторами и ручной подтяжкой крепежных гаек коэффициент разгрузки лежит в пределах 1,15—1,35, что вполне приемлемо, так как осевые усилия в шпильках при рабочих условиях, на которые они рассчитываются, превышают для таких затворов усилия предварительного нагружения в 3—4 раза.

При проектировании или приобретении устройств для предварительной затяжки затворов с упругой обтюрацией необходимо предусматривать возможность создания ими усилий, значительно превышающих требуемые по расчету. Такие усилия могут понадобиться при вскрытии затворов после цикла, и связано это со следующим обстоятельством, специфичным для гидротермальных аппаратов. В таких затворах, работающих по принципу радиального самоуплотнения, под действием рабочего давления происходит упругая деформация обтюлятора, приводящая к увеличению контактных уплотнительных давлений и соответственно осевых усилий в крепежных шпильках. Во время технологического процесса могут зарости спонтанными кристаллами зазоры между обтюратором и крышкой. Заращение это бывает таким обильным и прочным, что после исчезновения давления в сосуде при его остывании в конце цикла обтюратор не в состоянии вернуться в исходное состояние и в шпильках остаются дополнительные напряжения, которые могут значительно превышать начальные. Это затрудняет разборку затвора и заставляет предусматривать чрезмерно большие запасы развиваемых усилий в устройствах для переборки резьбовых пар. Кроме чисто технологических приемов подавления спонтанной кристаллизации избежать такой неприятной ситуации позволяют и некоторые специальные конструктивные решения.

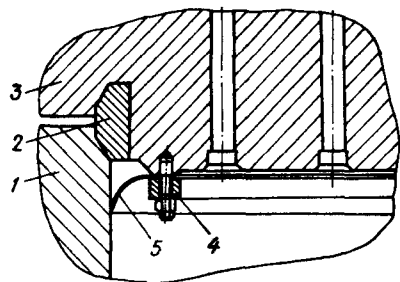


Рис. 99. Затвор несущего сосуда с предохранительной перегородкой: 1 — корпус; 2 — обтюратор; 3 — крышка; 4 — уплотнительное кольцо; 5 — предохранительная перегородка

ностью или частично (избыточный объем воды в любом случае перейдет в реакционную камеру). Использование таких перегородок несколько усложняет подготовку сосуда к циклу, поэтому их применение целесообразно в основном для технологических процессов, сопряженных с интенсивной спонтанной кристаллизацией.

Обеспечить герметизацию технологических вводов не менее важно, чем основных затворных узлов. Существуют различные способы создания герметичных вводов. Можно использовать приварные патрубки, ввертные штуцера, герметизируемые с помощью снимаемых кольцевых прокладок, установленных на дне резьбового гнезда, и т. д. Наибольшее распространение в отечественных аппаратах синтеза (особенно промышленных) получили технологические вводы с уплотнением типа «сфера-конус». Эти уплотнения просты и надежны в эксплуатации, легко собираются и демонтируются. Принцип действия такого уплотнения рассмотрен в предыдущих главах. Здесь отметим, что для создания вытяжного усилия в корпусах таких вводов также довольно эффективно может быть использован метод осевой вытяжки.

При затяжке крепежных элементов затвора происходят осевые перемещения крышки (пробки), связанные с упругим деформированием уплотнительных и несущих деталей, а также сминанием контактных поверхностей. Эти перемещения приводят к частичной разгрузке ранее затянутых шпилек (болтов). Для обеспечения равномерного нагружения всех крепежных элементов применяют определенные режимы затяжки. Наиболее быстрым и точным является одновременное нагружение всех шпилек. Если это невозможно осуществить, используют одно- или многообходные режимы и устанавливают усилия затяжки на каждом этапе и для каждой группы шпилек таким образом, чтобы после завершающего этапа во всех шпильках остались одинаковые напряжения. Теоретически для несущих сосудов с самоуплотняющимися затворами достаточно одного обхода, так как запас прочности шпилек позволяет создавать в них напряжения, многократно превышаю-

щие требуемые усилия предварительной затяжки. На практике, как правило, пользуются 2—3-обходными режимами, чтобы обеспечить равномерную затяжку. Число шпилек (болтов) в каждой одновременно затягиваемой группе может быть любым и зависит от конструкции затвора и технических возможностей затяжки. Однако в любом случае такая группа должна быть осесимметрична.

Контроль параметров

В процессе технологического цикла гидротермального выращивания контролируют в основном температурный режим и давление в реакционной камере, температуры в деталях несущего сосуда и теплоизоляции. При необходимости и наличии технических средств измерения в отдельных случаях контролируют и некоторые другие технологические параметры (средние скорости роста кристаллов, уровень пропускной способности диафрагмы и т. п.).

Ранее (см. гл. 12) были рассмотрены вопросы организации термонизмерений в реакционной полости сосуда. Эти измерения проводятся с целью поддержания температурного режима внутри аппарата на технологически заданном уровне. Кроме этого, необходимо контролировать температуры основных деталей несущего сосуда и радиальный термоперепад по стенке корпуса. Число и расположение точек термонизмерения на несущем сосуде зависят от его габаритов и конструкции. Как минимум необходимо контролировать температуру корпуса в зонах размещения наружных и внутренних нагревателей, где наибольшие температуры и термоперепады.

Давление в сосуде измеряется с помощью манометров избыточного давления. Обычно используют деформационные манометры (с пружинной трубкой Бурдона), хотя в лабораторной практике для контроля больших давлений применяют и другие типы манометров (магганиновые, кварцевые и т. п.). В любом случае необходимо исключить попадание технологической среды непосредственно на манометр. Это связано как с ее кристаллизующей способностью («зарастание» манометрических коммуникаций), так и с химической агрессивностью. К тому же некоторые манометры работают только в условиях контакта с диэлектрической средой. Для достижения этой цели устраивают разделительные манометрические системы. Такая система представляет геометрично замкнутую полость, заполненную жидкостью, совместимой с работой манометра, давление в которой совпадает (или почти совпадает) с давлением в реакционной камере сосуда. Манометр подсоединяется к разделительной системе.

Обычно разделительные системы выполняют в виде полых коробок различной формы, размещаемых внутри сосуда и подсоединяемых к технологическому вводу высокого давления. Стенки разделительных коробок выполняют тонкими, чтобы за счет их деформации устанавливался баланс между давлениями в реакцион-

ной полости и в разделительной системе. Для повышения деформационной способности разделительных коробок им часто придают форму гофрированных стаканов (сильфонов). Однако из-за зарастания спонтанными кристаллами наружных гофр сильфоны быстро теряют свою работоспособность и выходят из строя. Более эффективным является применение гладких гибких мембран различной формы. Поскольку в условиях гидротермального синтеза выравнивание давлений жидкостей в реакционной полости и разделительной системе осуществляется за счет изменения объема последней (под воздействием перепада давлений), конструкция разделительной камеры должна обеспечивать наибольшее изменение ее объема при допустимой деформации мембраны. В общем можно считать, что чем меньше объем таких камер, тем надежнее они работают в условиях возможных ошибок в заливке манометрических систем. Однако чрезмерно малый объем может привести к полному выдавливанию жидкости из камеры в манометрическую коммуникацию и прекращению передачи рабочего давления на манометр. Чтобы этого не произошло, необходимо следить за соотношением объемов камеры и коммуникации. Его величина не должна быть меньше трех-четырех. Уменьшить свободный объем манометрического трубопровода можно, размещая внутри труб цилиндрические вытеснители или используя капилляры высокого давления.

Надежность работы манометрической камеры малого объема зависит и от формы гибкой перегородки — разная ее конфигурация дает разную удельную (на единицу площади поверхности мембраны) величину изменения объема камеры при допустимой деформации мембраны. Так, сферические мембраны оказываются в этом плане хуже плоских. Наиболее эффективны слабо выпуклые круглые мембраны, работающие в режиме «хлопающих мембран». На рис. 100 приведен один из вариантов разделительной камеры на основе таких мембран. Камера с помощью штуцера присоединяется к манометрическому технологическому вводу. При заливке (обычно дистиллированной водой) разделительной манометрической системы в последней из-за сложности заполнения всегда остается значительное количество воздуха. Это приводит к недостаточности фактического заполнения разделительной системы и работе мембраны на «продавливание». Поэтому они устанавливаются выпуклостью наружу, чтобы работать в режиме схлопывания. Если можно обеспечить заливку разделительной системы близкую 100 %, то мембраны целесообразно устанавливать выпуклостями внутрь. Такие разделительные камеры отличаются простотой изготовления, удобны и надежны в работе. Возможны и другие конструктивные решения. Учитывая большую длительность технологического цикла выращивания кристаллов и высокие требования к стабильности рабочих параметров, на промышленные установки синтеза устанавливается несколько манометров, причем хотя бы часть из них должна иметь различные разделительные системы.

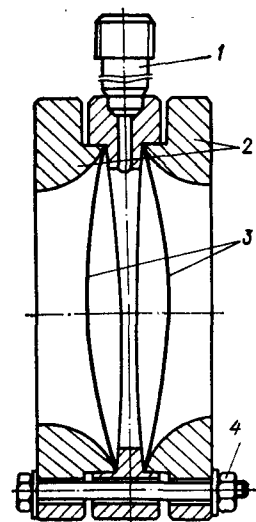


Рис. 100. Двухмембранная камера разделительной манометрической системы:

1 — подсоединительный штуцер; 2 — крышка; 3 — мембрана; 4 — крепежные элементы

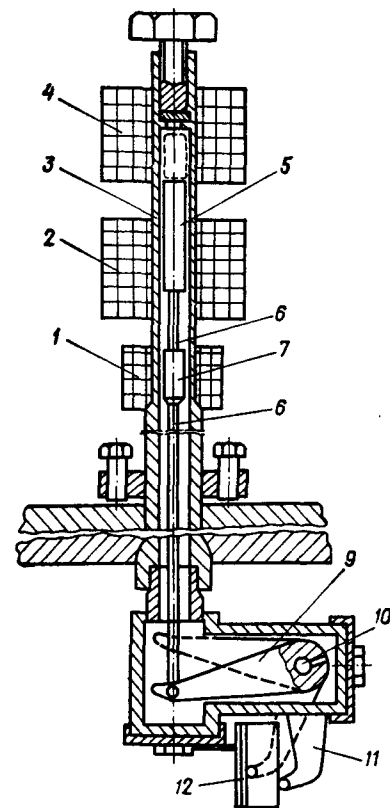


Рис. 101. Устройство контроля нароста кристалла:

1 — индукционная катушка; 2-4 — электромагниты; 3 — труба высокого давления; 5 — стержень; 6 — вставка; 7 — плунжер; 8 — тяга; 9-11 — рычаги; 10 — ось; 12 — кристалл

Для успешного ведения технологического процесса бывает важно знать фактическую скорость роста монокристаллов. В настоящее время отсутствуют технические средства, позволяющие контролировать мгновенную скорость роста кристаллов. Однако среднюю скорость роста можно определять по величине нароста слоя (особенно в случаях преимущественно одноосного роста затравки). Измерять величину нароста проще, и для этого есть специальные устройства, успешно применяемые на практике.

Одно из устройств такого назначения изображено на рис. 101. Устройство устанавливается в верхней крышке несущего сосуда в одно из технологических отверстий и герметично уплотняется обычным способом. В нижней части устройства крепится контрольная затравка (кристалл) 12, которая, таким образом, находится в зоне роста реакционной камеры аппарата. Принцип действия устройства следующий. При пропускании через обмотку электромагнита 4 постоянного тока магнитное поле, действующее через

стенку трубы 3 из немагнитной стали, втягивает ферромагнитный стержень 5. Стержень 5 перемещает железный плунжер 7 индукционного датчика, соединенный с ним вставкой 6 из немагнитного материала, а также тягу 8, соединенную шарнирно с рычагом 9. Тяга, действуя на рычаг 9, поворачивает его и рычаг 11, закрепленные на оси 10, до упора рычага 11 в кристалл 12.

Положение рычага 11 в зависимости от толщины кристалла 12 фиксирует положение плунжера 7 индукционного дифференциального датчика по отношению к индукционной катушке 1, что соответствует определенной э. д. с. на выходе датчика. Э. д. с. измеряется вторичным прибором, шкала которого отградуирована в миллиметрах. После отключения электрического тока подвижная часть прибора под действием собственного веса устанавливается в нерабочее положение. В случае зависания системы при попадании в полость прибора механических частиц электромагнит 2 возвращает ее в исходное положение. Поочередное включение электромагнитов 4 и 2 способствует перемещению подвижной части в результате периодической очистки трущихся поверхностей от механических частиц, тормозящих перемещение.

Достоинством описанного устройства является возможность полностью исключить его разгерметизацию, так как в нем отсутствуют какие-либо электровводы — вся измерительная часть находится вне трубы высокого давления, а последнюю несложно закрыть с гарантированной герметичностью.

Следует, конечно, учитывать, что такое устройство дает возможность измерять толщину нароста только контрольного кристалла, которая будет отличаться от аналогичных величин для других кристаллов. Частично это связано с неравномерностью скоростей роста по объему реакционной полости, частично — с влиянием на локальный тепломассообмен стального корпуса устройства. По последней причине также нельзя осуществлять контрольные замеры слишком часто, так как при этом будут сильно изменяться условия на растущей грани кристалла. Тем не менее устройства подобного типа позволяют получить весьма важную информацию, правильно отражающую реальный процесс роста монокристаллов, и тем самым способствовать принятию оптимальных технологических решений.

Безопасная организация работ

При эксплуатации аппаратов гидротермального синтеза, учитывая их высокие рабочие параметры, особое внимание приходится обращать на обеспечение безопасной организации работ.

Как устройства высокого давления, несущие сосуды этих параметров подпадают под действие всех многочисленных требований, предъявляемых общесоюзными правилами и нормами к таким объектам. Прежде всего необходимо правильно организовать размещение сосудов и систем управления. В соответствии с существующим порядком цеха и участки гидротермального синтеза, где

установлено основное технологическое оборудование, должны быть отделены от других производственных и служебных помещений. Это требование приводит к необходимости размещать участки управления на достаточно большом удалении от аппаратов. Для этого непосредственно около аппарата осуществляется преобразование показаний всех первичных датчиков в электрические сигналы, и по коммуникационным линиям они передаются на контрольно-управляющую систему. Там эти данные анализируются, и по ним принимаются (вручную или автоматически) соответствующие решения. Поэтому собственно участки синтеза внешне выглядят безлюдными (из-за большой длительности циклов межцикловая обработка сосудов осуществляется довольно редко).

В соответствии с общими требованиями государственных органов надзора за безопасной эксплуатацией объектов высокого давления несущие сосуды крупных гидротермальных аппаратов должны быть снабжены предохранительными клапанами или разрывными пластинами, срабатывающими при превышении давления внутри сосуда на 10 % свыше установленного. Однако установка таких устройств весьма нежелательна в технологическом плане, а надежная работа — затруднительна в техническом отношении. Это связано с неизбежным стравливанием рабочей среды через предохранительные устройства. Поэтому после срабатывания этих устройств уже невозможно будет вернуться к номинальному технологическому режиму и тем самым обеспечить получение необходимой продукции.

Чтобы избежать этой трудности, учитывая, что единственным источником роста давления в несущем сосуде является повышение рабочей температуры (причем только за счет обогрева), аппараты гидротермального синтеза снабжаются системами блокировки обогрева по давлению. Системы эти могут быть выполнены на различной элементной основе, иметь разные структурные и функциональные схемы, но общим для всех них является гарантированное немедленное отключение всех видов обогрева сосуда при повышении рабочего давления сверх установленной величины на 5—7 %. Система блокировки обогрева по давлению позволяет обеспечить надежную и безопасную эксплуатацию аппаратов синтеза без установки предохранительных механических устройств.

Кроме указанной блокировочной системы аппарат синтеза снабжается аналогичной системой блокировки по температуре. Эта система отключает обогрев сосуда в случае превышения допустимого уровня температуры в самой горячей точке несущего сосуда (либо максимального термоперепада по стенке).

Для повышения надежности работы блокировочных систем необходимо предусматривать определенное дублирование датчиков давления и температуры на входе этих систем. Так, для промышленных аппаратов целесообразно иметь не менее трех преобразователей давления в электрические сигналы. Кроме того, на отдельном технологическом вводе устанавливается показывающий манометр для дополнительного независимого контроля давления.

Термодатчики целесообразно дублировать, располагая их через 180° по окружности сосуда.

Как уже отмечалось, для процесса гидротермального выращивания совершенно недопустима какая-либо утечка рабочего раствора. Поэтому, учитывая большую длительность циклов синтеза и значительное число манометрических устройств, целесообразно на выходе каждой манометрической коммуникации устанавливать запорный клапан. Такой клапан не должен препятствовать передаче давления на манометр в статических условиях, но при выходе последнего из строя и начале истечения жидкости через клапан он запирается. Установка запорных клапанов позволяет предотвратить неустраняемое нарушение технологического режима при выходе из строя манометрических устройств и произвести их замену, не меняя рабочих параметров цикла.

Важным аспектом обеспечения безопасной и надежной эксплуатации аппаратов гидротермального синтеза является организация постоянного контроля за исправным состоянием несущего сосуда. Этот контроль предусматривает периодические проверки и освидетельствования сосуда как техническим персоналом организации, так и представителями органов надзора. Периодическое освидетельствование сосуда включает тщательный визуальный осмотр всех его деталей (особенно внутренней поверхности корпуса и деталей затвора), а также проведение через каждые 8 лет гидравлического испытания. Эти виды контроля являются общими для всех сосудов давления и подробно регламентируются правилами Госгортехнадзора.

Более специфичным для оборудования гидротермального синтеза является контроль за состоянием металла. Этот контроль также носит периодический характер и имеет целью выявить изменения в состоянии металла основных деталей несущего сосуда, возникшие в условиях протекания гидротермальных технологических процессов. Факторами влияния этих процессов на металл сосуда являются коррозионное воздействие, высокие давления и температуры, временная выдержка.

Все эти факторы могут приводить к образованию микро- и макроповреждений в материале сосуда. Учитывая это обстоятельство, контроль за состоянием материала должен предусматривать как металлографический анализ микроструктуры металла, так и дефектоскопический контроль.

Металлографический контроль целесообразно производить в одних и тех же контрольных зонах на деталях сосуда, прежде всего на внутренней поверхности корпуса, наиболее подверженной повреждениям в эксплуатации. Постоянство зон контроля позволяет проследивать изменение состояния металла с течением времени. Металлографический контроль выявляет возникновение усталостных и коррозионных микротрещин и других микроповреждений. Методика такого контроля может быть различной. Если контролю подвергается крупногабаритный сосуд, то металлографию можно проводить непосредственно на объекте с помощью

переносных микроскопов, устанавливаемых на месте контроля специальными крепежными устройствами. Если размеры сосуда не позволяют изучать микроструктуру его металла на месте, целесообразно брать сколы с внутренней поверхности. Эффективно также проведение металлографического контроля методом реплик. При взятии сколов необходимо произвести следующее заглаживание зоны выборки металла, чтобы исключить концентраторы напряжений. При проведении металлографии на внутренней поверхности необходимо предварительно устранить акмитовый налет

(в тех случаях, когда он образовывается). Делать это надо осторожно, чтобы не повредить поверхностный слой металла. Удаление акмитового налета осуществляется шлифованием и полированием. На рис. 102 показана микротрещина коррозионного происхождения, выявленная на сколе металла промышленного сосуда, эксплуатировавшегося в течение нескольких десятилетий.

Дефектоскопический контроль позволяет выявить микротрещины. Наиболее простыми и хорошо отработанными видами такого контроля применительно к аппаратуре синтеза являются поверхностная цветная (ЦД) и магнитно-порошковая дефектоскопии (МПД) и объемный ультразвуковой контроль (УЗК). Поверхностной дефектоскопии подвергаются уплотнительные поверхности затворных узлов и контрольные участки внутренней поверхности корпуса (обычно в пределах этих участков выбирают и зоны для металлографического наблюдения). Перед проведением ЦД и МПД на внутренней поверхности также удаляется акмитовый налет. В связи с последним обстоятельством учитывая определенную защитную роль этого налета (см. гл. 11), следует после проведения контроля за состоянием металла сосуда произвести реставрацию акмитовой пленки в специальном технологическом цикле, если планируется использование аппарата в технологических процессах, не сопровождающихся ее образованием.

Учитывая довольно значительную сложность организации и проведения контроля за состоянием металла несущих сосудов (особенно промышленных аппаратов из-за нежелательных простоев оборудования), целесообразно параллельно использовать контроль на специальных напряженных образцах из материала сосуда,



Рис. 102. Межкристаллитная коррозионная трещина, выявленная при металлографическом контроле на сколе внутренней поверхности промышленного сосуда после длительной эксплуатации (Ув. 100)

завешиваемых во все технологические циклы аппарата. Их установка позволяет существенно увеличить период между контрольными обследованиями сосуда.

В отдельных случаях бывает необходимо оценить изменение механических свойств материала сосуда в процессе эксплуатации. В настоящее время имеются нормализованные методики определения прочностных показателей безобразцовым методом, дающим неплохую точность для обычно применяемых в аппаратах синтеза сталей. Для определения пластических, вязкостных показателей и механических свойств при рабочей температуре приходится брать пробы. Места отбора проб выбираются, исходя из конструктивного устройства несущего сосуда, на основе прочностного расчета возможного ослабления сосуда.

Кроме контроля за состоянием металла несущего сосуда при обследованиях изучается также изменение его геометрических размеров. Особенно существенно это в случаях работы материала сосуда в условиях высокотемпературной ползучести, когда критерием потери работоспособности автоклава может являться превышение допустимого уровня деформации его корпуса. Контроль ползучести осуществляется специальным мерительным инструментом в заранее установленных точках.

Периодичность обследования аппаратов гидротермального синтеза зависит от их типа и условий эксплуатации. Обычно она составляет 10^4 — $5 \cdot 10^4$ ч. Целесообразно совмещать такие обследования с проведением капитального ремонта оборудования.

Часть III СИНТЕЗ АЛМАЗА

Глава 14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЯМОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА В АЛМАЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО РАСТВОРА УГЛЕРОДА

В настоящее время практически все существующие способы получения алмаза относятся к кристаллизации его из растворов углерода в расплавах металлов и к прямому превращению из графита, поскольку обе фазы являются полиморфными модификациями углерода. Долгое время попытки наблюдения прямого перехода были безуспешны, пока уровень развития физики высоких давлений не позволил создать аппараты, развивающие сверхвысокие давления (15 ГПа и более). При статическом давлении прямое превращение графита в алмаз было осуществлено при $p = 13$ ГПа и $T = 3000$ К.

Проведенные термодинамические расчеты показали [14], что в использованном приближении не запрещено получение алмаза из графита и при более низких значениях давлений и температур, как, например, при кристаллизации в присутствии расплавленных металлов, хорошо растворяющих углерод. Однако при этом необходимо иметь в виду, что в первом случае мы имеем дело с двухфазовым равновесием, а во втором, по меньшей мере, с трехфазовым. Известно, что увеличение числа существующих фаз в значительной степени усложняет диаграмму состояния, в частности, могут изменяться ширина метастабильных областей, поверхностная энергия межфазных границ и т. п.

В основе классических методов определения линии равновесия алмаз — графит лежит предположение о возможности протекания данного фазового перехода в изотермо-изобарических условиях, т. е. при расчетах используются термодинамические потенциалы Гиббса графита и алмаза [14].

В работе [14] приводится один из возможных способов расчета областей термодинамической стабильности графита и алмаза. Изменение свободной энтальпии ΔG превращения графита в алмаз может быть представлено как

$$(\Delta G)_T^0 = (\Delta H)_T^0 + T(\Delta S)_T^0 + p(\Delta V)_T^0, \quad (25)$$

где $(\Delta H)_T^0 - T(\Delta S)_T^0 = (\Delta G)_T^0$ — изменение свободной энтальпии от температуры T при атмосферном давлении.

В то же время имеем:

$$(\Delta H)_T^0 = (\Delta H)_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta C_p dT);$$

$$(\Delta S)_T^0 = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

где $(\Delta H)_T^0$ и $(\Delta S)_T^0$ — соответственно энтальпия и энтропия превращения графита в алмаз как функция температуры при атмосферном давлении.

Для вычисления мольных объемов графита и алмаза при всех давлениях и температурах можно воспользоваться приближенным соотношением

$$V_T^p = V_{298}^0 (1 - \kappa p) [1 + \alpha(T - 298)],$$

где κ — коэффициент сжимаемости; α — коэффициент термического расширения.

В этом случае формула примет вид:

$$(\Delta G)_T^p = (\Delta G)_T^0 + \int_1^p (\Delta V)_T^p dp.$$

Равновесное давление при всех температурах находится из условия $(\Delta G)_T^p = 0$.

Как следует из приведенного расчета, энтальпия превращения графит — алмаз вычисляется на основании закона Гесса, который предполагает, что тепловой эффект химических реакций не зависит от промежуточных стадий, через которые она проходит, а определяется лишь природой исходных и конечных веществ. Другими словами, закон Гесса вполне справедлив лишь для процессов, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении. Рассмотрим применимость сделанных допущений для случая фазового равновесия графит — алмаз.

Формально требования изобаричности невыполнимы из-за существенно большей разности удельных объемов графита и алмаза. Но поскольку при переходе графит — алмаз величиной работы $\int p dV$ нельзя пренебречь и учитывая, что процессы кристаллизации не относятся к изоэнтропийным (из-за наличия, в частности, необратимых потоков тепла и диффузии, т. е. источников энтропии), закон Гесса неприменим. Кроме того, переход графит — алмаз относится к монотропным, и в этом смысле необратимость процесса уже подразумевается.

При выращивании кристаллов важное значение также приобретает вопрос, касающийся ширины метастабильной области системы (особенно в данном случае, когда переход графит — алмаз характеризуется значительной структурной перестройкой). Существуют две термодинамические трактовки метастабильных состояний. В частности, разделяют два типа устойчивости гомогенных систем: устойчивость относительно непрерывных изменений данной фазы и устойчивость относительно образования новых фаз (в макроскопическом смысле). Согласно принципу равновесия Гиббса, условием устойчивости является

$$\Delta u > 0; \quad (26)$$

для состояния безразличного равновесия

$$\Delta u = 0; \quad (27)$$

и для состояния неустойчивого равновесия

$$\Delta u < 0,$$

где u — энергия системы.

Фазы, неустойчивые по отношению к бесконечно малым изменениям, не могут существовать. Поэтому под устойчивым состоянием понимают обычно состояние, устойчивое относительно непрерывных изменений. Но будучи вполне устойчивой относительно непрерывных изменений, фаза может оказаться неустойчивой по отношению к образованию из нее другой макроскопической фазы. В этом случае для некоторых конечных изменений неравенство (26) не выполняется. Если же условие (26) выполняется для любых конечных изменений, например, при внесении затравочного кристалла, фаза является вполне устойчивой. В первом случае говорят о метастабильном, во втором — о стабильном состояниях фазы.

При выполнении условия (27) возникает безразличное равновесие, отвечающее границе устойчивости относительно конечных изменений. Поскольку такие фазы могут существовать друг с другом, кривая двухфазного равновесия является той кривой, которая разграничивает стабильные и метастабильные состояния.

Таким образом, из термодинамики макроскопических фаз логически вытекает существование стабильных, метастабильных и неустойчивых состояний, устанавливается положение метастабильной области на диаграмме состояния системы и определяется относительная роль метастабильной и неустойчивой областей в окрестности критической точки, где границы этих областей пересекаются. Из этого следует, что последовательный термодинамический анализ предоставляет возможность изучить особенности как прямого перехода графита в алмаз, так и кристаллизации алмаза из пересыщенных растворов углерода в расплавах металлов.

Действительно, при термодинамическом описании равновесия и фазовых превращений I рода в твердом теле, сопровождающихся большим скачком мольных объемов, возникают определенные трудности, связанные с наличием гистерезиса в параметрах перехода при прямом и обратном превращениях, а также с необходимостью создания и, следовательно, учета конечного пересыщения для образования критического (жизнеспособного) зародыша новой фазы. Величина гистерезиса определяется рядом со скачком в объеме, а также различиями в модулях упругости фаз и кристаллографическими факторами, связанными со сложностью их структур. Поскольку характерной особенностью твердых тел является возникновение и развитие в них значительных градиентов напряжений, то становится понятным физический смысл монотропности многих типовых фазовых переходов I рода в твердом теле (например, графит — алмаз).

Зачастую при рассмотрении таких переходов линия равновесия формально рассматривается как линия равенств химических потенциалов ($\mu(p, T)$) обеих фаз. При этом чаще всего игнорируются условия механического равновесия фазовой границы и то, что функция $\mu(p, T)$ в области метастабильности (а эта область обязана существовать, поскольку фазовые переходы I рода могут реализовываться только через процесс образования зародыша новой фазы) не определена и ее нельзя рассматривать как аналитическое продолжение функции из области стабильности, отвечающей полностью равновесному состоянию вещества [13]. В данном случае образование зародыша конечных размеров, а следовательно, необходимость учета межфазной энергии и возникающих упругих полей в системе существенно меняют условия равновесия в системе, так что каждому метастабильному состоянию отвечает равновесие с зародышем новой фазы определенных размеров. При этом упругое поле, возникающее из-за контакта фаз с различными деформациями и мольными объемами, при определенных условиях оказывается пропорциональной не площади поверхности контакта, а объему фаз [25]. С учетом возникающей из-за гистерезиса необратимости процессов (понятие линии равновесия в известной мере теряет смысл) и невозможности трактовки термодинамического описания как предельного случая кинетического подхода при бесконечно малом отклонении системы от равновесия, становится понятна ограниченность расчетов по термодинамическим функциям без учета деформации и зародышеобразования. Эти трудности будут подробнее обсуждены в рамках развитого в работах А. Л. Ройтбурда, Б. Я. Любова и др. [27] представления о фазовом переходе как стохастическом процессе (характеризуемом параметром перехода ϕ), в ходе которого система эволюционирует через цепь метастабильных состояний. Для этого рассмотрим переход графит — алмаз с учетом упругих полей деформаций без конкретизации механизма такого превращения, поскольку имеющихся в настоящее время экспериментальных данных для этого недостаточно.

Как известно, для нахождения условий фазового равновесия зародыша определенного заданного размера необходимо учитывать разность свободных энергий графита и алмаза (ΔG_V), а также затраты энергий, обусловленные возникновением поверхности раздела фаз ΔG_S и упругих полей деформации $\Delta G_{\text{деф}}$:

$$\Delta G_{r-a} = -\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_{\text{деф}}.$$

Само по себе понятие равновесия, как выше обсуждалось, может иметь различный физический смысл при фазовых превращениях, тем более протекающих в твердых телах. Действительно, поскольку деформационный член зависит от степени когерентности межфазных границ и времени релаксации τ , а также от кристаллографических факторов обеих фаз, то в общем случае без дополнительных допущений нельзя его нормировать ни на объем (т. е. включить в ΔG_V), ни на площадь поверхности (т. е. включить

в ΔG_S), поскольку при упругом взаимодействии происходит трансформация части межфазной энергии в объемную энергию фаз.

В применении к алмазу это иллюстрируется двумя различными методами получения алмаза из графита при прямом превращении. Так, в случае динамических методов превращения протекают с большими скоростями и при значительном отклонении от равновесия, когда малоподвижные структурные конфигурации, возникающие вследствие релаксации, неустойчивы и разрушаются в процессе движения границ. Иначе обстоит дело при статических методах, когда превращения идут с малой скоростью и, следовательно, больше подвержены действию релаксационных процессов. В этом случае возникает сильная температурная зависимость.

В случае твердого тела привычное условие равновесия $dG=0$ или $\frac{dG}{dr}=0$, где r — размер зародыша алмазной фазы, в известной мере теряет физический смысл в силу необратимости процесса, обусловленного деформационным гистерезисом. Действительно, требование $\frac{dG}{dr}=0$ будет давать разные значения r при

прямом и обратном превращениях, причем в ряде случаев барьер для обратного перехода бесконечно велик, поскольку для прямого перехода требуется выполнение условия $\Delta G_V - \Delta G_S = \Delta G_{\text{деф}}$. Фактически уже необратимость процесса налагает запрет на условие $\Delta G=0$, и в лучшем случае можно найти перевальные значения параметров (энергия, критический радиус и т. п.), а также температуры или давления, при которых энергии исходного и конечного состояния равны ($\Delta\mu=0$). Если в процессе превращения когерентность сохраняется, то в $\Delta\mu$ можно при определенных условиях включить и упругие поля.

В случае же стационарных неравновесных систем производство энтропии, как известно [13], минимально, а требование $dS=0$ сводится к требованию $d\mu=0$ (т. е. нет изменения свободной или, точнее, внутренней энергии) и $dN=0$ (нет изменения числа частиц в каждой фазе), что фактически означает наличие зародыша определенного размера в контакте с другой фазой, (т. е. с обменом частицами). Эта ситуация в случае системы графит — алмаз усложняется тем, что для однокомпонентных систем [25] нет точки стабильного равновесия фаз, только метастабильное, так как к температуре равновесия изолированных фаз примыкает область, где двухфазная система термодинамически невыгодна из-за внутренних напряжений. В данной области превращения могут происходить при условии релаксации внутренних напряжений в основном за счет нарушения когерентности [25]. При этом повышается барьер превращения, хотя зарождение может происходить при малых отклонениях от равновесия. Таким образом, в случае твердотельных превращений требование равенства минимумов свободных энергий изолированных фаз еще ничего не означает, поскольку перехода, т. е. динамического равновесия, как такового, может и не быть.

Требование $\Delta G=0$ фактически означает, как правило, равенство нулю всех трех членов и при твердотельных превращениях в общем случае является, очевидно, слишком сильным. В частности, оно может охарактеризовать границу и особенности превращения в каждую сторону (т. е. $\Delta G_{\text{деф}} = \Delta G_V - \Delta G_S$). Поэтому имеет смысл рассмотреть, что означает требование равенства нулю отдельных членов. Условие $\Delta G_{\text{деф}}=0$ есть условие пренебрежимости деформационными эффектами и отсутствия соответствующего гистерезиса (в случае прямого перехода графит — алмаз не реализуется).

Равенства $\Delta G_V=0$ или $\Delta G_V + \Delta G_S$ (при задании радиуса зародыша ΔG_S можно включить в ΔG_V) означает условие, когда граница устойчивости при заданном радиусе зародыша определяется деформационными полями (в случае статических методов прямого превращения графит — алмаз это условие имеет место при низких температурах, когда $\Delta G_{\text{деф}} \gg \Delta G_V, \Delta G_S$). Условие $\Delta G_S=0$ фактически означает, что мы пренебрегаем процессами зародышеобразования (случай $\Delta G_V=0, \Delta G_S=0$ и $\Delta G_{\text{деф}}=0$ сводится к $\Delta \mu=0$).

Таким образом, все рассмотренные случаи характеризуют равновесие фаз, однако каждый раз в это надо вкладывать различный физический смысл. Рассмотрим это подробнее в применении к проблеме образования алмаза из графита (или другого углеродсодержащего материала).

В случае роста кристаллов важно рассмотреть именно динамику превращения одной фазы в другую, т. е. возможность обратимости (или пренебрежимо малых скачков) параметров превращения, так чтобы можно было найти барьер превращения и определенный параметр перехода φ , для которого $\frac{dG}{d\varphi} \Big|_{\varphi=\varphi_1} = 0$ и

$\frac{dG_r}{d\varphi} \Big|_{\varphi=\varphi_2} = 0$, т. е. значения φ_1 и φ_2 , при которых G минимально и $G(\varphi_1) = G(\varphi_2)$. Например, учитывая, что рост кристаллов из растворов относится к когерентным процессам, следует напомнить, что работа по переводу частицы (атома) из излома в среду (или обратно) равна разнице химических потенциалов среды и кристалла.

Равновесие (понимаемое как ростовая жизнеспособность) между зародышем алмаза определенного размера r и окружающей его исходной фазой будет иметь место при выполнении условия $\Delta G_{r-a}=0$. Это осуществляется при равенстве нулю всех слагаемых или их суммы, что возможно при приложении к системе компенсирующего давления.

В изотропном приближении изменение свободной энергии при таком фазовом превращении для двух случаев: полного или частичного сохранения и полного нарушения когерентности границ — равно

$$\Delta G = -\Delta G_V(r^3) + \Delta G_{\text{деф}}(r^3) + \Delta G_S(r^2);$$

$$\Delta G = \Delta G_V(r^3) + \Delta G_S(r^2) + \Delta G_{\text{деф}}(r^2),$$

где r^3 и r^2 в скобках показывает пропорциональность объему и площади поверхности (для межфазной энергии — ΔF_S) зародыша новой фазы соответственно, ΔG_V — изменение свободной энергии в отсутствие упругих полей, $\Delta G_{\text{деф}}$ — энергия упругого поля на единицу объема и единицу поверхности в первой и второй формулах соответственно. При таком подходе используется «полевое» описание фазового превращения [25], когда предполагается, что одна фаза из другой может быть получена путем непрерывного изменения набора параметров (в данном случае параметров, описывающих упругое взаимодействие при заданном пространственном распределении фаз. В термодинамике необратимых процессов рассматриваются случаи, когда внутреннее состояние замкнутой системы может быть задано последовательностью внутренних переменных. В частности, если рассматривается превращение одного вещества в другое, причем потенциальный барьер, т. е. энергия на единицу объема по внутренней координате, значительно превышает разность потенциальных энергий этих веществ, то при равновесии обе фазы устойчивы. Ниже будет показано, что при температурах не очень высоких (< 1000 K) и в отсутствие растворителей, окислителей и др. графит и алмаз разделены таким высоким потенциальным барьером ($\Delta G_{\text{деф}}$), что они могут и должны считаться устойчивыми фазами. Другое дело, что для алмаза можно подобрать растворитель или окислитель (как и для каждого вещества), чтобы стимулировать его превращение в другие фазы, но это не имеет непосредственного отношения к расчету равновесия фаз графит — алмаз.

В классическом приближении [14] и др. определение равновесия графит — алмаз основано на расчете изменения свободной энергии (в предположении обратимости перехода, хотя он явно монотропен) без учета упругих полей и образования зародыша, фазовые переходы I рода идут только через образование зародыша, что приводит к значительным расхождениям между расчетными и экспериментальными $p=T$ -параметрами для процесса прямого превращения. Далее приводятся результаты расчета нижней границы пересыщения ΔG , а точнее, при заданных T , способствующих образованию зародышей алмаза в графитовой фазе при условии полного или частичного сохранения когерентности межфазных границ. Дело в том, что учесть возможные нарушения когерентности (наиболее эффективного способа уменьшения свободной энергии гетерофазной системы) невозможно, так как механизм и времена релаксаций упругих напряжений в алмазе и графите мало изучены. Поэтому не будем совместно рассматривать процессы фазового превращения и деформации, а ограничимся расчетом $\Delta G_V = \Delta G_{\text{деф}}$. Следует подчеркнуть, что такой подход уже подразумевает необратимость процесса из-за наличия эффективного гистерезиса, обусловленного различиями в кристаллографических и упругих параметрах преобразующих фаз. Существует и еще вторая трудность при подобном расчете — отсутствие данных о механизме прямого перехода графита в алмаз, поскольку есть все

основания считать, что фазовый переход I рода с таким большим скачком мольных объемов должен включать образование промежуточных фаз как за счет фазовых переходов I рода, так и II рода за счет закономерного изменения в целое число раз параметров решетки этих промежуточных фаз. Ясно, что различия в статистических и динамических методах нагрузки при твердотельных фазовых переходах сводятся к различиям в относительных скоростях образования зародышей и релаксации упругих напряжений, а также к различиям в механизмах сохранения, движения и распада межфазных границ. Хотя сделать детальный расчет упругих полей в настоящее время невозможно, однако можно рассмотреть этот механизм в следующем порядке. В данном случае упругая энергия на единицу объема зародыша равна приблизительно $\Delta G_{\text{деф}} \approx G(u_{ik}^0)^2 + K_V(u_{ii}^0)^2$, где коэффициенты u_{ik}^0 ($i \neq k$) характеризуют сдвиговые явления, т. е. изменение углов между соответствующими кристаллографическими плоскостями, u_{ii}^0 характеризует относительное изменение объема, а G и K_V — модули сдвига и объемного сжатия (для графита и алмаза модули сдвига равны 480 и 440 ГПа, а модули объемного сжатия ≈ 440 и 34 ГПа, соответственно). При расчетах нижней границы превращения графита в алмаз использовалась как близость обеих модулей сдвига, так и незначительная величина объемного модуля графита, т. е. данными слагаемыми в определенных случаях можно пренебречь, тогда как для обратного превращения ситуация иная, что и обуславливает монотропность превращения. Как показывают расчеты [25], для простейших структур (в том числе и для рассматриваемого типа) коэффициенты u_{ik} с точностью до членов второго порядка малости пропорциональны относительному изменению мольных объемов $\frac{\Delta V}{V}$ (в общем виде это не так, и, по-ви-

димому, речь может идти только о степенной асимптотике, например, типа $\Delta F_{\text{деф}} \approx \text{const} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^D$, где D несколько более 2. По-

этому для оценки ΔF использовалась формула $\Delta G_{\text{деф}} = K G \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2$,

где коэффициент K оценивался как с точки зрения кристаллохимии (с учетом известной характерной преимущественной ориентацией плоскостей $\{111\}$ образующегося алмаза относительно плоскостей типа $\{0001\}$ исходного графита), так и просто подгонкой (в зависимости от используемых опорных точек) расчетных значений. При этом использовались экспериментальные значения (при различных p - T -параметрах) мольных объемов графита и алмаза, а также их модулей сдвига.

Проведенные в таком приближении расчеты ΔG и оценка величины порогового давления, при котором начинается образование алмаза (значение коэффициента K изменяется от 0,62 до 0,65), показывают, что при учете упругих полей нет заметного расхождения между расчетными и экспериментальными данными по прямому превращению графита в алмаз.

Интересно отметить, что расчеты равновесия без учета упругих полей дают достаточно хорошие совпадения p - T -параметров синтеза при использовании расплавов некоторых металлов переходных групп (на необходимость их применения указывалось еще в работе [16]). Хотя в данном случае речь должна идти не о фазовом превращении графита в алмаз, а о перекристаллизации графита в алмаз. Такое совпадение неудивительно, ведь в расплавах металлов, называемых обычно катализаторами-растворителями, $\Delta G_{\text{деф}}$ мало. В этом случае при росте кристаллов путем встраивания атомов (молекул) в изломы (за счет атомарной и кинетической шероховатости) химический потенциал частицы в кристалле равен ее химическому потенциалу в растворе. Поэтому при использовании графита в качестве шихты p - T -параметры области равновесия (индивидуальные для каждого типа расплава) должны быть близки к расчетным значениям в классическом приближении. Однако также хорошо известно, что при понижении температуры (и давления) ниже определенной величины (< 1400 — 1300 К) никакого совпадения в экспериментальных и расчетных данных не наблюдается, так как число зародышей резко уменьшается и рост алмаза фактически прекращается. Несомненно, в этом случае начинают сказываться такие факторы, как химические и структурные характеристики расплава. О том, насколько важную роль играет структура расплава, свидетельствуют эксперименты по введению в систему роста металлов, слабо взаимодействующих с углеродом, Sb, Sn, Ge, Cu. На основании экспериментов можно сказать, что ни изменением относительных растворимостей графита и алмаза, ни изменением поверхностной межфазной энергией (ΔF_s) нельзя объяснить экспоненциальный рост порогового давления, начиная с определенных концентраций этих добавок. Ясно, что при расчете области равновесия графит — раствор углерода необходимо учитывать такие факторы, как относительные растворимости и межфазные энергии границ этих фаз, степень отклонения раствора в расплаве от идеального, степень его упорядочения, коэффициенты активности и конфигурации активационных комплексов и др.

Следовательно, везде речь шла об условиях роста алмазной фазы, а не просто об образовании мелких кристаллов-зародышей, усов, пленки и т. д., что возможно при определенных условиях углеродвыделяющих реакций практически при любых p - T -параметрах. Ведь пропорциональность ΔG_s площади поверхности зародыша, а ΔG_V и $\Delta G_{\text{деф}}$ его объему при соответствующей малости r снимает формальный термодинамический запрет на образование алмаза.

Необходимо также помнить, что энергия упругого взаимодействия сильно зависит [25] от характера ориентировки межфазных границ: чем ближе мотивы сопрягаемых плоскостей (т. е. максимальное количество наиболее прочных связей или с наибольшей плотностью упаковки) и других кристаллографических элементов контактирующих фаз, тем меньше эта энергия. Неудивительно,

что при прямом превращении графита в алмаз такая взаимная ориентировка кристаллографических элементов имеет место. Упругие поля также могут быть уменьшены за счет полного или частичного нарушения сплошности (когерентности) межфазной границы, что также имеет место при прямых переходах. Часто такая взаимная ориентировка принимается за признак бездиффузионных переходов (типа мартенситных). Однако это далеко не всегда так, поскольку для подобных переходов должна иметь место слабая температурная зависимость и большая (порядка скорости звука) скорость превращения, что для перехода графит — алмаз при статическом нагружении не выполняется.

При рассмотрении прямого перехода графит — алмаз возникает проблема механизма этого превращения. В настоящее время имеется ряд гипотез, тем не менее ни одна из них не отвечает в полной мере накопившимся экспериментальным данным, касающимся структурных особенностей указанных фаз и кинетики данного процесса. В основе полевого описания (для рассматриваемого приближения [27]) фазового превращения лежит предположение, что одна фаза может быть получена из другой путем непрерывного изменения набора параметров φ_i , а двухфазная система представляет собой поле $\varphi_i(r)$, в котором в соответствии с пространственным распределением сосуществующих фаз параметры φ_i изменяются от значений, отвечающих исходной фазе, до конечных. Свободная энергия единицы объема неоднородной системы в каждой точке r пространственных координат зависит от значений $\varphi_i(r)$ в этой точке, а также от взаимодействия выбранного объема с соседними, т. е. от значений параметров φ_i в соседних точках.

Вклад градиентных членов в свободную энергию гетерофазной системы наиболее ощутим в области резкого изменения параметров φ , т. е. вблизи межфазной границы, где параметры испытывают скачок. Наличие градиентного взаимодействия приводит к размытию скачка на некоторый переходный слой. Необходимо отметить, что «полевая модель» предполагает [27], что в кристалле изменение любого параметра φ_i сопровождается смещением узлов решетки. Следовательно, плотность свободной энергии зависит от градиентов смещения — деформаций. Упругое поле, возникающее вследствие контакта фаз с различной собственной деформацией, простирается на глубину порядка радиуса поверхности контакта, и энергия упругого взаимодействия оказывается пропорциональной не площади поверхности контакта, а объему фаз. Это приводит к тому, что происходит частичная трансформация межфазной поверхности энергии в объемную энергию фаз, что может приводить как к смещению равновесия, так и к снижению барьера для зарождения. В случае превращения графита в алмаз, т. е. в однокомпонентной системе, образование более плотной модификации углерода сводится к изменению взаимного расположения узлов решетки и может быть описано как некоторая деформация. При этом деформация является единственным параметром превраще-

ния. К таким деформационным фазовым переходам относятся кооперативные (мартенситные) превращения, которые, возможно, и реализуются при динамических методах синтеза алмаза. Действительно, в этом случае создаются условия, характерные для больших отклонений рассматриваемой системы от равновесия, когда термодинамически выгодной становится двухфазная система. Однако при статическом нагружении прямой переход, вероятно, осуществляется через цепочку метастабильных, а возможно, и виртуальных фаз. При этом речь идет о том, что на линии равновесия, описывающей фазовый переход I рода (к ним относился бы и данный случай), могут существовать особые точки, принадлежащие к фазовым переходам II рода. В частности, это могут быть фазовые переходы II рода в графите за счет удвоения одного (a) или обоих (a, c) параметров решетки с образованием соединений типа карбинов и, возможно, чаолита, т. е. соединений с молярным объемом, приближающимся к молярному объему алмаза. Можно предполагать, что во всех случаях, когда при фазовых переходах I рода имеет место большой скачок объема, необходима такая цепочка переходов и состояний, которая позволила бы избежать значительных упругих напряжений. При этом толщина переходного слоя тем больше, чем значительнее градиентное взаимодействие в области межфазной границы объемов исходной и вновь образующейся фазы [27].

Таким образом, при прямом переходе графита в алмаз протекают как бы два процесса, обеспечивающие минимизацию свободной энергии на каждом этапе перехода в зависимости от размеров зародыша новой фазы: возможности образования промежуточных фаз, нарушения когерентности межфазных границ, релаксации упругих напряжений, а также регуляризации в расположении структурных элементов вплоть до образования макроансамблей кристаллов.

При обсуждении равновесия полиморфных модификаций в растворах часто предполагается, что термодинамические потенциалы атомов (молекул) в растворе и кристалле примерно равны. В общем случае это не так, поскольку игнорируется роль процесса зародышеобразования и соответственно вклад поверхностной межфазной энергии, а также ряда других факторов, которые будут ниже рассмотрены на примере системы графит — раствор углерода в расплаве металла — алмаз. Как правило, особенности перекристаллизации графита в алмаз рассматриваются приближенно, исходя из равенства химических потенциалов графита (или другого углеродсодержащего материала) и алмаза, хотя фазовый переход графит — алмаз как таковой в данном случае отсутствует. При таком подходе не учитывается (как уже выше отмечалось) тот факт, что функция $\mu(p, T)$ в области метастабильности, т. е. области, в которой система неустойчива по отношению к образованию в ней другой фазы, не определена и ее нельзя рассматривать просто как аналитическое продолжение функции из области стабильности системы. Последовательный учет процесса зароды-

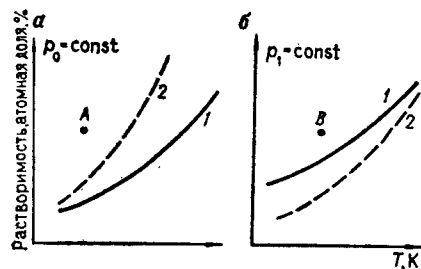


Рис. 103. Растворимость графита (1) и алмаза (2) в области термодинамической стабильности графита (а) и алмаза (б)

чивает графиту большую, чем алмазу, растворимость. Так и создается пересыщение раствора в фазе алмаза. Ранее проведенные исследования (см. гл. 17) процессов алмазообразования в расплаве Ni—Mn с добавками таких металлов, как Cu, Sb, Sn, Ge, показали, что экспоненциальный рост критического давления, т. е. давления, при котором наблюдается зародышеобразование, начиная с некоторых концентраций этих добавок, невозможно объяснить только изменением растворимостей обеих фаз или возрастанием поверхностной межфазной энергии. Аналогично обстоит дело при понижении p - T -параметров расплавов ниже определенной границы.

По-видимому, существенную роль начинают играть такие факторы, как строение и структура расплава. С учетом того, что особенности зародышеобразования в системе графит—расплав металла были рассмотрены выше, в настоящем разделе основное внимание будет уделено зависимости химического потенциала от других факторов: относительных растворимостей, химической активности, структуры и строения расплава.

В случае, когда растворимость компонентов растворителя в выращиваемом кристалле мала, удобно использовать построение кривой температурной зависимости растворимости выращиваемого кристалла в растворителе. Указанная кривая характеризует концентрацию насыщенного раствора, т. е. раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой, в зависимости от температуры. Области, разграниченные данной кривой, отвечают пересыщенным и ненасыщенным растворам. Представляет интерес распространить указанный подход на случай, когда растворенное вещество при кристаллизации может образовывать при определенных условиях различные полиморфные модификации, например графит или алмаз. На рис. 103 показана возможная взаимосвязь между растворимостями полиморфных модификаций углерода—графита и алмаза. При составе и температуре раствора углерода, соответствующем точке А, возможна кристаллизация алмаза. Однако вероятность этого процесса будет незначительна по сравнению

с образованием достаточно сложен, но суть дела заключается в необходимости создания и учета определенного пересыщения ($\Delta\mu$) для преодоления при зародышеобразовании энергетических барьеров различной природы.

В случае использования расплавов металлов термодинамической предпосылкой перекристаллизации графита в алмаз является превышение химического потенциала углерода в системе расплав металла—графит химического потенциала. Это обеспе-

с кристаллизацией графита. Обратную ситуацию отражает положение точки В на рис. 103.

Практическая целесообразность приведенных кривых заключается еще и в том, что они позволяют оценить движущую силу того или иного процесса, которая характеризуется степенью отклонения фактической концентрации раствора C от ее равновесного значения C_0 при данной температуре, т. е. $C - C_0 = \Delta C$, где ΔC носит название абсолютного пересыщения.

Процесс растворения твердого вещества A_s представляет собой частичный случай химического равновесия, описываемого реакцией $A_s \rightleftharpoons A_{\text{раств}}$ с константой равновесия $K = [a]_{\text{раств}}/[a_s]_{\text{раств}}$, где $[a]_{\text{раств}}$ есть равновесная активность в условиях насыщения раствора; $[a_s]_{\text{раств}}$ — равновесная активность твердой фазы. Обычно выбирают стандартное состояние, чтобы активность твердого вещества равнялась единице; тогда $K = [a_s]_{\text{раств}}$.

Если концентрацию выражать в мольных долях, то активность компонента a_i представится соотношением $a_i = \gamma_i C_i$, где γ_i — коэффициент активности. В идеальных растворах растворитель и растворенное вещество подчиняются закону Рауля. В этом случае коэффициент активности растворителя и растворенного вещества равен единице.

Однако реальные растворы, применяемые для выращивания кристаллов, достаточно концентрированы, и расчеты, проводимые на основании предположения о слабом взаимодействии между частицами растворенного вещества, в большинстве случаев неправомерны.

В упомянутой классификации процессов выращивания многокомпонентный рост представляют как рост посредством химического взаимодействия. Однако принципиальной границы между выращиванием из раствора при сильном взаимодействии растворителя с растворенным веществом и выращиванием посредством химического взаимодействия нет. В этом случае роль растворителя считают фактически сводящейся к роли комплексообразователя по отношению к растворенному веществу, обеспечивающего образование комплексов (сольватов), переводящих данное вещество в раствор. Тем не менее рост из жидкой фазы даже при наличии сильного взаимодействия между растворителем и растворенным веществом принято трактовать как выращивание из раствора, если только рост не обусловлен явно необратимыми химическими реакциями [15].

Химический потенциал компонента в реальном растворе может быть представлен следующим соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^{CT} + RT \ln a_i, \quad (28)$$

где μ_i^{CT} — химический потенциал компонента в стандартном состоянии; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; a_i — активность компонента в растворе.

Выбор стандартного состояния в термодинамических расчетах в определенной степени условен и исходит из того, что для

компонента, находящегося в чистом состоянии, $a_i=1$. В этом случае сохраняются формы уравнений, характеризующих термодинамические свойства идеальных растворов.

Очевидно, что для нашей задачи удобно в качестве μ выбрать химический потенциал графита и алмаза в твердом состоянии. Тогда уравнение (28) может быть представлено в следующем виде:

$$\mu_g^l = \mu_g^s + RT \ln a_g; \quad (29)$$

$$\mu_a^l = \mu_a^s + RT \ln a_a. \quad (30)$$

Отсюда

$$\Delta\mu_{g-a}^l = \mu_g^l - \mu_a^l = \mu_g^s - \mu_a^s + RT (\ln a_g - \ln a_a) = \Delta\mu_{g-a}^s + RT \ln \frac{a_g}{a_a}. \quad (31)$$

Анализ уравнения (31) показывает, что при $\Delta\mu_{g-a}^{(e)} = 0$ трехфазовая система, состоящая из раствора углерода, графита и алмаза, находится в равновесии, т. е. зависимости (29) и (30) имеют точку пересечения при определенных значениях p и T . При этом область, лежащая левее T_E , будет отвечать области стабильности алмаза, так как $\mu_g^l > \mu_a^l$. Рассмотрим влияние второго слагаемого на величину $\Delta\mu_{g-a}^l$. Очевидно, что в зависимости от величины отношения a_g/a_a будет меняться знак $RT \ln \frac{a_g}{a_a}$. Если $a_g < a_a$, то

второе слагаемое есть величина положительная, но при $a_g < a_a$ — отрицательная. Это указывает на то, что $\Delta\mu_{g-a}^l$ зависит от природы выбранного металла-растворителя, так как последний может существенно изменять активность графита и алмаза при их взаимодействии с расплавленным металлом. Поскольку в рассматриваемом случае $a_g \gg a_a$, то возможны ситуации, когда $\Delta\mu_{g-a}^l > 0$ при $\Delta\mu_{g-a}^s < 0$, что фактически и является определенным термодинамическим обоснованием возможности образования зародышей или пленок алмаза в области формальной термодинамической неустойчивости при условии растворимости неалмазной фазы, существенно большей алмазной. Однако регулярный рост в этих условиях невозможен, так как неизбежное появление графитовой фазы изменяет системы и приводит (достаточно быстро) к $\Delta\mu_{g-a}^l < 0$. Приведенная выше формула [28] также наглядно демонстрирует необходимость различия в растворимости алмазной и неалмазной фаз. Ясно также, что по мере отклонения раствора от идеального (за счет введения примесей, изменения p - T -параметров и др.) коэффициент активности уменьшается, и, следовательно, для получения определенных пересыщений ($\Delta\mu_{g-a}^l > 0$) необходимы все большие избыточные критические давления по сравнению с формальной линией равновесия $\Delta\mu_{g-a}^s = 0$. Поэтому далеко не во всех растворах углерода в расплавах наблюдается алмазообразование, а тем более регулярный рост. По-видимому, через коэффициент активности можно учесть не только такие факторы, как изменение относительных растворимостей графита и

алмаза, но и степень отклонения раствора от идеального, коэффициенты активности и конфигурации активности комплексов.

На роли структуры и степени упорядочения расплава следует остановиться подробнее. Этот фактор связан с задачей учета упругой энергии при рассмотрении химического потенциала атома в расплаве. Известно, что расплавы имеют вполне или частично упорядоченное строение и содержат области упорядочения — кластеры, доля которых зависит от многих факторов и в особенности от степени отклонения от p - T -параметров плавления. Для расплавов металлов переходных групп типично число атомов $n \approx 5 \cdot 10^3$. Эти кластеры имеют тенденцию к группировке вблизи твердых ядер, особенно вблизи поверхностей с кристаллическим строением, образуют поликластерные участки упорядочения. С этим связано наблюдаемое упорядочение расплава в области металлической пленки, примыкающей к растущим кристаллам алмаза.

Такой подход позволяет учесть вклад в химический потенциал упругой энергии, обусловленной изменением мольных объемов атомов углерода при переходе из расплава (кластеры или области упорядочения) в твердое тело. В рассматриваемом случае имеются две основные причины скачков мольных объемов: 1) за счет изменения окружения и координации атомов в расплаве и в твердом теле и за счет смены структуры кластеров при изменении их химического состава, например, когда имеет место массовая кристаллизация; 2) по-видимому, может реализоваться вблизи параметров затвердевания расплава и, очевидно, сопровождаться значительными изменениями в мольных объемах, приходящихся на один атом углерода. Нас будет интересовать в основном первый случай. Если число атомов в кластере n , то на его поверхности $n^{2/3}$ атомов. Тогда если коэффициент K учитывает разность в мольных объемах углерода на поверхностях кластера и алмаза (можно учесть и объемные атомы), а коэффициент C — растворимость углерода, то с учетом формы кластеров (коэффициент $\gamma \approx 0,3$) относительный скачок объемов равен: $\Delta V_c = \frac{\Delta V}{V} \approx \gamma K C \frac{n^{2/3}}{n} =$

$$= \frac{\gamma K C}{n^{1/3}}. \text{ При } n = 5 \cdot 10^3, C = 3 \cdot 10^2 \text{ и } K = 1 \text{ получим } \Delta V_c \approx 10^{-3}. \text{ Как}$$

известно [27], вклад упругой энергии для таких превращений равен $\Delta\mu_{упр} \approx -E \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2$, где E — один из упругих модулей, например, модуль объемного сжатия. С учетом температурной зависимости модулей упругости для металлов можно рассчитать $\Delta\mu_{упр}$ в единицах необходимого «избыточного» критического давления для компенсации этой дополнительной работы. Тогда для $E \approx 150$ — 200 ГПа получим $\Delta p \approx 0,02$ ГПа. Это минимальное значение при самых благоприятных обстоятельствах ($K \approx 1$). Однако данная цифра может возрасти на порядок и более. Например, для Мп при переходе от ГЦК и ОЦК структуре имеет место такой скачок мольного объема на единицу растворенного углерода, что

$\Delta V_C \approx 5 \cdot 10^{-2}$ и соответственно $\Delta p \approx 1$ ГПа. Интересно отметить, что для включений в алмазе характерно присутствие таких фаз, как NO_3C , Mn_3C , растворов Ni в Mn с различной степенью упорядочения, т. е. согласно рентгеноструктурным данным с минимальным значением ΔV_C .

При таком подходе становится более понятна и роль такой важной при алмазообразовании примеси как азот. Хорошо известен факт влияния азота на степень упорядочения расплавов металлов переходных групп, а также роль азота как отрицательного фактора для процессов диффузии углерода и образования устойчивых карбидов. Неудивительно, что экспериментальные данные по p - T -параметрам алмазообразования при использовании металлов, обычно называемых катализаторами, дают величины, близкие к расчетной кривой равенства ($\mu_g^s = \mu_a^s$), химических потенциалов графита и алмаза (в определенном, разумеется, интервале температур и давлении). Однако ситуация изменяется, как только начинают использоваться расплавы, «неблагоприятные» по растворимости, активности углерода или строению расплава. Формально можно добавить в уравнение для химического потенциала данной фазы дополнительные члены $C_i(g_i)$, описывающие превращение по некоторой внутренней координате y_i . Например, $\Delta\mu_{\text{упр}}$ представляет зависимость от параметра, описывающего упругое взаимодействие при заданном пространственном распределении фаз [25], т. е. имеем:

$$\Delta\mu_{g-a}^e = \Delta\mu_{g-a}^s + RT \ln \frac{\gamma_g C_a}{\gamma_a C_g} + \Delta\mu_{\text{упр}}.$$

Причем линию $\Delta\mu_{g-a}^e = 0$ (по отношению к соответствующей фазе) следует рассматривать как линию разграничения областей стабильных и метастабильных состояний системы (но не самих фаз, как это часто трактуется).

В настоящее время отсутствуют точные экспериментальные значения активностей различных модификаций углерода в расплавах различных металлических систем при высоких давлениях. Однако косвенные данные указывают, что в трехфазных системах в зависимости от выбранного металла-растворителя линия алмазообразования в p - T -координатах (понимается как граница области, отвечающая неустойчивому равновесию) может изменять свое положение.

Кроме того, величина $\Delta\mu_{g-a}^e$ влияет также и на скорости процесса зародышеобразования и кристаллизации. Например, в ряде работ отмечается, что степень активности компонентов раствора проявляется в их способности смачивать сосуществующие фазы. Так, на основании экспериментальных данных по влиянию металлов, слабо взаимодействующих с углеродом (Sb, Sn, Ge, Cu и др.), получена зависимость межфазной энергии на границе алмаз—расплав от концентрации металла, слабо взаимодействующего с углеродом. То, что в расплавах можно получать как нормальные формы габитуса алмаза, так и игольчатые и пластинчатые,

может свидетельствовать о сопоставимости (при определенных условиях) упругой и межфазной поверхностной энергии. Поэтому часто используемый в литературе термин «металл-катализатор» следует понимать как металл, в расплаве которого растворение (различное для графита и алмаза) углеродсодержащих веществ не сопровождается образованием устойчивых комплексов, активность углерода близка к единице, а структура расплава такова, что межфазная энергия на границе алмаза с расплавом невелика и имеет место образование зародышей при давлениях, достаточно близких к условиям линии (границы) равновесия системы. В обратном случае возникнет ситуация, когда необходимое пересыщение не может быть создано из-за неадекватности критического давления, которое настолько смещает температуру плавления, что при заданных параметрах просто невозможно получить расплав данного состава.

Глава 15

АППАРАТУРА ДЛЯ СИНТЕЗА АЛМАЗА

Прессовые установки

Главными частями аппаратуры для синтеза алмаза являются гидравлические прессы и камеры высокого давления. В настоящее время для исследовательских целей и производственных задач, связанных с дальнейшим изучением и промышленным изготовлением алмазов и других сверхтвердых минералов, используются прессы специального назначения, разработанные Всесоюзным ордена Ленина научно-исследовательским и проектно-конструкторским институтом металлургического машиностроения (ВНИИ-МЕТМАШ).

Характерными особенностями прессов, предназначенных для синтеза алмаза, являются повышенная жесткость станины и малый рабочий ход гидравлического поршня, способного плавно развивать предельные усилия, передаваемые на устройство или камеру высокого давления. Описываемые прессы содержат один гидроцилиндр, расположенный в нижней части станины.

Одним из первых прессов серийного выпуска, предназначенных для синтеза алмаза, был пресс модели Д0.137А, развивающий усилие 5МН (станина пресса литая). Прессы моделей Д0.043 усилием 20МН и Д0.052 усилием 160МН содержат оригинальное техническое решение.

Станина пресса модели Д0.043 состоит из нескольких раздельно изготавливаемых элементов. Две стойки прямоугольного сечения располагаются между верхней и нижней поперечинами, наружные поверхности которых выполнены в виде полуокружностей. На стойки и поперечины свободно одеваются два бандаж О-образной формы корытообразного сечения, в полостях которых расположена многослойная обмотка, выполненная с заданным натяжением из высокопрочной стальной ленты. После установли

Таблица 21

Основные технические данные процессов

Характеристика	Д0.137А	Д0.043	Д0.052
Усилие, МН	5	20	160
Ход подвижной траверсы, 10^{-3} м	25	75	400
Размеры стола, м	$0,4 \times 0,6$	$0,5 \times 0,8$	$2,0 \times 3,1$
Открытая высота, м	0,4	0,6	3
Давление жидкости в приводе прессы, 10^5 Па	320	1200	800
Масса, 10^3 кг	4,55	10,6	499

бандажей создают давление в гидроцилиндре и через монтажную вставку производят распор поперечин. Усилие, развиваемое гидроцилиндром, несколько превышает номинальное. В образовавшийся зазор между верхней поперечиной и верхними торцами стоек вставляют две мерные проставки, фиксирующие все элементы станины в напряженном состоянии. Поскольку рабочее усилие гидросистемы несколько ниже монтажного, в процессе эксплуатации прессы постоянно обеспечивается стабильная жесткость системы: станина прессы — камера высокого давления. Подобное исполнение придает повышенную жесткость несущим элементам прессы и позволяет использовать гидросиловую аппаратуру на высоких режимах работы.

Устройство станины прессы модели Д0.052 подобно устройству станины прессы модели Д0.043. Если пресс модели Д0.043 позволяет размещать в своем рабочем пространстве камеры высокого давления массой 100—200 кг, то в рабочем пространстве прессы модели Д0.052 возможно использование камер высокого давления массой в несколько тонн.

Пресс модели Д0.052 можно считать уникальным по максимальному рабочему усилию, равному 160 МН, по размерам выдвижного стола, равного $3 \times 3,7$ м, и по высоте рабочего пространства — 3 м. Кроме того, гидропривод прессы, электрическая и электронная системы позволяют проводить весь цикл синтеза в автоматическом режиме, осуществляя в широких пределах заданную скорость подъема, выдержки и сброса давления. Уменьшенные габариты описанных прессов, незначительный вес на единицу развиваемого усилия, простота монтажа и демонтажа весьма выгодно отличают их от других конструктивных решений (табл. 21).

Аппаратура для нагрева реакционного объема, размещенного в камере высокого давления, состоит из силовой части, в которую входят понижающий трансформатор и токоввод. Кроме того, аппаратура оборудована приборами контроля электрической мощности, напряжения и тока, а также имеет систему терморегулирования теплового режима в процессе синтеза (рис. 104). Электрическая мощность силовой части определяется рабочими температу-

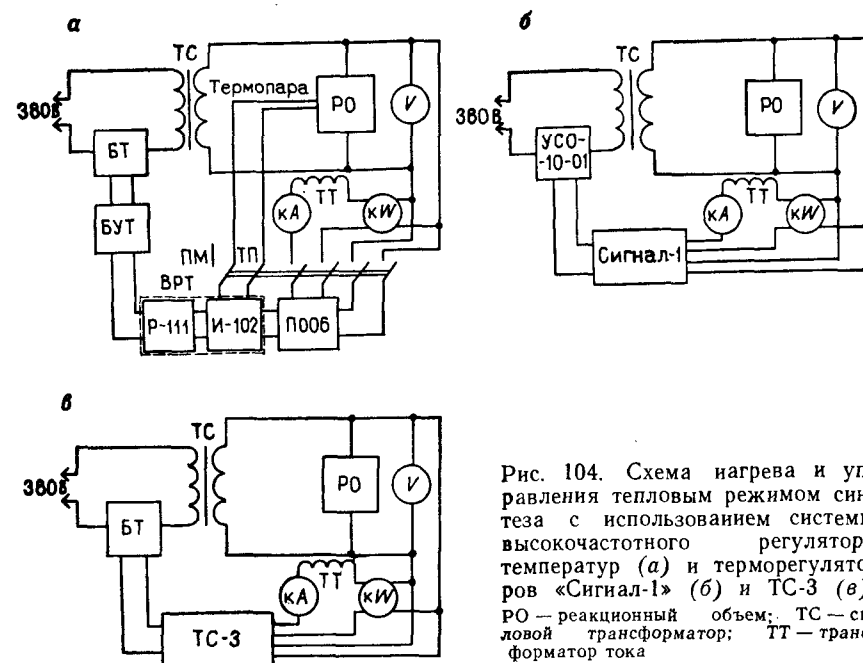


Рис. 104. Схема нагрева и управления тепловым режимом синтеза с использованием системы высокочастотного регулятора температур (а) и терморегуляторов «Сигнал-1» (б) и ТС-3 (в): РО — реакционный объем; ТС — силовой трансформатор; ТТ — трансформатор тока

рами синтеза алмаза, объемом зоны, в которой создается высокая температура, и способом нагрева реакционной зоны. В зависимости от сочетания этих факторов мощность нагрева оснастки указанных прессов может изменяться от сотен ватт до десятков киловатт.

Интенсивный теплообмен реакционного объема с материалом контейнера и деталями камеры и изменение его тепло- и электрофизических характеристик в процессе кристаллизации алмаза определяют тепловой режим синтеза. Поэтому важнейшими функциями системы терморегулирования являются эффективный контроль за температурным режимом в труднодоступной рабочей зоне и регулирование выбранного электрического параметра с высокой точностью посредством программного управления. Малая инерционность внутреннего электронагревателя камеры синтеза требует применения быстродействующих устройств, не содержащих подвижных и релейных элементов. Указанным требованиям отвечают как системы, использующиеся в качестве терморегулятора многоцелевого назначения, например, высокоточный регулятор температуры (ВРТ), так и специализированные устройства для управления режимом синтеза сверхтвердых материалов. При этом чаще всего в качестве регулируемого параметра выбирается электрическая мощность, однако в ряде случаев терморегулирование ведут по величинам тока или напряжения, подаваемого к нагревателю камеры синтеза.

Система ВРТ, состоящая из аналогового блока Р—111 и измерительного И-102, работая в комплексе с установленной в реакционном объеме задающей платино-платинородиевой термопарой и тиристорным усилителем У-252, состоящим из фазоимпульсного управляющего устройства БУТ-01 и силового блока БТ-01 (см. рис. 104, а), обеспечивает при отсутствии дрейфа термодатчика прецизионное регулирование электрической мощности и температуры в рабочем режиме с относительными погрешностями не хуже $+0,25\%$ и $+0,06\%$ соответственно. Вследствие трудоемкости ввода термопары в реакционный объем в качестве задающего элемента для системы ВРТ, часто применяется преобразователь мощности П006 — переключатель в положении ПМ (см. рис. 104, а), вырабатывающий сигнал, пропорциональный подводимой к нагревателю камеры синтеза электрической мощности. Сигнал с термопары или с преобразователя мощности, поступая в блок И-102, сравнивается со значением, задаваемым аналоговым блоком. При отклонении температуры или мощности от заданной сигнал рассогласования, вырабатываемый системой ВРТ, поступает в блок управления тиристорами и затем в блок тириستоров, управляющих током в первичной обмотке силового трансформатора.

Серия специализированных терморегуляторов «Импульс», «Сигнал», «Синтез» разработки Всесоюзного научно-исследовательского института абразивов и шлифования (ВНИИАШ) предназначена прежде всего для управления тепловым режимом синтеза алмазов в промышленных условиях. Указанные регуляторы, в частности «Сигнал-1», осуществляют управление нарастанием тока в цепи нагрева и стабилизацию заданного напряжения. На вход регулятора подаются два сигнала управления: напряжение нагревателя и напряжение, пропорциональное току нагрева, снимаемое с трансформатора тока (см. рис. 104, б). Регулятор работает в комплексе с магнитным усилителем типа УСО-10-01, нагруженным на первичную обмотку силового трансформатора. Погрешность поддержания заданного значения напряжения $\pm 1,5\%$. Кроме управления режимом, устройство оценивает состояние оснастки в процессе синтеза по изменению скорости нарастания тока и при аварийном ее состоянии выдает сигнал на прекращение процесса.

Специализированный для синтеза сверхтвердых материалов терморегулятор ТС-3 разработки Центрального конструкторского бюро (ЦКБ) АН БССР позволяет регулировать температурный режим как по электрической мощности нагрева, так и по напряжению. Погрешность регулирования по первому параметру не превышает $\pm 1\%$, по второму — $\pm 0,5\%$. Терморегулятор, работающий по пропорционально-интегральному закону управления, построен по принципу статической замкнутой системы автоматического регулирования, отслеживаемым параметром которой является электрическая мощность или напряжение, подводимое к нагревателю камеры синтеза. Входными сигналами ТС-3 служат ток в обмотке трансформатора тока и напряжение на нагревателе (см. рис. 104, в). Выходной величиной терморегулятора является дей-

ствующее значение напряжения на трансформаторе нагрева, регулируемое блоком тиристоров.

В целом описанные устройства обеспечивают эффективное регулирование как коротких, порядка нескольких минут, промышленных режимов синтеза алмазов мелких фракций, так и режимов длительностью в десятки часов, используемых при выращивании крупных кристаллов.

Камера высокого давления и средства создания давления и температуры

Из разнообразных конструкций камер высокого давления, которые используются для синтеза алмаза, наибольшее распространение как в промышленности, так и при научных исследованиях получила камера одноосного сжатия типа «наковальня с углублениями», особенность которой заключается в технологичности изготовления и эксплуатации.

Известен ряд модификаций наковален (матриц), отличающихся формой углублений (сфера; сфера, сопряженная с конусом) и рельефом торцов (тороид, елочка, ромашка и др.), не затрагивающих принципиальных особенностей конструкции. Наковальни с углублениями являются наиболее ответственными деталями камеры высокого давления, так как должны обладать наивысшим из всех других деталей пределом прочности на сжатие и способностью длительно выдерживать воздействие высоких температур. Наковальни в основном изготавливаются из твердого сплава (сплав карбида, вольфрама и кобальта), который обладает существенным недостатком: он хрупок при чистом сжатии. Для повышения работоспособности наковален они скреплены набором стальных колец, напрессованных друг на друга с натягом по конусу. Наиболее нагруженными участками наковален, испытывающими давление, превышающее давление в реакционном объеме, являются торцы наковален, обращенные друг к другу. Наивысшее давление на самих торцах возникает на кромках между углублениями и торцами. Характерной особенностью полости, образованной углублениями в наковальнях при их сближении, является соотношение $D > H$, где D — диаметр полости; H — высота полости.

При полной рабочей нагрузке между торцами наковален образуется запирающий слой заусениц из материала контейнера. Этот слой является наиболее деформированным и сжатым материалом в камере высокого давления, который способствует созданию запирающего или тормозящего эффекта, предотвращающего вытекание основной массы контейнера из полостей, образованных углублениями в наковальнях.

Как показала практика, использование «рельефных торцов» наковален вместо «гладких» позволяет увеличить углубления в наковальнях, а в конечном счете и полезный реакционный объем без повышения усилия пресса.

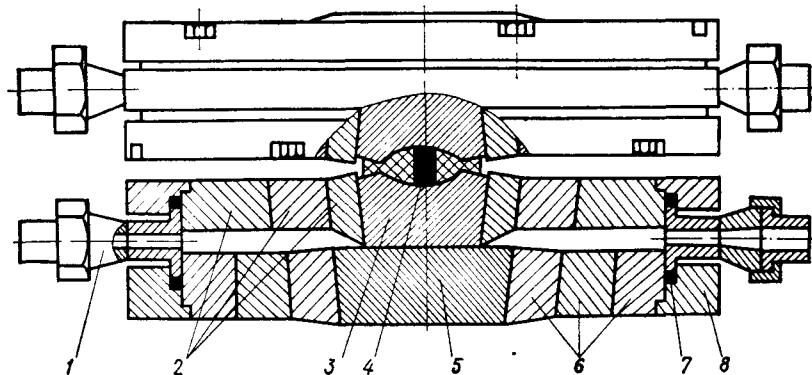


Рис. 105. Схема камеры высокого давления.

1 — штуцер системы охлаждения; 2 — кольца, поддерживающие наковальню; 3 — наковальня; 4 — реакционный объем; 5 — подставка; 6 — система поддержки подставки; 7 — уплотнение; 8 — корпус

Необходимость проведения синтеза алмаза при высоких давлениях и температурах в течение длительного времени требует интенсивного охлаждения наковален и камеры высокого давления в целом. Такая конструкция камеры высокого давления была разработана во ВНИИСИМСе. В этой камере наковальни (рис. 105) с набором стальных колец (блок-матрица) опираются на твердосплавные опорные плиты, также скрепленные набором стальных колец (блок-подставка). Одна наковальня и подставка с наборами стальных колец представляют как бы два диска, между которыми образована кольцевая полость, замкнутая по периферии обечайкой. Обечайка соединяет диски и несет на себе два штуцера для подвода в полость охлаждающей жидкости и отвода ее в сливную магистраль.

Положительной особенностью камеры описанной конструкции является фиксированное положение наковальни относительно опорной плиты, что способствует приработке плоскостей наиболее ответственных и дорогостоящих деталей, повышая их взаимную стойкость.

Камера высокого давления конструкции ВНИИСИМС была выполнена для различных объемов полостей сжатия — от $2,2 \cdot 10^{-6}$ до $85 \cdot 10^{-6}$ м³. Опыт эксплуатации упомянутых камер показывает, что с увеличением размеров наковален стойкость их снижается. Стойкость наковален зависит от марки твердого сплава, его свойств, качества изготовления, от деталей, взаимодействующих с наковальней уровня, технологии их изготовления и сборки, а также от интенсивности эксплуатации. От действия давления и температуры в теле наковальни возникают трещины, а часть наковальни, контактирующая с реакционным объемом, подвержена выгоранию. Многолетняя практика использования такой камеры высокого давления показывает, что камера обеспечивает проведе-

ние циклов синтеза алмаза с высокой воспроизводимостью результатов в интервале давлений 4—7 ГПа при температурах 1300—1900 К при длительности циклов от нескольких минут до десятков часов.

Величина достигаемого давления, его распределение в реакционном объеме, эффективность и срок службы наковальни во многом определяются выбором среды, передающей давление, роль которой выполняет упругопластический материал контейнера. Этот материал, служащий для передачи давления на реакционный объем, должен пластически деформироваться в условиях высокого давления, обладать низким сопротивлением сдвигу и высоким внутренним трением на контакте с поверхностью наковален. Последнее необходимо для ограничения вытекания контейнера и герметизации камеры. Кроме того, материал контейнера должен быть термостойким, химически инертным к среде кристаллизации алмаза, обладать низкой тепло- и электропроводностью.

Указанным требованиям удовлетворяют пирофиллит (алюмосиликат), литографский камень (основной компонент CaCO_3), а также компоненты на их основе. Недостатком этих материалов являются невысокая их химическая инертность в условиях синтеза алмаза и переход CaCO_3 в более плотные фазы-арагонит и кальцит. При этом кроме загрязнения среды кристаллизации изменяются электропроводящие свойства реакционного объема, что обуславливает нестабильность поля температур, а также снижает давление в камере синтеза. Избежать указанных нежелательных эффектов позволяет комбинированный контейнер, прилегающая к реакционному объему область которого выполнена из высоко термо- и химически стойкого, не испытывающего фазовых превращений материала, например Al_2O_3 , BeO, BN и др.

Для оценки давления в камере синтеза широко применяется метод калибровки при комнатной температуре, основанный на сопоставлении усилия пресса и давления полиморфного превращения в реперном веществе. В качестве реперов при давлении до 10 ГПа используются чистые металлы Ce, Bi, Tl, Ba, Yb, для которых значения давления превращений согласно Международной шкале 1968 г. составляют Ce=0,7; Bi I—II=2,55; Bi II—III=2,69; Tl II—III=3,67; Yb I—II=4,0; Ba I—II=5,9; Bi V—VII=8,9 ГПа и халькогениды CdSe=3,03; CdTe=3,53; ZnTe=4,01; Pb Se=4,23; PbTe=4,97 ГПа. Полиморфные превращения в указанных веществах фиксируются по изменению их электропроводности. Датчик давления, состоящий из изолирующих прокладок, между которыми в контакте с проводящими элементами сжимаемого объема находится реперное вещество, помещается чаще всего непосредственно в реакционное пространство (рис. 106). Давление в гидросистеме пресса, соответствующее началу полиморфного превращения, регистрируется в момент начала изменения электросопротивления датчика. Схема калибровки (рис. 107, а) разработки ВНИИСИМС, входящая в комплекс электрооборудования установки для кристаллизации алмаза, позволяет без разъединения

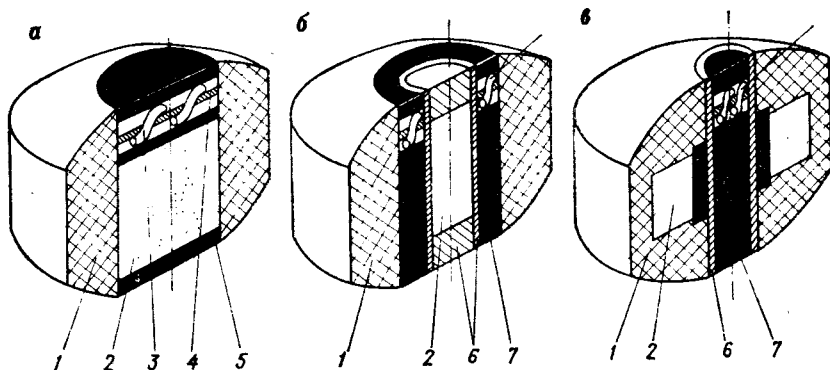


Рис. 106. Схема компоновки контейнера при прямом (а), косвенном (б) и центральном (в) нагреве реакционного пространства:
1 — контейнер; 2 — реакционный объем; 3 — датчик давления; 4 — изолирующая прокладка (бумага); 5 — графит; 6 — защита реакционного объема; 7 — нагреватель

шин в цепи нагрева измерять электрсопротивление датчика на переменном токе. Сигнал, пропорциональный скачку сопротивления, переступает (при положении переключателя Π_1 «калибровка») с трансформатора тока ТТ через фазовый детектор D_1, D_2, C_1, C_2 на индикатор (μA) и фиксируется. В положении переключателя «синтез» схема калибровки отключается. Максимальная погрешность оценки давления при комнатной температуре по данной методике с использованием описанного устройства для камер объемом $(2,5-85) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ составляет $+0,05-0,08 \text{ ГПа}$. Для камеры типа «наковальня с углублениями» зависимость давления в реакционном объеме от усилия пресса в интервале до 4,5 ГПа близка к линейной (см. рис. 107, б). Уменьшение наклона этой зависимости с увеличением объема камеры указывает на снижение эффективности генерации давления.

Нагрев камеры до рабочих температур приводит к возрастанию давления в ней. Прирост давления вызван в основном термическим расширением материалов контейнера. В аппаратуре типа «наковальня с углублениями» при нагреве реакционного объема до 1500—1700 К давление возрастает на 17—64 % от исходного при комнатной температуре.

В аппаратуре для синтеза алмаза наиболее оптимален контроль температуры, сочетающий измерения с помощью термопар и оценку температуры по ее зависимости от электрической мощности нагрева. Метод применим как при изучении теплового поля, так и для контроля температуры в реакционном объеме при кристаллизации алмаза. При указанных измерениях обычно применяются хромель-алюмелевая (ХА) — в диапазоне до 1570 К и платина-платинородиевая $Pt-Pt \cdot 10\% Rh$ (ПП-1) в интервале 1570—1870 К термопары. Использование этих датчиков определяется их высокой стабильностью и воспроизводимостью отсчетов,

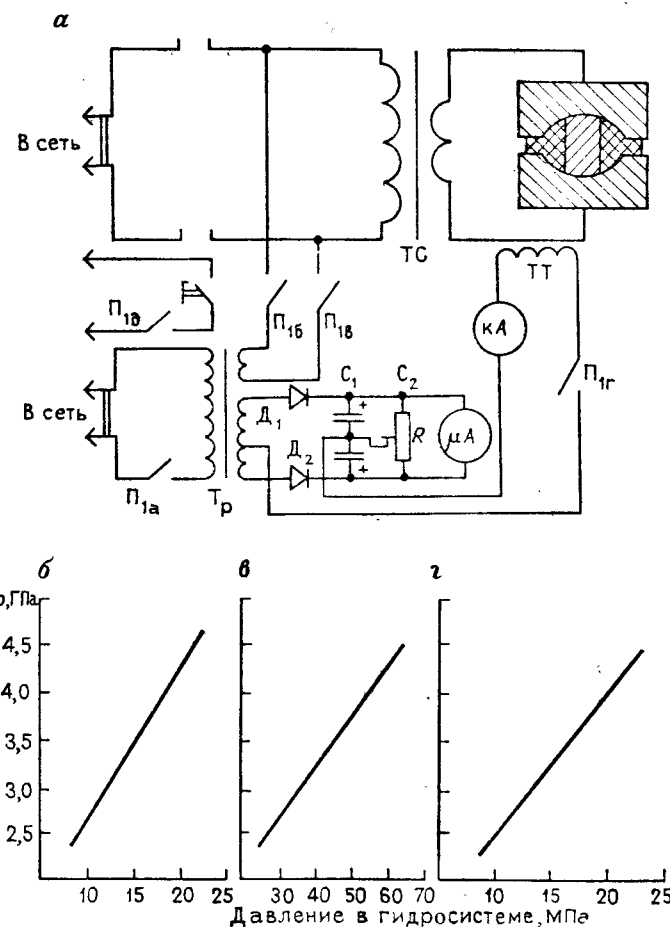


Рис. 107. Схема калибровки реакционного объема по давлению (а) и калибровочные зависимости камер объемом $2,5 \cdot 10^{-6}$ (б), $11,5 \cdot 10^{-6}$ (в) и $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (г):
Штриховкой показан реакционный объем

пластичностью и достаточной механической прочностью электродов, а термопары ХА характеризуются также высоким коэффициентом термо-э. д. с. и малой теплопроводностью электродов. Измерения обычно проводятся потенциометрическим методом регистрирующими приборами с ручной компенсацией, например, ПП-63 или автоматическими ПДС-021, ЭПП-09 и др.

Основные трудности, возникающие при подготовке и проведении измерений температуры в камере синтеза с помощью термопар, связаны с обеспечением целостности электродов, учетом вклада искажающих тепловых потоков по вводам и дрейфам термодатчиков. Предохранение термоэлектродов от разрушения

достигается снижением воздействующих на них растягивающих напряжений. Это обеспечивается размещением вводов в специальных канавках в кромках наковален вне зоны наибольших напряжений и интенсивного течения материала контейнера или оптимизацией формы и размеров контейнера и каналов для электровводов в нем. В последнем случае термоэлектроды размещаются в каналах с увеличивающимся от центра к периферии диаметром и могут иметь форму спирали, а каналы заполняются веществом с коэффициентом внутреннего трения меньшим, чем у материала контейнера, например тальком.

Неоднородное поле температур в рабочем объеме камеры высокого давления в камере синтеза определяет интенсивные тепловые потоки по электродам термодары, искажающие температуру в месте установки спая датчика. Оценить соответствующую погрешность измерения, имеющую систематический характер, позволяет изучение распределения температуры по длине термоэлектродов. Оценки, полученные таким образом, при давлении 3,7—4 ГПа (рис. 108) показывают, что с увеличением реакционного объема камеры, уменьшением сечения электродов и теплопроводности их материала погрешность снижается. С повышением температуры ошибка измерения растет.

Основной причиной дрейфа термодар в условиях синтеза алмаза является их загрязнение примесями, диффундирующими при наличии градиента температуры из окружающей среды и защитных оболочек. Нестабильность легко оценить экспериментально по изменению во времени отношения отсчетов двух датчиков, установленных в идентичном положении в реакционном объеме, один из которых контактирует с активной средой, другой — с инертной. Зафиксированный подобным образом дрейф при среднем термоградиенте $35 \cdot 10^3$ К/м, $p=3,7-4$ ГПа и $T=1270$ К с использованием в качестве инертной среды Al_2O_3 (марки ХЧ) был максимален для ХА-датчика в контакте с графитом и за 180 мин составил 9 %. Для ПП-1 за то же время дрейф не превысил 1,5 % (рис. 108, в). В контакте с фторфлогопитом и материалом « Al_2O_3 + жидкое стекло» термодара ХА в пределах ошибки измерения стабильна при 1270 К в течение не менее 360 мин. Для ПП-1 в тех же условиях зафиксирован дрейф со скоростью $7 \cdot 10^{-3}$ К/с, обусловленный в первом случае загрязнением датчика примесями (особенно железа), присутствующими в сплаве, во втором — образованием силицида платины. Эффективная защита термодар при температурах 1300—1900 К в длительных режимах синтеза обеспечивалась с помощью стандартных керамических чехлов и экранов на основе оксидов Al_2O_3 и BeO .

Легко учесть влияние высокого давления на показания термодар при давлении до 5 ГПа и температуре 1900 К. В целом результирующая систематическая ошибка складывается из ошибок, определяемых тепловыми потоками по электродам σ_T , дрейфом σ_d и влиянием давления σ_p :

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_d + \sigma_p.$$

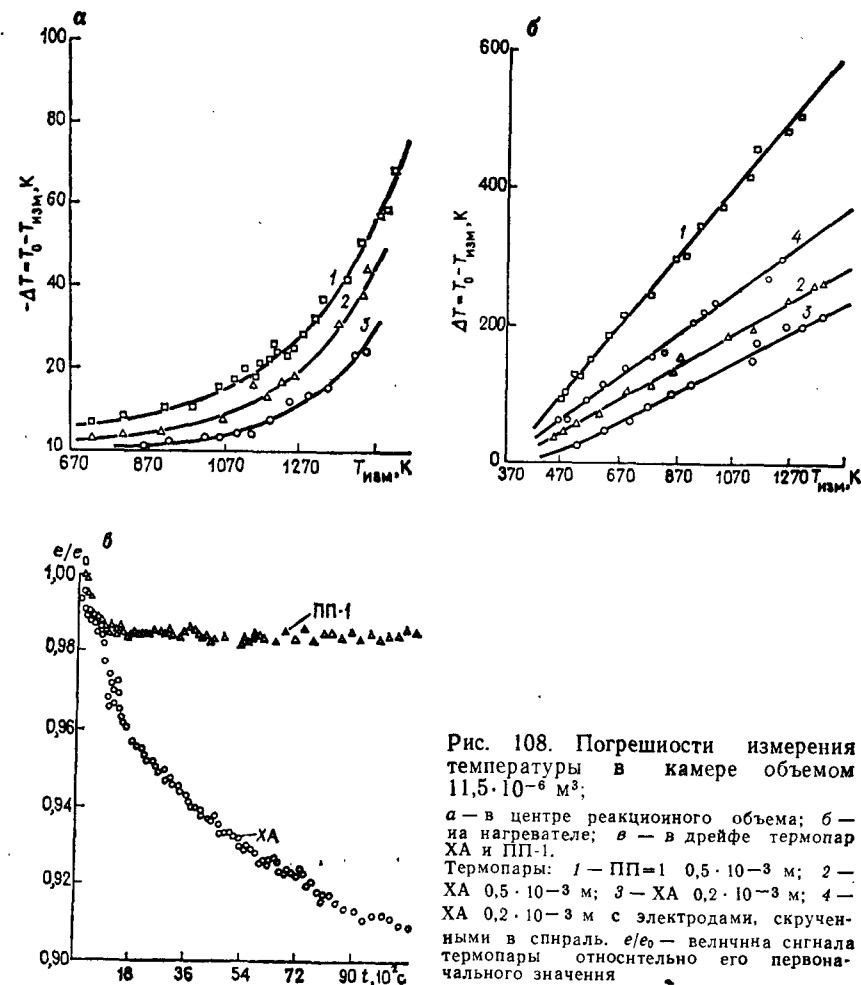


Рис. 108. Погрешности измерения температуры в камере объемом $11,5 \cdot 10^{-6}$ м³;

а — в центре реакционного объема; б — на нагревателе; в — в дрейфе термодар ХА и ПП-1. Термодары: 1 — ПП-1 $0,5 \cdot 10^{-3}$ м; 2 — ХА $0,5 \cdot 10^{-3}$ м; 3 — ХА $0,2 \cdot 10^{-3}$ м; 4 — ХА $0,2 \cdot 10^{-3}$ м с электродами, скрученными в спираль. e/e_0 — величина сигнала термодары относительно его первоначального значения

Введение этой ошибки как поправки к отсчетам термодары необходимо для корректного измерения температуры. Случайная составляющая погрешности измерения температуры определяется погрешностью градуировки термодар, инструментальной ошибкой регистрирующего прибора и погрешностью оценок составляющих систематической ошибки. В камерах объемом $(2,5-85) \cdot 10^{-6}$ м³ при температурах 600—1900 К случайная составляющая погрешности $\pm (9-30)$ К.

Измерения с помощью термодар позволяют получить зависимость температуры в реакционном объеме от подводимой электрической мощности $T(W)$ и использовать ее как калибровку камеры по температуре, при этом производная $\partial T/\partial W$ будет характеризовать эффективность нагрева. Конкретный вид зависимости

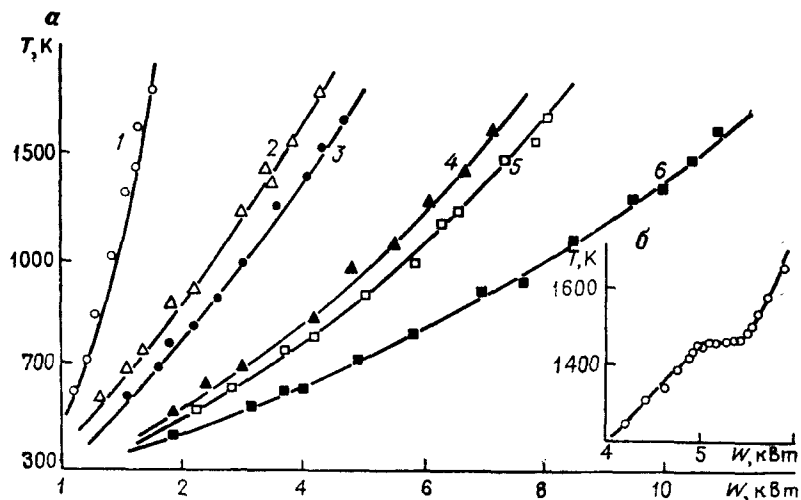


Рис. 109. Зависимости температуры в реакционном объеме от электрической мощности (а) при прямом (2, 4, 6) и косвенном (1, 3, 5) нагревах в камерах объемом $2,5 \cdot 10^{-6}$ (1, 2), $11,5 \cdot 10^{-6}$ (3, 4) и $85 \cdot 10^{-6}$ м³ (5, 6); б — влияние плавления металла-растворителя на ход зависимости $T(W)$

$T(W)$ определяется способом нагрева, размерами реакционного объема, а для прямого нагрева также и электро- и теплофизическими свойствами его содержимого (рис. 109). Нагрев может осуществляться как прямым пропусканием тока через проводящий реакционный объем (прямой нагрев), так и с помощью установленного в контейнере специального нагревателя (косвенный нагрев). Очевидно, что эффективность прямого способа нагрева ниже, чем косвенного. С увеличением объема камеры величина $\partial T / \partial W$ снижается. Для обоих способов нагрева камер различного объема зависимость $T(W)$ хорошо аппроксимируется квадратичной функцией $T = aW^2 + bW + c$, где a , b , c — эмпирические коэффициенты. Повышение эффективности нагрева с увеличением температуры, т. е. нелинейность $T(W)$, обусловлено уменьшением (с ростом T) электропроводности графита — материала нагревателя и основного компонента содержимого реакционного объема. В области рабочих температур 1370—1620 К для камер со сжимаемым пространством $2,5 \cdot 10^{-6}$, $11,5 \cdot 10^{-6}$ и $85 \cdot 10^{-6}$ м³, имеющих геометрически подобные реакционные объемы и нагреватели, средняя эффективность нагрева при прямом способе составляла 0,35; 0,25 и 0,15 К/Вт, при косвенном — 1,3; 0,39 и 0,27 К/Вт соответственно.

Монотонный ход $T(W)$ при прямом нагреве в присутствии слоев металла наблюдается только до температуры его плавления, в момент достижения которой на зависимости $T(W)$ появляется «ступенька», обусловленная поглощением скрытой теплоты плавления (см. рис. 109, б). Так как $T_{пл}$ металла есть функция давления, положение «ступеньки» на кривой $T(W)$ также зависит от давления.

Для эвтектического сплава NiMn начало перегиба при $p = 4$ ГПа было зафиксировано в интервале 1420—1435 К. После плавления металла температура в камере с увеличением мощности нагрева вновь возрастает, но более плавно, чем в твердой фазе.

С учетом указанных факторов относительная погрешность способа оценки температуры по калибровочным зависимостям $T(W)$ не превышает 4—5 %, что несколько выше, чем при использовании термпары. Однако методическая простота делает его предпочтительным при проведении серийных циклов синтеза, а эмпирическая зависимость $T(W)$ позволяет заранее оценить требуемую мощность нагрева камеры. Последнее необходимо также для задания закона при автоматическом регулировании теплового режима синтеза.

Особенности распределения температур и давлений в камере высокого давления

Важнейшей предпосылкой стабильного и воспроизводимого синтеза алмаза в твердофазовой аппаратуре является оптимизация процесса генерации высокого давления и его распределения в сжимаемом объеме. В связи с этим рассмотрим динамику деформации контейнера из литографского камня при создании высокого давления в камере наковальни со сферическими углублениями. Для исследования контейнеры изготавливались составными из концентрических колец с фиксированными границами, радиус кривизны их торцевых поверхностей был близок радиусу углублений в наковальнях. Контейнеры имели различную относительную высоту h/H и относительный диаметр d/D (h , d и H , D — соответственно высота и диаметр контейнера, глубина и диаметр лунки в наковальне). В реакционный объем помещались блоки графита и датчики давления на основе Bi, Tl, Yb. После нагружения и распределения камеры по осевым сечениям контейнеров определялось смещение его отдельных слоев.

На рис. 110 видно, что в начальный период нагружения камеры интенсивность течения материала контейнера велика по всему его объему (кривые 1, 2, 3). При этом в теле контейнера возможны как сдвиговые (типичные для несжимаемого тела) так и пластические деформации, характерные для вязкой среды (см. рис. 110, а, б). Запорный слой образуется преимущественно из материала периферийной зоны, и его формирование происходит с уменьшением толщины. При последующем сжатии выполаживание зависимостей δ_r и δ_r' от усилия прессы (см. рис. 110, в, г) показывает, что интенсивность течения материала контейнера в периферийной зоне резко уменьшается (кривые 3), а в прилегающей к реакционному пространству падает до нуля (кривые 1). Толщина запорного слоя становится малой, и силы внутреннего трения в нем препятствуют экструзии передающей давление среды. В этой фазе деформация контейнера происходит пластически и сопровождается уплотнением его материала. На контакте с лунками и

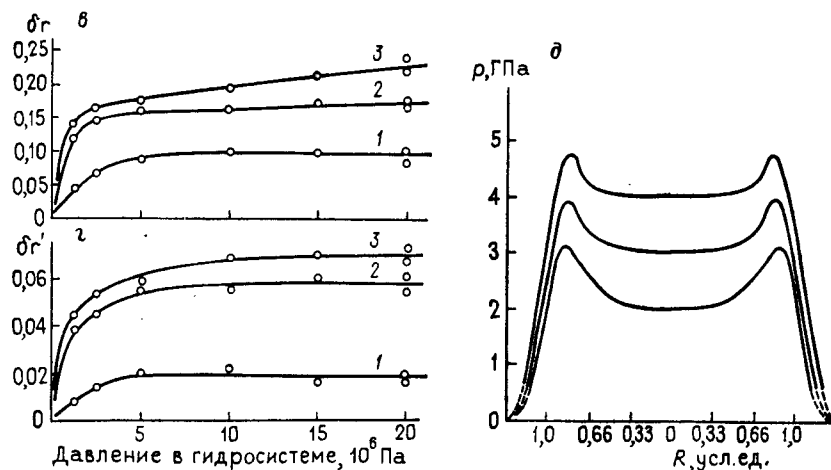
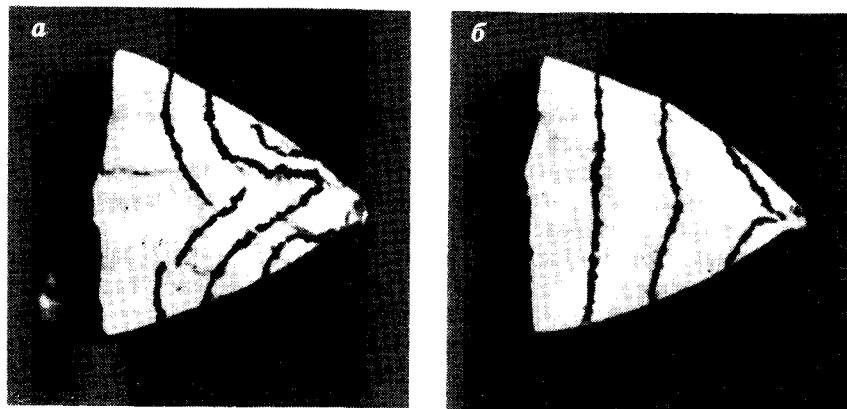


Рис. 110. Деформация контейнера камеры объемом $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ в зависимости от давления в гидросистеме пресса ДО 137А при нагружении до 4 ГПа. а-б — осевое сечение контейнера: а — $h/H=2,62$; б — $h/H=2,09$; в-г — относительное смещение слоев контейнера (δr): в — в плоскости разреза наковален; г — на контакте с поверхностью лунки $\sigma r' = \frac{r' - r}{r}$; д — распределение давления в контейнере в плоскости разреза наковален.

Относительные радиусы (r_0/R) выделенных слоев: 1 — 0,61; 2 — 0,72; 3 — 0,8. R — радиус лунки; r_0 , r и r' — соответственно расстояния выделенного слоя от оси контейнера до сжатия, после сжатия в центральном сечении и на контакте с лункой

в прилегающих областях интенсивность течения материала контейнера существенно ниже, чем в центральном сечении, что обусловлено значительными силами трения, возникающими при скольжении литографского камня по рабочей поверхности наковален. Анализ результатов показывает, что степень деформации контейнера при сжатии находится в прямой зависимости от величины

параметров h/H и d/D , изменяющихся в интервале 2,09—2,62 и 0,25—1 соответственно.

При высоких значениях h/H все области контейнера подвергаются интенсивной пластической или сдвиговой деформации и в образовании запорного слоя участвует материал не только периферийной, но и близкой к центру зоны (см. рис. 110, а). С уменьшением h/H и увеличением d/D запорный слой формируется на более ранней стадии сжатия, что обеспечивает эффективную поддержку внутренней области контейнера, материал которой деформируется без сдвига с минимальным смещением в радиальном направлении (см. рис. 110, б).

Распределение давления по сжимаемому объему в стационарном состоянии носит резко неоднородный характер. Давление на границе реакционного объема в плоскости разреза наковален превышает давление в центре на 0,1—0,15 ГПа (см. рис. 110, д). По мере удаления от реакционного объема давление растет и достигает максимума в области сжимаемого пространства, расположенной на расстоянии $(2-2,5) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ от кромки углубления. С ростом давления в камере зона с практически постоянным давлением увеличивается, а разница между минимальным и максимальным давлениями уменьшается. Так, с повышением давления с 2 до 4 ГПа эта разница снижается от 75 до 19 %. При последующем удалении от центра давление резко снижается до атмосферного. Падение давления происходит в основном в области запорного слоя, прилегающей к сжимаемому объему камеры, при этом максимальный градиент давления в запорном слое достигает $1,6 \cdot 10^3 \text{ ГПа/м}$.

Результаты исследований деформации контейнера и распределения давления в нем позволяют оптимизировать условия эксплуатации камер данного типа с различным объемом для конкретных режимов синтеза, повысить механическую стойкость датчиков, вводимых в камеру, уменьшить деформацию реакционного объема и нагревателя и осуществить его защиту от расплава металла. Последнее способствует повышению стабильности и воспроизводимости поля температур в камере синтеза.

Имеющийся экспериментальный материал показывает, что кинетика процесса синтеза алмаза и свойства образующихся кристаллов находятся в определенной зависимости от характера поля температур в камере. Кроме того, оценки параметров теплового поля необходимы для оптимизации работы камеры и задания закона регулирования теплового режима кристаллизации.

В режиме ввода температура в системе камера — реакционный объем, рассматриваемой для упрощения задачи как единое тело, определяется переходной характеристикой $T=T(t)$. Вид зависимости $T=T(t)$ дает решение стандартной задачи нестационарной теплопроводности. Полагаем систему одномерной с началом координат в центре камеры, а плотность распределения источников тепла постоянной по всему объему системы. При этом торцы камеры будут иметь координаты $\pm H$, а суммарная мощность начи-

нающих действовать практически мгновенно источников равна Q . Интенсивный теплоотток с торцов охлаждаемых наковален позволяет пренебречь теплообменом по боковой поверхности. В указанных предположениях уравнение нестандартной теплопроводности имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{\rho c} Q,$$

а его решение при граничных условиях $T(\pm H, t)$ и начальном $T(\pm H, 0) = 0$:

$$T(x, t) = \frac{H^2}{4\lambda} Q \left\{ 1 - \frac{x^2}{H^2} - \frac{32}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \cos \frac{2n+1}{H} \pi x \exp \times \right. \\ \left. \times \left[-\frac{\pi^2 (2n+1)^2 \kappa t}{4H^2} \right] \right\}, \quad (32)$$

где λ и κ — обобщенные коэффициенты тепло- и температуропроводности системы; ρ — средняя плотность материала; c — теплоемкость системы.

В нестационарном режиме решение (32) для центра камеры ($x=0$) может быть аппроксимировано выражением

$$T(0, t) = T_{\max} \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi^2 \kappa t}{4H^2} \right) \right], \quad (33)$$

где t — время, за которое в центре камеры достигается температура $T(0, t) = T_{\max}(1 - e^{-1})$, ($63\% T_{\max}$), т. е. тепловая постоянная камеры α .

Необходимо отметить, что величины λ и κ , входящие в (32) как параметры, в свою очередь являются сложными функциями температуры и давления. Это обусловлено присутствием в системе двух контактов «реакционный объем — наковальня», изменяющих свое термосопротивление в процессе эксплуатации камеры, и зависимостью тепло- и температуропроводности реакционного объема от величины и длительности воздействия $p=T$ -параметров кристаллизации.

Экспериментальные характеристики ввода камер различного объема в тепловые режимы с температурами стабилизации 920—1570 К однотипны (рис. 111). Очевидно, что при увеличении размеров камеры тип кривых $T=T(t)$ для центральной части реакционного объема изменяется слабо, но интенсивность возрастания температуры снижается существенно. При этом характерное время переходных процессов в камере определенного размера не зависит от объема реакционной зоны как при прямом, так и при косвенном способе нагрева. Тип экспериментальных зависимостей близок к виду переходной характеристики (33), что позволяет оценивать α по кривым $T=T(t)$ как период возрастания температуры до 63% стационарного значения.

Согласно оценкам, с повышением номинальной температуры α возрастает и в диапазоне рабочих температур синтеза 1370—1570 К составляет для камер объемом $2,5 \cdot 10^{-6}$; $11,5 \cdot 10^{-6}$ и $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ соответственно в среднем 10, 21 и 35 с^{-1} . При этом увеличение α с ростом температуры определяется главным образом снижением температуропроводности подгорающих контактов реакционного объема с наковальнями, а возрастание постоянной с ростом размеров сжимаемого пространства приблизительно пропорционально квадрату массы реакционного объема камеры.

При изучении стандартного теплового поля камеры синтеза известно использование как расчетных, так и экспериментальных методов, основанных на непосредственном измерении температуры в камере высокого давления. В случае расчетного метода тепловая модель камеры представляется системой тел с внутренним источником тепла. Модель описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с определенными начальными и граничными условиями. При решении система аппроксимируется однородными разностными уравнениями, решая которые, получают значения температуры в узлах расчетной сетки, покрывающей заданное сечение камеры высокого давления. Иногда систему дифференциальных уравнений решают методом электроаналогий. Этот подход позволяет получить картину изотерм теплового поля в камере, детальность которой определяется плотностью расчетной сетки. Однако математические сложности решения системы дифференциальных уравнений заставляют ограничивать число тел в тепловой модели. Недостаточно изученное при воздействии высокого давления и температуры изменение условий теплообмена элементов модели, их электрических и тепловых констант вынуждает при расчетах использовать значения, определенные при нормальных условиях. Эти факторы обуславливают приближенный характер получаемого распределения поля температур. Поэтому ниже представлены результаты экспериментальных исследований, полученных по непосредственным измерениям температуры при давлении 3,7—4 ГПа в камерах, схемы компоновки реакционного объема которых представлены на рис. 110. Детальность экспериментальных распределений температуры вполне достаточна для анализа условий кристаллизации алмаза.

На рис. 112, а—г приведены распределения температуры в вертикальном и радиальном направлениях камеры с прямым и косвенным нагревом. Вертикальные распределения однотипны, максимум температуры соответствует центру камеры. Распределения

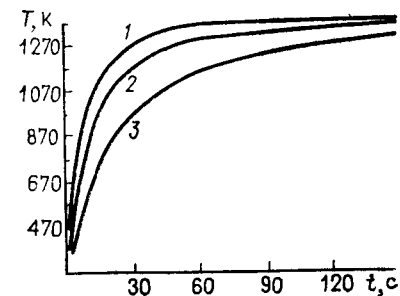


Рис. 111. Графики изменения температуры при вводе в тепловой режим синтеза камер объемом $2,5 \cdot 10^{-6}$ (1); $11,5 \cdot 10^{-6}$ (2) и $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (3)

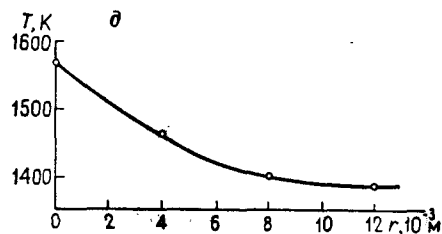
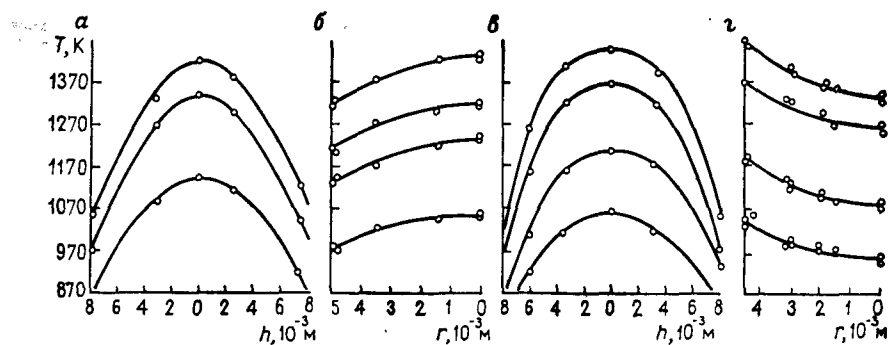


Рис. 112. Графики распределения температур в камерах объемом $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ прямого (а, б) и косвенного (в, г) нагрева в осевом (а, в) и радиальном (б, г) направлениях и в радиальном направлении в камере с центральным стержневым нагревателем (д)

удовлетворительно аппроксимируются квадратичной зависимостью $T = -ah^2 + T_0$. В радиальном направлении область повышенной температуры находится (при прямом нагреве) вблизи аксиальной оси, при косвенном — на боковой поверхности реакционного объема. Особенно велика неравномерность теплового поля в радиальном направлении камеры с центральным стержневым нагревателем (см. рис. 112, д). Однако по высоте ее реакционного объема перепад температур минимален, что позволяет характеризовать поле как квазиодномерное. С увеличением объема неравномерность распределений снижается. Эта тенденция наблюдается при любом способе нагрева реакционного пространства. С повышением температуры неравномерность теплового поля в камерах возрастает, о чем свидетельствуют зависимости $\partial T / \partial h(T)$ и $\partial T / \partial r(T)$ (рис. 113). Установлено, что с увеличением сжимаемого пространства камеры с $2,5 \cdot 10^{-6}$ до $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ неравномерность поля температур в геометрически подобных реакционных объемах снижается на 30—40 %.

Измерения температуры в различных точках реакционного объема позволяют представить ход изотерм теплового поля (рис. 114). Анализ полученной картины показывает, что для поля температур, генерируемого при прямом способе нагрева, характерна симметрия эллипсоида, при косвенном нагреве — гиперboloида вращения. Конкретный вид фигур вращения определяется соотношением основных геометрических размеров реакционного объема, температуропроводностью его содержимого, общим разогревом камеры, а ход изотерм вблизи наковален также и интенсивностью потока воды в системе охлаждения.

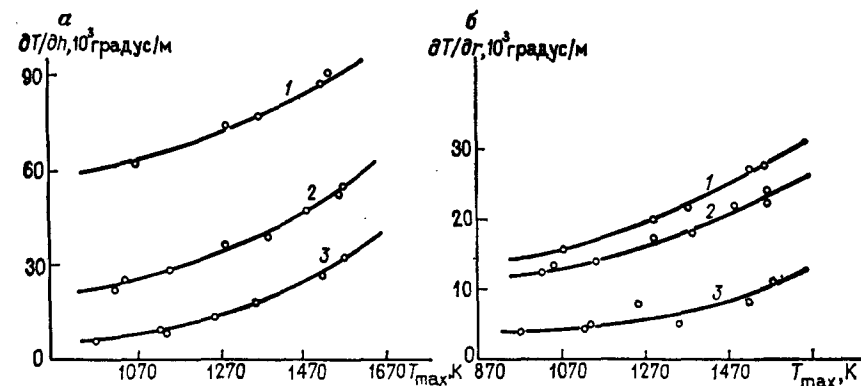


Рис. 113. Вертикальные (а) и радиальные (б) термоградиенты в камерах объемом $2,5 \cdot 10^{-6}$ (1); $11,5 \cdot 10^{-6}$ (2) и $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (3) при прямом нагреве реакционного пространства

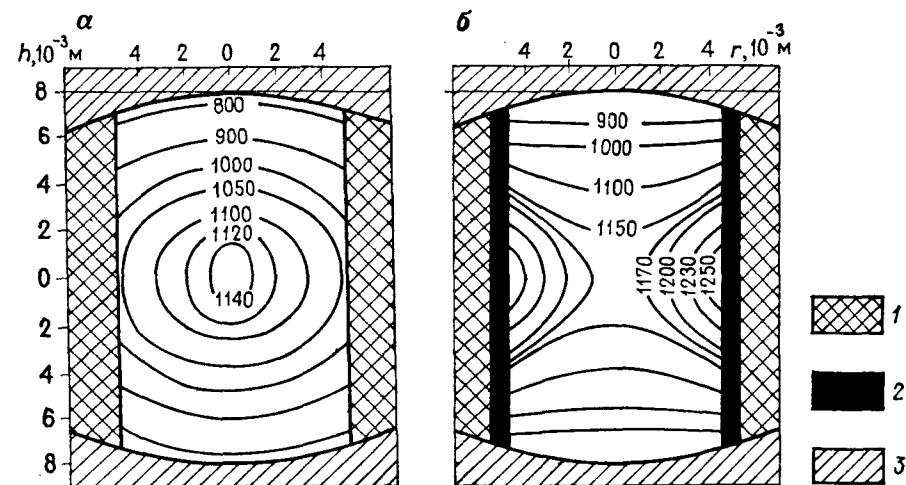


Рис. 114. Распределение поля температур ($T, ^\circ\text{C}$) в камерах прямого (а) и косвенного (б) нагрева:

1 — контейнер; 2 — нагреватель; 3 — матрица камеры

Отмечавшийся ранее скачок зависимости $T(W)$ при плавлении металла сопровождается общим изменением поля температур в реакционном объеме. Оценки изменения величин вертикального и радиального термоградиентов показывают, что неравномерность поля температур при плавлении металла уменьшается, а значения $\partial T / \partial h$ и $\partial T / \partial r$ снижаются в среднем на 30 %.

Эффект скачкообразного изменения градиента поля температур обусловлен увеличением при плавлении тепло- и температуропро-

водности содержимого реакционного объема. Давление влияет главным образом на сдвиг температуры скачка. Более существенно характер изменения теплового поля зависит от объема слоя плавящегося металла и его положения в реакционном пространстве.

В целом результаты исследования стационарного поля в камере синтеза позволяют оптимизировать геометрические параметры реакционного объема, наилучшим образом размещать в нем зоны роста кристаллов и растворения исходного углеродсодержащего вещества, а также по положению кристалла в реакционной зоне оценивать локальные температурные условия его роста.

Глава 16

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ МЕТАЛЛА — УГЛЕРОД

Влияние давления и температуры на пересыщение и перенос растворенного углерода

Кристаллизация алмаза в системе углерод-металл — сложный физико-химический процесс, требующий детального рассмотрения влияния многочисленных факторов как на этапе зародышеобразования, так и при дальнейшем росте спонтанно образованных кристаллов.

К числу основных параметров кристаллизации алмаза, как известно, относятся давление и температура, определяющие термодинамическую устойчивость модификаций углерода, степень пересыщения раствора по отношению к алмазу, которая является термодинамическим стимулом процесса образования и роста алмаза.

Известно, что скорость зарождения определяется не только работой образования критического зародыша новой фазы E^* , но и является функцией вероятности преодоления атомами углерода энергетического барьера E при диффузии. Тогда для скорости образования зародышей n можно записать:

$$n = n_0 e^{-\frac{E^* + E_D}{kT}},$$

где $E^* + E_D = E_a$ — энергия активации процесса зародышеобразования; E_D — энергия активации диффузии; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Численное значение E_a можно получить логарифмированием соотношения с последующей подстановкой в полученное выражение экспериментально определенной зависимости n от T .

С ростом пересыщения $\Delta p = p - p_E$, где p_E — равновесное давление для данной температуры, вязкость раствора возрастает, так как ростовая система приближается к температуре плавления ме-

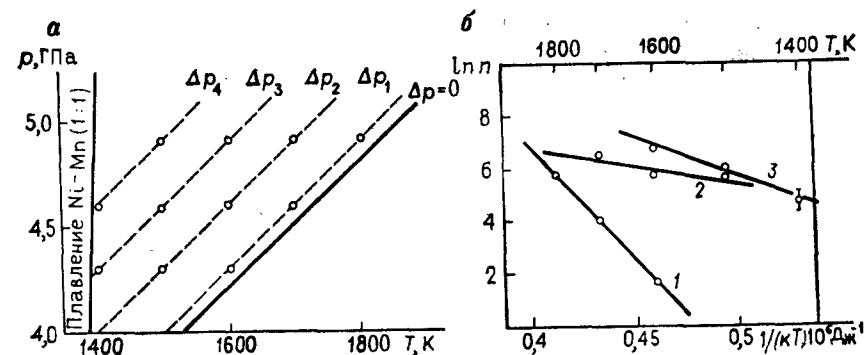


Рис. 115. Значения термодинамических параметров, при которых производилась оценка энергии активации (а) и кривые Аррениуса (б) для $\Delta p_1 = 0,05$ ГПа (1), $\Delta p_2 = 0,25$ ГПа (2) и $\Delta p = 0,47$ ГПа (3)

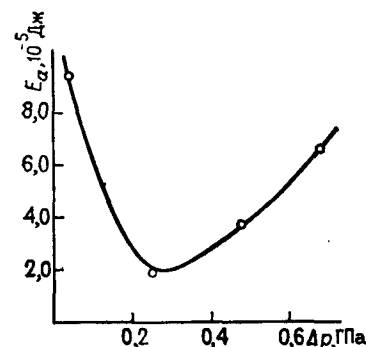


Рис. 116. График зависимости энергии активации образования алмаза в системе Ni—Mn — графит от величины пересыщения Δp

талла-растворителя (рис. 115, а). Это, очевидно, должно приводить к уменьшению вероятности преодоления атомами углерода энергетического барьера E_D и изменению скорости образования зародышей. Учитывая это, значение E_a оценивается при различных Δp (см. рис. 115, б).

В некоторых случаях оценка E_a производилась по формуле

$$E_a = k \ln \frac{n_2}{n_1} / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

а абсолютная погрешность при определении E_a вычислялась по формуле

$$\Delta E_a = \frac{k}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \sqrt{\left(\frac{\Delta n_1}{n_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta n_2}{n_2} \right)^2}.$$

Положение линии равновесия $\Delta p = 0$ данной системы (см. рис. 119, а) нанесено в соответствии с эмпирической зависимостью, полученной в работе [29]:

$$p_E (\text{ГПа}) = 19,4 + T (^\circ\text{C}) / 40 (\text{ГПа}).$$

Для исследованного интервала температур зависимость E_a от Δp представлена на рис. 116. Полученная кривая указывает на существенное влияние диффузии в процессе зарождения алмаза, а ее минимум свидетельствует о наличии максимума скорости образования зародышей при определенном соотношении параметров p, T .

Известно, что рост кристаллов складывается из нескольких последовательных стадий и в самом общем виде может быть представлен растворением, переносом растворенного вещества и присоединением частиц к растущему кристаллу. Процесс растворения обычно характеризуют теми же стадиями, но протекающими в обратном по отношению к росту направлении. Поэтому некоторые кинетические характеристики, в частности перенос вещества, являются общими как для роста, так и для растворения. Суммарная скорость любого гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных стадий реакции. Однако, если скорость на одном из этапов процесса меньше, чем скорости на других, то при реакциях, идущих в несколько последовательных стадий, фактическая скорость процесса будет определяться скоростью наиболее медленной. В том случае, когда медленной стадией процесса является подача или отвод реагентов от места реакции, это означает, что процесс идет в диффузионной области или по диффузионной кинетике. Если медленной стадией является стадия химического или физического превращения, то скорость реакции определяется кинетикой присоединения частиц. Если обе стадии сравнимы между собой, то соответствующие реакции относят к гетерогенным реакциям смешанного типа.

Постановка задачи по определению лимитирующего звена в процессе растворения основана на рассмотрении соотношений между скоростями прямого процесса v_{\rightarrow} (перехода в раствор) и обратного v_{\leftarrow} (выделения из раствора).

Пусть концентрация вдали от границы раздела равна C , непосредственно у границы раздела — C^* , концентрация насыщения при данных условиях C_0 , толщина слоя жидкости, в пределах которой концентрация меняется от C^* до C , равна δ , а коэффициент диффузии в растворе — D .

Тогда поток растворенного вещества

$$j = \frac{D}{\delta} (C^* - C). \quad (34)$$

Для процесса выделения

$$j = \beta (C_0 - C^*) = v_{\leftarrow}, \quad (35)$$

где β — константа скорости реакции.

Решение уравнений (32) и (33) дает:

$$C^* = \frac{\beta \left(C_0 + \frac{D}{\delta} C \right)}{\frac{D}{\delta} + \beta}. \quad (36)$$

Обозначая $\frac{D}{\delta} = \gamma$ и подставляя C^* в (34) и (35), получаем для процесса массопереноса и процесса роста:

$$v_{\rightarrow} = \frac{1}{\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\beta}} (C_0 - C) \quad (37)$$

и

$$v_{\leftarrow} = \frac{1}{\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\beta}} (C - C_0). \quad (38)$$

Таким образом, кинетика процесса растворения или роста определяется величиной и соотношением коэффициентов γ и β . Если $\beta \gg \gamma$, то процесс идет в диффузионном режиме, при $\beta \ll \gamma$ скорость определяется реакцией растворения для (37), а для (38) — скоростью присоединения частиц к поверхности растущего кристалла. При выводе полученных соотношений предполагалось, что поверхности роста и растворения бесконечно велики. В случае растворения в ограниченном объеме V и при величине площади поверхности растворения S количество вещества, переходящее в раствор в единицу времени, выразится следующей зависимостью:

$$\Delta m = jS = \alpha S (C_0 - C) = V \frac{dC}{dt}, \quad (39)$$

где α — коэффициент массопереноса и $1/\alpha = 1/\beta + 1/\gamma$.

Интегрирование уравнения (43) дает:

$$C = C_0 - (C_0 - C_n) \exp(-\alpha St/V), \quad (40)$$

где C_n — начальная концентрация, $C_n = C$ при $t = 0$.

Экспериментально найденная зависимость C от t позволяет определить α путем логарифмирования (40) и построения кривой в координатах $\ln(C - C_0) - t$ и тем самым решить вопрос о лимитирующем звене в процессе растворения алмаза. Значение α (рис. 117) в зависимости от температуры изменяется от $1,1 \cdot 10^{-5}$ до $4,5 \cdot 10^{-5}$ м/с. Принимая, что D имеет порядок 10^{-9} м²/с, а условия экспериментов обеспечивали равномерное распределение растворяемых кристаллов в объеме растворителя, при котором δ составляет $\sim 10^{-4}$ м, получаем, что $\gamma \sim 10^{-5}$ м/с. Из сравнения α и γ можно заключить, что процесс растворения алмаза проходит при постепенном переходе к диффузионному контролю. В тех случаях, когда условия проведения экспериментов при решении задач, связанных с процессом выращивания, практически не отличались от описанных, трактовка полученных результатов осуществляется в приближении диффузионной кинетики.

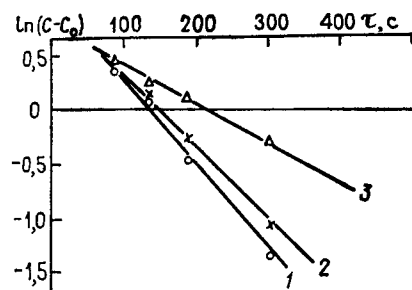


Рис. 117. К расчету коэффициента массопереноса α при различных температурах:

1 — 1350K; 2 — 1470K; 3 — 1400K; $S/V = 3 \times 10^{-2} \text{ м}^{-1}$

В случае использования расплавов металлов термодинамической предпосылкой перекристаллизации графита в алмаз является превышение химического потенциала углерода в системе расплав металла — графит химического потенциала углерода в системе расплав металла — алмаз (подробнее см. гл. 3). Этим графиту обеспечивается большая, чем алмазу, растворимость, и создается пересыщение раствора к алмазу. Как показывают эксперименты, алмаз кристаллизуется в системах расплав — углерод при параметрах, отвечающих заэвтектическим и перетектическим областям диаграмм состояния металлических систем с достаточной растворимостью углерода при условии отсутствия устойчивых карбидов и достаточно низкой величиной поверхностной (межфазной) энергии. Эта энергия определяет наряду с пересыщением работу образования критического зародыша в изотермо-изохорических условиях (без учета упругих полей, хотя последние, возможно, играют определенную роль).

В качестве первого приближения рассмотрим образование алмаза из графита в изотермо-изохорических условиях. Для того чтобы рассчитать работу процесса при данных условиях, необходимо найти значения свободной энергии F для исходного состояния, представляющего собой гомогенную (метастабильную или неустойчивую) среду, и конечного состояния, которое включает в себя зародыш алмаза и метастабильную фазу (графит). Работу образования алмаза найдем по разности свободных энергий конечного $F_{\text{гет}}$ и начального $F_{\text{гом}}$ состояний процесса.

Для начального состояния

$$F_{\text{гом}} = -pV + \sum_i \mu_{i,0}^g m_{i,0}^g.$$

Для конечного состояния

$$F_{\text{гет}} = -p^a V^a - p^g V^g + \sigma_{dg} S^a + \sum_i \mu_i^a m_i^a + \sum_i \mu_i^g m_i^g,$$

где p , p^a и p^g — давления в гомогенной системе, в алмазе и графите (гетерогенная система) соответственно; σ_{dg} — поверхностное натяжение алмаза на границе с графитом $\mu_{i,0}^g$, μ_i^a , μ_i^g — соответственно термодинамические потенциалы гомогенной системы (графита), отвечающей начальному состоянию, и гетерогенной, включающей алмаз и графит. Очевидно, что $V^a + V^g = V$ — объем тер-

модинамической системы, $m^a + m^g = m^g_0$ — ее масса и S^a — площадь поверхности алмазной фазы. Следовательно,

$$\Delta F = F_{\text{гет}} - F = (p^g - p^a) V^a + (p - p^g) V + \sigma_{dg} S^a = S^a + \sum (\mu_i^a - \mu_i^g) m_i^a + \sum (\mu_i^g - \mu_{i,0}^g) m_{i,0}^g. \quad (41)$$

Соотношение (41) характеризует собой работу образования алмазного зародыша в изотермо-изохорических условиях. Условия равновесия алмазного зародыша со средой отвечает экстремальное значение ΔF , которое определяется дифференцированием (41) с учетом фундаментального уравнения зародыша $S d\sigma = -S^a dT + V^a dp^a - \sum m_i^a d\mu_i^a$. В этом случае

$$(\Delta F)_{r=r_{\text{кр}}} = \frac{1}{3} \sigma_{dg} S^a + (p - p^g) V + \sum (\mu_i^g - \mu_{i,0}^g) m_{i,0}^g. \quad (42)$$

а тип экстремума определяется знаком величины второго дифференциала

$$(d^2 \Delta F) = -8\pi \sigma_{dg} (dja)^2 + [d\sigma_{dg} dS^a - d p^g dV^a + \sum d\mu_i^a d m_i^a] + [-d p^2 dV^g + \sum d\mu_i^g d m_i^g]. \quad (43)$$

Физический смысл слагаемых, заключенных в квадратные скобки, состоит в том, что первое характеризует внутреннюю устойчивость зародыша, второе — среды (метастабильной фазы). При этом величина второго слагаемого тем больше, чем больше изменения в состоянии метастабильной фазы вызывает рост новой фазы. Отсюда следует, что в зависимости от природы исходной фазы и условий, в которых протекает процесс, выражение (43) может быть величиной как положительной, так и отрицательной. В свою очередь это будет влиять на характер устойчивости критического зародыша: при $(d^2 \Delta F)_{r=r_{\text{кр}}} > 0$ наблюдается устойчивое, а для $(d^2 \Delta F)_{r=r_{\text{кр}}} < 0$ — неустойчивое равновесие зародыша со средой. Другими словами, на основании выражения (42) нельзя однозначно утверждать, что работа образования зародыша алмаза в изохорно- и изотермических условиях всегда положительная и возрастает с увеличением его размера. Лишь в предельном случае, для очень больших равновесных систем, когда можно пренебречь изменением давления и химических потенциалов, выражение (41) приближается к формуле Гиббса, описывающей работу образования критического зародыша.

В настоящее время в связи с отсутствием надежных экспериментальных данных точное решение (41) и получение количественных оценок для $\Delta F_{r=r_{\text{кр}}}$ не представляется возможным. Однако и количественный анализ полученных соотношений может привести к важным результатам, способствующим лучшему пониманию процесса образования алмаза.

Отличительной особенностью изотермо-изохорического процесса является то, что все вещества, участвующие в образовании

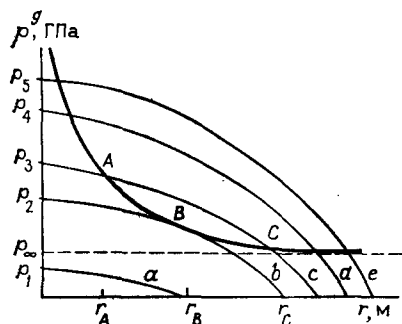


Рис. 118. Совмещенные графики зависимости изменения давления (p^g) и равновесного давления (ABC) от размера алмазной фазы

дет также стремиться к нулю. В этом случае изменение давления ($P - P^g$) $\rightarrow 0$, т. е. в системе, занимающей данный объем, будет сохраняться исходное давление. Другой предельный случай соответствует полному превращению графита в алмаз, т. е. когда m^d , V^d достигают своей максимальной величины. В данной ситуации $m^{(g)}$ и $p^{(g)}$ будут стремиться к нулю, так как плотность алмаза выше плотности графита.

На основании приведенных рассуждений можно качественно построить зависимость изменения давления в графите по мере переноса вещества из графитовой фазы в алмазную.

Для того чтобы определить точки, отвечающие равновесию алмаза с графитом, кроме описанной выше зависимости, необходимо знать поведение равновесного давления в графите как функции величины алмазного зародыша. С этой целью воспользуемся уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma_{ag}V^a}{r_aRT}, \quad (44)$$

где p_r/p_∞ — относительное пересыщение: V^a — мольный объем алмаза.

Совмещенные графики зависимости изменения давления p^g и равновесного давления от размера алмазной фазы представлены на рис. 118. Равновесие системы графит — алмаз будет определяться положением точек A , B , C .

1. $p_1 < p_\infty$ (исходное давление меньше равновесного давления, отвечающего кристаллу алмаза с $r \rightarrow \infty$, другими словами, пересыщение в системе отрицательно или равно нулю). В этом случае кривые не пересекаются, и равновесие невозможно.

2. $p_3 > p_2 > p_\infty$ (для определенных r пересыщение больше нуля). В этом случае точке A (см. рис. 118) отвечает неустойчивое рав-

зародыша и гетерогенной системы данного объема, с самого начала сосредоточены в этом объеме в виде гомогенной массы (например, для однокомпонентной системы графит-алмаз исходной гомогенной массой является графит). Исходя из этого, имеется принципиальная возможность построения зависимости давления p^g в метастабильной фазе (графите) от размера зародыша r . С этой целью воспользуемся очевидными рассуждениями и рассмотрим два предельных случая. При $r \rightarrow 0$ перенос массы из гомогенной системы (графита) бу-

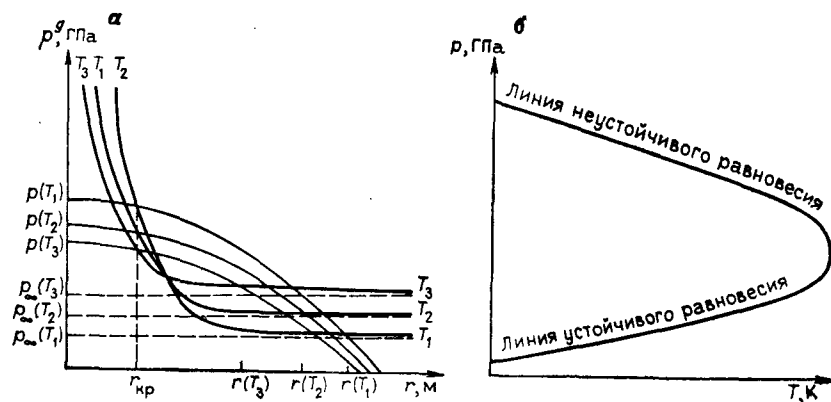


Рис. 119. Семейство кривых к определению границ неустойчивого и устойчивого равновесий системы графит — алмаз (а) и положение границ этих равновесий (б)

новесие, а точке B — устойчивое. Действительно, допустим, что за счет флуктуации размер зародыша увеличился до $r + \delta r$. Это приведет к тому, что равновесное давление для данного размера алмазной фазы будет ниже, чем давление в окружающей ее графитовой фазе, и зародыш будет расти. При случайном уменьшении размера зародыша до $r - \delta r$, равновесное давление будет больше давления в среде, окружающей алмазный зародыш, и вновь образованная фаза будет исчезать. Таким образом, точка A соответствует неустойчивому равновесию. В точке C случайное изменение размера алмазной фазы в ту или другую сторону приводит к такому соотношению равновесного давления графита и истинного давления в окружающей среде, которое возвращает изменившийся размер алмазной фазы к исходному размеру, т. е. в точке C равновесие вполне устойчиво (см. рис. 118).

Следовательно, для фиксированных значений V и T и исходного давления p_3 существуют два состояния равновесия.

Определенный интерес представляет ситуация, когда указанные кривые имеют лишь точку касания. Этому случаю отвечает точка B (см. рис. 118). Для данного состояния зародыш размером r_2 будет устойчив по отношению к росту и неустойчив к уменьшению своего размера, что приведет в конечном итоге к его исчезновению.

На рис. 119, а показано семейство кривых, отвечающих равновесному давлению в графите как функции размера алмазной фазы при различных температурах T_1 , T_2 , T_3 причем $T_1 < T_3$.

Проводя рассуждения, аналогичные описанным выше, можно заключить, что с ростом температуры наблюдается снижение давления $p^{(g)}$, обеспечивающее неустойчивое равновесие с алмазным зародышем радиусом r . В то же время устойчивое положение равновесия будет обеспечиваться при более высоком давлении, воз-

растающем с ростом температуры. При этом размер алмазной фазы, находящейся в устойчивом положении равновесия, будет уменьшаться и стремиться к g . Наконец, при определенной температуре размеры зародышей, отвечающие устойчивому и неустойчивому положениям, сравниваются, что отвечает точке B (см. рис. 118).

Таким образом, на диаграмме p, T можно построить кривые, отвечающие линиям равновесия графита и зародыша алмаза, одна из которых будет отвечать неустойчивому, а другая — устойчивому положению равновесия (см. рис. 119, б).

Верхняя ветвь схематически представленной на рис. 119, б диаграммы состояния графит-алмаз качественно отвечает экспериментальным данным, полученным при исследовании прямого превращения графита в алмаз в динамических и статических условиях. Кроме этого, можно предположить, что конечный размер кристаллов алмаза, получаемый при этих условиях, будет определяться величиной алмазной фазы u_c , отвечающей устойчивому положению равновесия.

Целесообразно рассмотреть в рамках изотермо-изохорического процесса случай, когда вновь образующаяся фаза не отличается по плотности от исходной. Очевидно, что в этом предельном случае давление в среде, окружающей зародыш, будет оставаться неизменным, а сам процесс характеризоваться единственной кривой, отвечающей неустойчивому равновесию.

Изложенное может быть распространено и на кристаллизацию из пересыщенных растворов. В этом случае кривая ABC (см. рис. 118) будет отвечать концентрации насыщенного раствора по отношению к алмазу определенного размера, а кривые p_1-p_4 — концентрациям пересыщенного раствора. Кроме этого, по мере уменьшения поверхностного натяжения алмаз — раствор углерода кривые концентрации насыщенного раствора будут смещаться влево. Это приведет к тому, что неустойчивое равновесие, отвечающее определенному размеру критического зародыша при прямом превращении, может быть реализовано для такого же размера зародыша, но при более низких давлениях, т. е. верхняя ветвь равновесия графит — зародыш алмаза (см. рис. 119, б) будет стремиться к кривой, отвечающей устойчивому положению равновесия.

Кристаллизация алмаза из пересыщенного раствора углерода в расплаве металла, очевидно, обладает еще и той особенностью, что нарушение гидростатичности и заметное падение давления в среде, окружающей алмаз, наступает при размерах алмазной фазы, заметно превышающих размеры кристаллов алмаза, образующихся при прямом превращении. Другими словами, при кристаллизации алмаза из пересыщенного раствора углерода с использованием в качестве источника углерода графита устойчивому положению равновесия отвечает кристалл большего размера.

В настоящее время имеются гипотезы [27] о возможности прямого перехода графита в алмаз, тем не менее ни одна из них не отвечает в полной мере накопившимся экспериментальным данным, касающимся структурных особенностей указанных фаз и ки-

нетики данного процесса. Например, гипотеза превращения в твердой фазе до недавнего времени основывалась на использовании основных положений теории конденсации и кристаллизации из паров или разбавленных растворов. Это привело к разработке модели и теории так называемой «паровой щели» [27]. Однако положения и выводы этой теории вряд ли можно признать реальными, так как использование этой модели требует полного нарушения контакта между фазами, что является проблематичным, в частности, в условиях превращения при высоком давлении.

В известной степени отмеченное противоречие снимается, если при рассмотрении механизма превращения использовать «полевое» описание гетерофазного состояния [27], включающее последовательный учет упругого взаимодействия между фазами. В основе полевого описания (для рассматриваемого приближения [27]) фазового превращения лежит предположение, что одна фаза может быть получена из другой путем непрерывного изменения некоторого набора параметров φ_i .

Влияние химической природы среды кристаллизации и источника углерода на зарождение и рост алмаза

Изучение влияния среды кристаллизации и природы источника углерода на зарождение и рост алмаза — важный и необходимый этап в деле дальнейшего совершенствования синтеза алмаза. Это подтверждается многочисленными публикациями, в которых основные усилия направлены на поиски снижения параметров кристаллизации, получения кристаллов с заданными физическими свойствами и т. д.

В этой связи заслуживают внимания исследования процесса кристаллизации алмаза, проводимые в присутствии металлов, слабо взаимодействующих с углеродом.

Известно, что свободная энтальпия образования зародыша представляется как

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S, \quad (45)$$

где ΔG_V и ΔG_S — объемная и поверхностная составляющие энтальпии.

Для оценки работы образования зародыша, его размера и энергии активации этого процесса можно использовать соотношения:

$$\Delta G \simeq -\Delta \mu \rho R^3 + \sigma_{id} R^2; \quad (46)$$

$$R \simeq \sigma_{id} / \rho \Delta \mu; \quad (47)$$

$$E_a \simeq \sigma_{id}^3 / (\rho \Delta \mu)^2. \quad (48)$$

где R — характерный размер кристалла; $\Delta \mu$ — термодинамический потенциал; ρ — плотность алмаза; σ_{id} — средняя поверхностная энергия на границе раздела алмаз — жидкий металл.

Из анализа формул (46) и (48) видно, что значительный вклад в работу образования зародыша вносит межфазная энергия σ_{id} на границе раздела кристалл—раствор. Проведенные расчеты показывают, что для случая гомогенного зарождения при повышении равновесного давления p_E на $\Delta p = 0,1$ ГПа и $\sigma \approx 1$ Дж/м² значение E_a имеет величину порядка 10^{-15} Дж. Из этого следует, что вероятность флуктативного зарождения алмаза представляется ничтожно малой величиной, что, однако, противоречит экспериментальным результатам.

Не меняет существо дела и рассмотрение возможности гетерогенного зарождения. В этом случае в выражении (48) должно подразумеваться эффективное поверхностное натяжение:

$$\sigma^* = \sigma_{id} [1/2 (1 - \cos \theta)]^{2/3} (2 + \cos \theta)^{2/3}, \quad (49)$$

где $\cos \theta = (\sigma_{ls} - \sigma_{ds}) / \sigma_{id}$ определяет краевой угол θ ; l — жидкость; d — алмаз; S — твердая подложка.

Можно рассмотреть особый случай гетерогенного процесса — образования зародыша в виде шарового слоя d на сферическом ядре S из фазы l . Расчеты показывают, что если пренебречь изменением положения разделяющей поверхности фазы S , то можно считать $A^{ds} = A^{ls}$ и $r^{ds} = r^{ls}$ (A — площадь поверхности раздела фаз; r — радиус кривизны). Тогда значение

$$\Delta G_{\text{гет}} - \Delta G_{\text{гом}} = -\frac{1}{3} \sigma_{id} A^{ds} \cos \theta, \quad (50)$$

при $\sigma_{id} \approx 1$ Дж/м² и $R_{\text{кр}} \approx 10^{-8}$ м также не дает существенного выигрыша в работе образования зародыша по гетерогенному механизму.

В работе [1] высказано предположение о том, что отмеченные противоречия теории и эксперимента устраняются, если принять, что значение σ_{id} уменьшается в присутствии расплавленного металла-растворителя до значения $\sigma_{id} \approx 0,1$ Дж/м².

Термодинамические характеристики процесса зарождения и роста зависят от природы используемой металлической системы и определяются параметрами кристаллизации. Представляет интерес рассмотрение особенностей зарождения и роста алмаза в присутствии металлов, слабо взаимодействующих с углеродом, так как в этом случае имеется возможность изменять σ_{id} в широких пределах.

С этой целью исследовалось влияние концентрации сурьмы, олова, германия и меди, добавляемых к основному растворителю Ni—Mn (1:1), на пороговое давление и на энергию активации этого процесса ($p_{\text{пор}}$ — минимальное давление, обеспечивающее кристаллизацию алмаза из графита).

В результате проведенных экспериментов построены зависимости $p_{\text{пор}}$ от содержания в системе Ni—Mn элементов Ge, Sn, Sb и Cu (рис. 120, а). Полученные кривые характеризуются зна-

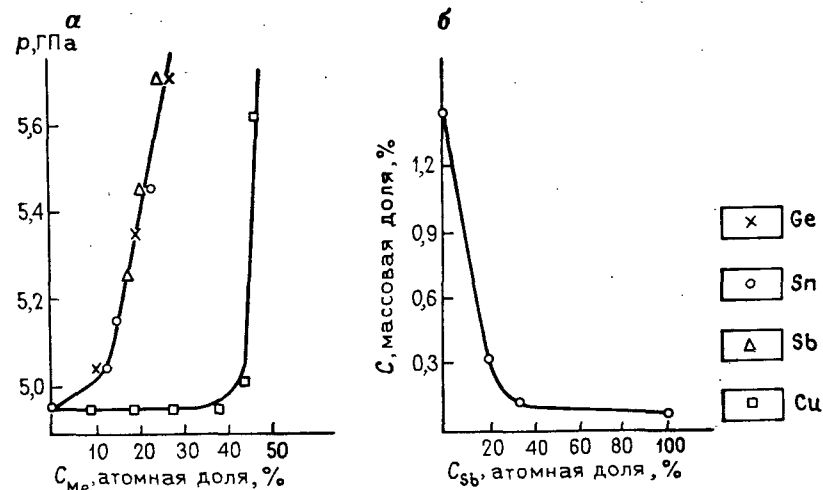


Рис. 120. Влияние металлов, слабо взаимодействующих с углеродом, на величину порогового давления (а) и растворимость алмаза (б) в системе Ni—Mn

чительным (по сравнению с системой Ni—Mn) увеличением $p_{\text{пор}}$ при введении сурьмы, олова и германия в количестве, превышающем 25—30 % от общей массы. Исключением является медь. Повышение порогового давления в присутствии этого элемента происходит при более высокой концентрации его в среде кристаллизации — более 40 % от общей массы (см. рис. 122, а).

Полученные экспериментальные данные по влиянию указанных элементов на пороговое давление и растворимость алмаза (см. рис. 120, 121) позволяют (в предположении, что углерод образует в расплаве указанных металлов идеальный раствор) рассчитывать как значение C_r , так и абсолютное пересыщение $\Delta C = C_r - C_a$, где C_r и C_a — равновесные концентрации углерода по отношению к графиту и алмазу. Кроме этого, по величине порогового давления можно оценить степень вклада поверхностной энергии в работу образования критического зародыша.

В качестве примера на рис. 122 приведена зависимость ΔC от концентрации Sb. Характер кривой показывает, что в определенном интервале концентраций вводимого элемента, слабо взаимодействующего с углеродом, спонтанное алмазообразование обеспечивается при пересыщениях близких или даже более слабых по сравнению с ΔC в чистой системе Ni—Mn (1:1). Это объясняется, очевидно, отклонением указанных растворов от требований, предъявляемых идеальным системам, которое тем больше, чем выше концентрация растворенного элемента Sb. При увеличении содержания сурьмы пересыщение, необходимое для осуществления процесса спонтанной кристаллизации, возрастает (см.

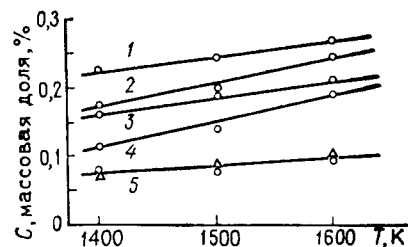


Рис. 121. Графики температурных зависимостей растворимости углерода в системах:

1—2 — Ni(массовая доля 35%) — Mn(35) — Cu(30); 3—4 — Ni(45) — Mn(45) — In(10); 5 — Ni(35) — Mn(35) — Sb(массовая доля 30%). 1, 3 — расчетная растворимость графита; 2, 4, 5 — растворимость алмаза

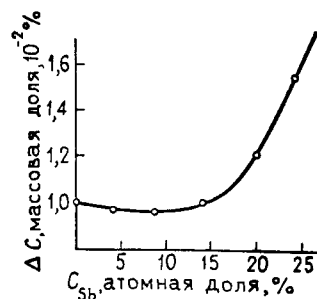


Рис. 122. Влияние концентрации сурьмы на абсолютное пересыщение углерода по отношению к алмазу в системе Ni—Mn

рис. 124). Допуская, что в этом интервале концентраций рост пересыщения происходит линейно, и экстраполируя полученную кривую, можно оценить значение ΔC , необходимое для кристаллизации алмаза в чистой сурьме.

Увеличение пересыщения необходимо для спонтанной кристаллизации и, очевидно, связано с ростом межфазной энергии на границе раздела алмаз — металл, которая вычислялась по формуле (47) с учетом зависимости $\Delta\mu$ от концентрации Sb, Cu, Ge, Sn. Значение E_a определялось экспериментально на основании формулы (48) при содержании Sb, Sn, Cu в количестве 30 и 40 %, а Ge — 20 и 30 %.

Давление в опытах выбиралось с учетом $p_{пор}$ для указанных концентраций вводимых элементов, а температура составляла 1370 и 1470 К. Проведенная оценка E_a показала, что величина энергии активации возрастает с $1,3 \cdot 10^{-15}$ до $8 \cdot 10^{-15}$ Дж при повышении содержания указанных элементов в основном металле-растворителе.

Подставляя в (48) полученные значения E_a , находим зависимость $\sigma_{ид}$ от концентрации вводимых элементов. Проведенная оценка показывает, что в зависимости от содержания в системе Ni — Mn сурьмы, олова, германия и меди межфазная энергия увеличивается с $3 \cdot 10^{-1}$ до $3,2$ Дж/м².

Полученные результаты качественно согласуются с данными работы [11], где при $T=1370$ К в высоком вакууме $\sim 10^{-4}$ Па способом «лежащей капли» измеряли краевой угол смачивания θ графита и алмаза сплавами на основе марганца, содержащими различные концентрации золота, германия, олова, меди и серебра. Показано, что с увеличением содержания указанных элементов угол θ возрастает. Это свидетельствует о повышении $\sigma_{ид}$ — межфазной энергии на границе расплава с твердым телом.

С учетом полученных численных значений σ и $\Delta\mu$ представляется возможным оценить вероятность образования зародышей алмаза при реализации гомогенного механизма:

$$W = B \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right),$$

где E^* — работа образования критического зародыша; k — постоянная Больцмана.

Очевидно, что предэкспоненциальный множитель B зависит от объема, занимаемого растворенным углеродом V_u , и размера критического зародыша $R_{кр}$. Для растворов численное значение множителя B также зависит от скоростей диффузии и присоединения частиц к зародышу. В обоих случаях требуется преодоление потенциальных барьеров. На данном этапе исследований оценка энергий активации диффузии E_D и пристройки частиц E' представляется сложной задачей. Однако на основании экспериментальных данных получено значение энергии активации E_a , вычисленное для полного процесса с использованием выражений (48). В этом случае

$$W \simeq \frac{V_u}{R_{кр}^3} \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right) = \frac{V_k}{R_{кр}^3} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

При $V_u \simeq 10^{-10}$ м³ для вышеприведенных значений σ и $\Delta\mu$, $R_{кр} \simeq 10^{-9}$ м, $E_a \simeq 8 \cdot 10^{-19}$ Дж (при $\Delta p \simeq 5 \cdot 10^{-2}$ ГПа) и $T \simeq 1500$ К вероятность образования зародышей алмаза $W \simeq 10^{17} \cdot e^{-40} = 10^{17} \times \times 10^{-17}$, т. е. данное событие является достоверным в смысле образования хотя бы одного зародыша в объеме, равном кубическому миллиметру, что соответствует скорости образования зародышей $\sim 10^4$ — 10^6 см⁻²с⁻¹ при характерном для указанных растворов в расплаве времени преобразований.

Очевидно, что в основе данных представлений лежит феноменологический подход к процессу образования зародышей, справедливый в случае не очень больших пересыщений, когда зародыш может считаться макроскопическим образованием, имеющим определенную геометрическую форму. При больших пересыщениях размер критического зародыша может приближаться к атомарному. В этом случае скорость образования зародышей, их размеры и конфигурации должны определяться из атомистических, а не макроскопических представлений [27]. Анализ экспериментальных данных по кинетике зарождения и роста, а также исследования внешней и внутренней морфологии синтетических алмазов свидетельствуют о существенно неравновесных условиях при больших пересыщениях, реализуемых при кристаллизации алмаза. При указанных значениях $\Delta\mu$ число атомов в критическом зародыше

дыше (N_c) достигает значений порядка $N_c \sim 10$. Данную величину расчет дает как в приближении плоского прямоугольника, так и по более общим формулам, например по формуле Уолтона — Родина [27]. Такой подход справедлив и для образования зародышей в тех местах поверхности подложки, где требуется преодоление меньшего потенциального барьера, например, при наличии поверхностных вакансий или других дефектов, вокруг которых осаждаемые атомы могут образовывать агрегаты более прочные, чем вокруг адсорбированных атомов (возможно, по механизму Странского — Косселя [27]).

Существование критического зародыша алмаза, состоящего из столь малого количества атомов, возможно, в частности, при достаточно высокой вероятности именно гетерогенного образования (большинство экспериментальных данных свидетельствует о гетерогенном механизме зародышеобразования) его на торцевых поверхностях графитовых блоков как наиболее «реакционноспособных» с учетом того, что поверхностные межфазные энергии базисной и торцевой поверхностей различаются на порядок. Отсюда становится очевидной роль определенных размеров графитовых блоков, т. е. процесса предварительной графитации. Действительно, как отмечено в работе [27], разность средних потенциальных энергий в расчете на один атом в малых агрегатах в основном обусловлена ненасыщенными связями наружных атомов агрегата и различиями в расположении атомов зонного строения (или приблизительно различиями в энергиях связей). Поэтому важен размер поверхностей графитовых блоков, поскольку ненасыщенными связями там являются σ -связи, близкие по энергии к σ -связи в алмазе (в отличие от π -связей в графите).

Если предполагать, что распределение размеров кристаллов графита по базису отвечает нормальному закону, то распределение характерных размеров по торцевым плоскостям $\{1010\}$ должно соответствовать логарифмически нормальному, поскольку процесс графитации относится к кинетическим фазовым переходам. С учетом гетерогенности зародышеобразования и без учета конкретной модели центров кристаллизации можно рассчитать зависимость их числа в единице объема от среднего размера кристаллита в предположении, что существует вполне определенное распределение площадей (S_i) торцевых поверхностей, содержащих, по крайней мере, один активный центр зародышеобразования.

Расчетная кривая носит куполообразный характер с максимумом, отвечающим среднему размеру кристаллитов с площадью (S_0) торцевых поверхностей, необходимой для образования одного активного центра. Физический смысл падения к нулю боковых сторон кривой очевиден и связан с уменьшением числа кристаллитов с торцевой поверхностью $\geq S_0$ при снижении среднего размера кристаллитов и падении величины отношения $\frac{\sum S_i}{V}$ при росте их размеров (здесь V — объем, отвечающий $\sum S_i$).

Как уже отмечалось, в качестве активного центра зародышеобразования могут рассматриваться вакансии углерода на торцах кристаллитов. Действительно, несложный расчет числа вакансий углерода на единицу торцевой поверхности графита (с учетом энергии активации диффузии вакансий углерода) дает величину графитового блока 10—50 Нм для того, чтобы математическое ожидание наличия 1—2 вакансий углерода приближалось к единице. Но при этом не нужно забывать, что чем выше организован графит, тем меньше разница в растворимости его алмаза, т. е. тем меньше пересыщение в расплаве. Поэтому можно говорить о двойственной роли процесса графитизации: а) при большой концентрации слабоорганизованного графита нет или мало активных мест для образования алмаза, но возрастут линейные скорости роста алмазов из числа образовавшихся; б) при малых концентрациях слабоорганизованного графита скорость роста алмаза должна возрасти, но одновременно возрастает и рост монокристаллов графита, являющегося конкурирующей фазой.

Рассмотрим вопрос о конкретном физическом смысле линии равновесия графит — алмаз (расчеты Лейпунского и других авторов) применительно к системе графит — расплав металла — алмаз. Как уже отмечалось, использование подобных расчетов без учета деформационных полей в случае твердотельного (т. е. прямого) фазового перехода физически не оправдано, поскольку без учета деформационной энергии и процесса зародышеобразования получаются неверные значения p - T -параметров области равновесия. Иначе обстоит дело при перекристаллизации графита (или другой углеродящей фазы) в алмаз в растворе.

Здесь, очевидно, следует выделить два случая.

1. Зародышеобразование в растворе, когда необходимо определенное пересыщение по отношению к алмазной фазе (как это и осуществляется в эксперименте, как правило, за счет разницы в растворимостях графита и алмаза), в частности, для компенсации поверхностной межфазной энергии. В данном случае область (понятие линии здесь вообще лишено физического смысла) равновесия — это область метастабильности системы раствор углерода в расплаве по отношению к образованию алмазной фазы.

2. Рост на затравку конечных размеров, когда равновесие может пониматься в том смысле, что сдвиг его (в определенном направлении) означает рост алмазной и растворимость графитовой фаз (или наоборот), а отсутствие этих процессов свидетельствует о приближении к равновесию.

Поскольку именно в растворах рост осуществляется путем встраивания частиц в изломы (в этом случае поверхностная энергия не изменяется при отрыве атома или молекулы), то химический потенциал частицы в изломе равен химическому потенциалу частицы в кристалле (т. е. работа по переводу частицы в среду кристаллизации из излома равна разности химических потенциалов в растворе и кристалле). С учетом того, что деформационная энергия в растворах, в расплавах невелика (при определенном

Таблица 22

Данные по спонтанной кристаллизации алмаза в присутствии добавок соединений азота

Массовая доля добавки, %	Число центров кристаллизации при температуре, К			$E_a \cdot 10^{-20}$ Дж	$E_a \cdot 10^{-20}$ Дж
	1370	1470	1570		
Не вводилась	720	970	1350	9,2	0
Нестехиометрический нитрид марганца 0,1	280	360	640	12,1	2,9
То же, 0,2	178	290	570	13,8	4,6
То же, 0,4	98	170	300	17,8	8,6
$K_4Fe(CN)_6$ 0,5	25	50	95	19,3	10,1
$CaCN_2$ 0,5	390	595	820	11,4	1,9

упорядоченном строении расплава вблизи поверхности роста), расчеты классической кривой равновесия должны давать и действительно дают очень близкие к экспериментальным значения p - T -параметров области алмазообразования. Именно эти факты лишний раз свидетельствуют об отсутствии каких-либо признаков прямого (т. е. твердотельного) фазового перехода при перекристаллизации графита в алмаз в растворах расплавов металлов.

Рассматривая влияние химизма среды на процессы кристаллизации алмаза, особое внимание следует уделить воздействию азота — основной структурой примеси в алмазе. Выявить механизм этого влияния на зарождение и рост кристаллов и оценить его количественно позволяют эксперименты по синтезу в системе, обогащенной соединениями азота. Рассмотрим стадию зародышеобразования. Результаты экспериментов, проводившихся в диапазоне температур 1370—1570 К. $\Delta p = 0,4$ ГПа и при постоянной длительности 300 с, в ходе которых оценивалось число центров кристаллизации приведены в табл. 22. При этом в систему Ni—Mn—графит в качестве источника азота вводились соединения двух типов — нитрид марганца Mn_4N и содержащие CN-группы: цианамид кальция $CaCN_2$ и гексациоферроат калия $K_4Fe(CN)_6$. Пред-

ставляя соотношение $n = n_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$ в координатах $\ln n \sim \frac{1}{T}$, легко оценить энергию активации зародышеобразования E_a (см. табл. 22).

Очевидно, что введение азота в систему роста приводит к увеличению E_a . Приращение E_a зависит как от состава соединения азота, так и от его концентрации в системе. Так, при введении нитрида марганца в указанный интервале концентраций работа образования зародыша линейно зависит от содержания добавки в системе. Однако введение 0,4 % массовой доли нитрида мар-

ганца, обеспечивающее (в соответствии со стехиометрией по формуле Mn_4N) содержание массовой доли примесного азота в расплаве $2,4 \cdot 10^{-3}$ %, дает приращение энергии активации E_a в четыре раза больше, чем добавка 0,5 % $CaCN_2$, повышающая концентрацию азота до $1,7 \cdot 10^{-1}$ %. Вместе с тем введение 0,5 % $K_4Fe(CN)_6$, обеспечивающее $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ % азота в системе, значительно увеличивает работу зародышеобразования.

Различная степень возрастания E_a объяснима с учетом различия термической устойчивости нитридов, цианамидов кальция и комплексных цианидов. Так, нитрид марганца при атмосферном давлении разлагается при температуре около 1173 К, $CaCN_2$ начинает диссоциировать при 1273 К и при 1433 К плавится, $K_4Fe(CN)_6$ разлагается при нагревании до 923 К. Кроме того, аномальное увеличение энергии активации при введении нитрида марганца обусловлено значительной его нестехиометрией, присущей нитридам металлов IV—VIII групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, в результате чего количество вводимого азота в систему роста превышает величину, отвечающую формуле Mn_4N .

Последнее обстоятельство указывает на целесообразность изучения влияния на кристаллизацию алмаза азота лишь при контролируемом его введении в систему в виде соединений, обладающих высокой энергией связи, стехиометрия которых соответствует формульному выражению. Этому требованию отвечает ряд цианамидов металлов I—II групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева 3-го и 4-го периодов, в частности $CaCN_2$, $MgCN_2$, $ZnCN_2$.

Эксперименты с введением азота в указанный виде позволили выявить локальный максимум степени превращения графита в алмаз с последующим спадом ее до нуля в области малых концентраций азота в ростовой системе представляют собой относительную величину:

$$\xi = \frac{m_N}{m_r} / \frac{m_0}{m_r} = \frac{m_N}{m_0},$$

где m_N и m_0 — массы алмазов, полученных в идентичных условиях, в легированной соединениями азота и исходной системах; m_r — масса исходного графита.

Аномальный ход зависимости $\xi = f(C_N)$ указывает на более сложное, чем это следует из табл. 22, влияние азота на энергетические параметры кристаллизации алмаза. Интересно отметить, что аналогичное изменение ξ было зафиксировано и при введении в среду кристаллизации алмаза бора — второго ближайшего соседа углерода.

Для выявления характера зависимостей $E_a f(C_N)$ и $\sigma = f(C_N)$ представим энергию зародышеобразования в изотермических условиях как функцию скорости образования центров кристаллизации n . Используя экспериментальные значения скоростей в исходной (n_0) и легированной азотом (n_N) системах, легко получить

выражение для работы зародышеобразования $E_a = f(C_N)$ и межфазной энергии $\sigma = f(C_N)$ относительно энергии активации (E_a) в исходной системе:

$$E_a(C_N) = E_a - kT \ln \frac{n_N}{n_0}; \quad (51)$$

$$\sigma(C_N) = \left[\left(E_a - kT \ln \frac{n_N}{n_0} \right) (\rho \Delta \mu)^2 \right]^{1/3}, \quad (52)$$

где $\Delta \mu$ — изменение термодинамического потенциала системы при переходе графита в алмаз. $\Delta \mu$ является функцией порогового для алмазообразования давления, зависимость которого от концентрации примесного азота легко определить экспериментально.

Оценки $E_a = f(C_N)$ показывают, что с увеличением концентрации примесь азота выступает сначала как добавка, активирующая зародышеобразование, затем — как подавляющая процесс. Учитывая гетерогенный характер образования центров кристаллизации, можно предположить, что причиной аномального хода зависимости $E_a = f(C_N)$ является (при малом содержании примесного азота) активизация капиллярных свойств расплава по отношению к графиту и алмазу, при высокой концентрации примеси — снижение вплоть до полного отсутствия смачивания в системе.

Это предположение подтверждают результаты исследования адгезионного взаимодействия графита с расплавом (массовые доли компонентов: 40 % Ni; 60 % Мп), содержащим в различной концентрации примесь CaCN_2 . Исследование проводилось методом покоящейся капли при давлении $3 \cdot 10^4$ Па. Измерение краевого угла смачивания графита $\theta_{\text{Me-Г}}$ расплавом Ni—Мп показало, что с повышением концентрации примесного азота в расплаве $\theta_{\text{Me-Г}}$ изменяется следующим образом.

Содержание примесного азота, массовая доля, %	0	0,035	0,09	0,175	0,26	0,35	0,5
$\theta_{\text{Me-Г}}$, градус	56	53	48	62	75	90	90

Очевидно, что с увеличением содержания добавки до концентрации примесного азота по массе 0,09—0,1 % смачивание графита растет, затем уменьшается, и при 0,3—0,35 % отмечается эффект полного несмачивания. Тесная корреляция полученной зависимости $\theta_{\text{Me-Г}} = f(C_N)$ с ходом кривых $E_a = f(C_N)$ и $\sigma = f(C_N)$ свидетельствует в пользу предположения о влиянии азота на процессы кристаллизации в значительной степени за счет изменения поверхностных свойств расплава. Кроме того, примесь азота влияет и на растворимость углерода в расплаве, что будет рассмотрено ниже.

Известно, что при взаимодействии расплавов металлов IV—VIII групп с графитом происходит как его растворение, так и внедрение атомов металла в решетку графита. Роль последнего фактора особенно велика при гетерогенном зародышеобразовании

алмаза. Поскольку для внедрения атомов металла в графит необходим разрыв в расплаве межчастичных связей металл—металл, то энергия связи Me—Me входит составляющей в энергию активации зародышеобразования. Высокая энергоотрицательность катионов N^{5+} , образующихся при диссоциации цианмида металла, определяет образование комплексов Me—N . Интенсивность металлической связи атомов металла комплекса с остальными атомами металла меньше, чем межчастичные связи в металле-растворителе: $u_{\text{компл.}} - \text{Me} < u_{\text{Me—Me}}$. Тем самым для атомов металла в комплексе с азотом потенциальный барьер внедрения в решетку графита понижен, что и определяет увеличение поверхностной активности расплава и, следовательно, уменьшение E_a . С увеличением содержания в ростовой системе примесного азота снижаются капиллярные свойства расплава, так как происходит образование в нем прочных соединений. Это повышает потенциальный барьер внедрения и тем самым энергию активации образования центров кристаллизации. Кроме того, при высоких значениях C_N начинает проявляться «отравляющее» действие адсорбируемой алмазом примеси азота, в результате чего к дальнейшему росту способным оказывается все меньшее число центров.

Исследования показывают, что и природа источника углерода оказывает существенное влияние на кристаллизацию алмаза. Однако долгое время изучение этого вопроса носило односторонний характер. Главным образом, делались попытки увязать различные физико-химические особенности графитов с технологическими показателями процесса выращивания алмаза (степень превращения графита в алмаз, распределение полученных кристаллов по фракциям, качество конечного продукта и т. д.). Очевидно, что данный подход не позволял вскрыть механизм влияния природы источника углерода, в частности, на этапе стационарного роста образовавшихся зародышей. Было установлено, что одним из факторов, влияющих на кинетику роста, является изменение толщины слоя (пленки) металла-растворителя, определяющего растущий кристалл алмаза от источника углерода-графита, через который путем диффузии поставляется растворенный углерод к растущему кристаллу.

Экспериментальные исследования показали, что по мере увеличения размера кристалла толщина металлической пленки, как правило, возрастает. Естественно предположить, что причиной этого может быть разница в удельных плотностях исходного углерода в форме графита и конечного — в форме алмаза ($\rho_a > \rho_{\text{Г}}$).

Для иллюстрации сказанного воспользуемся модельными представлениями. На рис. 123,а схематически показан процесс образования и роста алмаза 1 внутри графитовой фазы 3. Учитывая, что $m_{\text{Г}} = m_a$, а $\rho_a > \rho_{\text{Г}}$, легко получить, что

$$\delta = r_a \left(\sqrt[3]{\rho_a / \rho_{\text{Г}}} - 1 \right), \quad (53)$$

где δ — толщина межфазной области, образовавшейся в результате превращения менее плотной фазы (графита) в более плот-

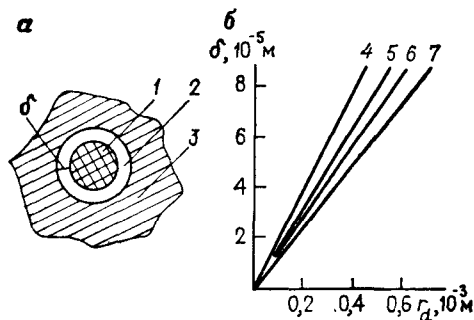


Рис. 123. Схема образования алмаза из графита (а) и зависимость изменения толщины межфазной области от размера кристалла алмаза (б):

1 — алмаз; 2 — межфазная область, заполняемая металлом-растворителем; 3 — графит; 4—5 — расчетные данные; 6—7 — экспериментальные данные. Плотность графита: 1, 3 — 1,7 г/см³; 2, 4 — 2 г/см³.

ную (алмаз); r_a — радиус сферы с объемом, равновеликим объему кристалла алмаза.

При использовании металла-растворителя межфазная область δ заполняется расплавом 2.

Экспериментальная проверка выражения (53) проводилась для графитов, значения плотности которых при атмосферном давлении составляли $\rho_1^0 = 1,7 \cdot 10^3$ кг/м³ и $\rho_2^0 = 2 \cdot 10^3$ кг/м³. При построении расчетных кривых необходимо учитывать поправки на термическое расширение и сжимаемость:

$$V_r(p, T) = V_r(0, T_0) [(1 - a_1 p) / (1 + a_2 p)] [1 + \alpha_1 (T - T_0)]; \quad (54)$$

$$V_a(p, T) = V_a(0, T_0) (1 + \chi_a p) [1 + \alpha_a (T - T_0)], \quad (55)$$

где $a_1 = 2,5 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹, $a_2 = 11,3 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; $\alpha_r = 20 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $\chi_a = 0,2 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹, $\alpha_a = 4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Вычисляя поправки при $p = 4,5$ ГПа и $T = 1470$ К (параметры, при которых производились эксперименты) и подставляя полученные значения для $\rho_1(p, T) = 1,77 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_2(p, T) = 2,11 \cdot 10^3$ кг/м³ и $\rho_a = 3,5 \cdot 10^3$ кг/м³ в (53), можно построить зависимость δ от r_a (см. рис. 123, б).

Методика обработки опытных данных включала:

— проведение кристаллизации алмаза при длительности процесса от 600 до 3600 с, металл-растворитель Ni — Mn (1 : 1);

— механическое отделение полученных кристаллов от металлической пленки, а последней — от графита;

— вычисление объема кристалла и приведение полученного результата к объему сферы для определения r_a ;

— измерение толщины пленки, с которой предварительно готовится шлиф, на горизонтальном металлографическом микроскопе при различных увеличениях.

Результаты измерений подтверждают найденный теоретически линейный характер зависимости δ от r_a . Отклонение экспериментальных данных от расчетных могут быть объяснены, во-первых, неточностью экстраполяционного уравнения (54), во-вторых, выражение (53) предполагает, что растущий кристалл со всех сторон окружен графитом, а высвободившаяся межфазная область полностью заполняется расплавленным металлом. Вероятно, что

и разброс экспериментальных точек обусловлен как последним обстоятельством, так и ошибками в определении r_a , а также другими причинами, которые будут рассмотрены ниже.

Выявленная закономерность позволяет объяснить в рамках сделанных допущений некоторые экспериментальные факторы. Согласно диффузионной кинетике, для линейной скорости роста справедливо:

$$v = \frac{D(C - C_0)}{\rho \delta}, \quad (56)$$

где D — коэффициент диффузии;

$C - C_0$ — пересыщение; δ — тол-

щина диффузионного слоя; ρ — удельная плотность растущего кристалла.

Учитывая высокую вязкость раствора, диффузионный контроль переноса углерода в растворе, незначительный вклад конвекционных потоков при переносе в пленке, есть основания полагать, что при рассмотренном способе кристаллизации алмаза толщина пленки металла по физическому смыслу совпадает с δ (53).

Анализируя уравнение (56) с учетом полученных результатов, можно сделать вывод, что плотность исходного углеродного материала (наряду с другими факторами) заметно влияет на кинетику процесса кристаллизации алмаза на стадии стационарного роста.

В частности, использование предложенной модели позволяет получить теоретическую зависимость размера выращенных кристаллов алмаза от длительности процесса кристаллизации. Для этого соотношение (56) перепишем в виде:

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{D \Delta C}{\delta}. \quad (57)$$

С учетом (53) толщину диффузионного слоя можно представить как

$$\delta = kr, \quad (58)$$

где r — характерный размер выращенного кристалла алмаза, k — коэффициент пропорциональности.

Подставляя (58) в (57), получим:

$$r dr = \frac{D \Delta C}{k} dt. \quad (59)$$

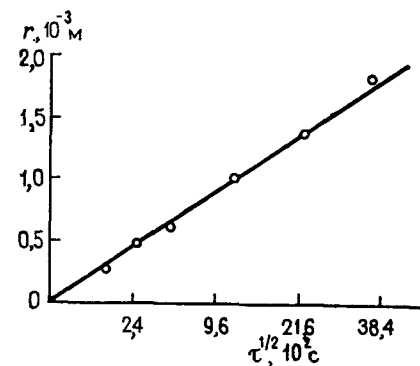


Рис. 124. График зависимости характерного размера алмазов от длительности цикла спонтанной кристаллизации

Решая дифференциальное уравнение (59) в приближении, когда D , ΔC и k не являются функцией времени, получаем:

$$r = k_1 t^{1,2}. \quad (60)$$

Сравнение зависимости (60) с экспериментальными результатами (рис. 124) свидетельствует об их хорошем соответствии и оправданности использования предложенной модели кристаллизации алмаза на этапе стационарного роста. Кроме того, полученное соотношение, связывающее величину характерного размера кристалла и длительность кристаллизации, имеет важное прикладное значение, так как позволяет выбирать оптимальное время выращивания в зависимости от поставленных целей.

Изучение растворимости алмаза в расплавах различных металлических систем

В литературе имеется сравнительно немного экспериментальных данных по растворимости алмаза при высоких давлениях, что обусловлено прежде всего сложностью методики таких экспериментов. Наиболее доступной оказалась оценка растворимости алмаза по потере веса кристаллов, помещенных в расплавленный металл, при давлениях, обеспечивающих ведение процесса выше кривой термодинамического равновесия графит — алмаз. Для этого определенное количество предварительно взвешенных синтетических алмазов одного размера и порошок металла помещали в реакционную зону камеры косвенного нагрева (гл. 15), где градиент температуры вдоль образца не превышал 10^4 градус/м. После окончания опыта полученные образцы подвергали химической обработке с целью растворения металла и выделения кристаллов алмаза, которые повторно взвешивались на аналитических весах с допустимой погрешностью 10^{-7} кг. В результате определяли среднюю потерю веса кристаллов в серии из 5 опытов. Как уже отмечалось, условия эксперимента, во-первых, обеспечивали ведение процесса в области термодинамической стабильности алмаза, во-вторых, предельная концентрация углерода в расплаве определялась по степени растворимости алмаза. Поэтому при наличии небольшого перепада температуры в реакционном объеме и отсутствии градиента давления в жидкой фазе перекристаллизация графита не происходила. В этом случае потеря веса алмаза соответствовала его растворимости в расплаве. Равновесная концентрация углерода по отношению к алмазу определялась, исходя из кинетических зависимостей изменения концентрации углерода.

Учитывая недостаточную точность описанного метода, обусловленную неконтролируемыми изменениями веса образцов при их загрузке, была поставлена задача по созданию методики определения содержания углерода непосредственно в металле. В этом случае был использован достаточно прецизионный кулонометрический метод, лежащий в основе анализатора АН-29. Принцип действия прибора основан на количественном определении образо-

вавшейся при сжигании пробы металла двуокиси углерода методом автоматического кулонометрического титрования. Образец полностью сжигается в токе кислорода при температуре 1470—1620 К, образующаяся при этом газовая смесь после соответствующей фильтрации прокачивается через поглотительную ячейку. Количество электричества, затраченное на титрование двуокиси углерода, пропорционально содержанию углерода в пробе и определяется с помощью автоматического цифрового интегратора. Точность определения концентрации углерода в металле этим методом составляет 0,001 %.

В целях сохранения большой точности в определении содержания углерода и исходя из поставленной задачи была разработана методика подготовки образцов к анализу и проведению экспериментов. Реакционный объем цилиндрической формы высотой $4 \cdot 10^{-3}$ м и радиусом $2 \cdot 10^{-3}$ м позволял получать образцы массой около $0,25 \cdot 10^{-3}$ кг. Методика анализа на установке АН-29 предусматривает минимальную массу проб — $0,5 \cdot 10^{-3}$ кг. В этом случае недостаток массы компенсировался балластом с известным содержанием углерода. Источник углерода (кристалл алмаза), окруженный исследуемой шихтой, помещался в центральной части реакционного объема. Исходное процентное соотношение металла — алмаз определялось по разности масс снаряженной и предварительно взвешенной пустой капсулы с учетом массы кристалла алмаза. Все взвешивания выполнялись на аналитических весах с абсолютной погрешностью 10^{-7} кг.

После создания необходимого температурного режима и по истечении времени $(1,8—2,4) \cdot 10^3$ с, достаточного для установления равновесной концентрации углерода по отношению к алмазу, цикл завершался. Образец, освобожденный механическим путем от остатков источника углерода (алмаза), измельчался до размера частиц $(0,8—1,2) \cdot 10^{-3}$ м и анализировался на приборе АН-29.

Следует отметить, что описанная методика определения интегрального содержания углерода в металлах не может быть использована для изучения растворимости графита в условиях термодинамической стабильности алмаза. Это обусловлено спонтанным превращением графита в алмаз, перекристаллизацией графита в реакционном объеме и невозможностью выделения его с целью учета при дальнейших расчетах.

Параллельно с исследованием проб на установке АН-29, проводились работы на анализаторе CS-46 «LECO». Принцип действия его основан на определении количества продуктов сгорания образца при помощи детектора инфракрасного излучения. Сжигание пробы металла производится в индукционной печи в токе кислорода при температуре 2170 К. Точность определения составляет ± 1 % от общего содержания углерода в пробе. Чувствительность прибора CS-46 «LECO» — 0,0001 %, диапазон измеряемой концентраций — 0,0001—5 %.

Растворимость алмаза изучалась в расплавах металлических систем на основе Ni—Mn с добавками меди, индия, сурьмы.

В последней системе массовая доля сурьмы изменялась от 0 до 100 % при соотношении Ni:Mn 1:1.

Приведенные составы были выбраны из следующих соображений: во-первых, медь, индий и сурьма, практически не растворяя углерода, образуют непрерывный ряд твердых растворов с основными компонентами и должны в этом случае существенно снижать растворимость углерода; во-вторых, предшествующими экспериментами установлено, что при введении указанных добавок уменьшается число центров кристаллизации и понижается скорость роста кристаллов алмаза. Последнее обстоятельство играет важную роль при выращивании алмаза на затравочном кристалле.

Опыты производились при давлении 4,3 ГПа и в температурном интервале 1370—1570 К в камерах высокого давления с полезным объемом $0,5 \cdot 10^{-6}$ м³ и $0,9 \cdot 10^{-6}$ м³ (гл. 15). Длительность обработки образца высоким давлением и температурой, характеризующая время установления равновесной концентрации углерода, выбиралась исходя из анализа предварительно полученных зависимостей C от τ , где C — концентрация углерода, τ — время установления данной концентрации в расплаве меди. Исходя из этого, время насыщения для реакционного объема $0,5 \cdot 10^{-6}$ м³ и в системе Ni—Mn (1:1) колеблется от 600 до 900 с при температурах соответственно 1520 К—1370 К. Для повышения надежности длительность экспериментов увеличивалась до $1,8 \cdot 10^3$ с, а для камер $0,9 \cdot 10^{-6}$ м³ — до $7,2 \cdot 10^3$ с.

Известно, что при постановке опытов по выращиванию кристаллов из раствора особое внимание обращается на характер температурной зависимости растворимости кристаллизующего вещества. Знание указанной зависимости способствует выбору условий кристаллизации. В данном случае не является исключением и алмаз. Это связано с тем, что при наличии в реакционном объеме камер высокого давления значительных температурных градиентов и использовании в качестве источника углерода графита вероятность образования перекристаллизованного графита возрастает с увеличением наклона кривой растворимости углерода при повышении температуры. Установлено, что при градиентах температуры в реакционном объеме $(8-10) \cdot 10^4$ градус/м с использованием растворителей (например, Ni—Mn (1:1)), в которых возможно значительное увеличение растворимости углерода с возрастанием температуры, допустимый перегрев расплава составляет 50—70 К. Выполнение данного условия заметно снижает вероятность появления в зоне роста алмаза перекристаллизованного графита.

Обращает на себя внимание и тот факт, что при введении в Ni—Mn (1:1) меди и индия также происходит изменение характера температурной зависимости растворимости алмаза, но, кроме этого, данные добавки значительно снижают и абсолютное содержание углерода в расплаве.

Важность полученных результатов заключена еще и в том, что они позволяют оценить величину пересыщения при спонтанной

кристаллизации в данных системах. Используя соотношение, полученное в работе [42], получим:

$$p_{\text{пор}} = - \left[\Delta \mu_{a-g}^0 + RT \ln \frac{C_a^{\text{Me}}}{C_g^{\text{Me}}} \right] / \Delta V_{a-g}, \quad (61)$$

где $p_{\text{пор}}$ — минимальное давление, при котором происходит образование алмаза; $\Delta \mu_{a-g}^0$ — разность химических потенциалов углерода в алмазе и графите в стандартном состоянии (в твердых фазах однокомпонентной системы); C_g и C_a — растворимости графита и алмаза; Me — индекс, отвечающий двухкомпонентной системе; ΔV_{a-g} — разность парциальных молярных объемов углерода в алмазе и графите ($\Delta V_{a-g} < 0$).

Учитывая, что в однокомпонентной системе

$$p_{\text{равн}} = - \Delta \mu_{a-g}^0 / \Delta V_{a-g}, \quad (62)$$

можно найти, что

$$C_g = C_a / \exp \left(- \frac{\Delta V_{a-g} (p_{\text{пор}} - p_{\text{равн}})}{RT} \right). \quad (63)$$

Определив экспериментальным путем $p_{\text{пор}}$ и C_a ($p_{\text{равн}} = 19,4 + T \text{ °C}/4 \text{ ГПа}$ [46]), легко оценить величину пересыщения $\Delta C = C_{\text{гр}} - C_a$.

На рис. 121 показана рассчитанная по соотношению (63) зависимость растворимости графита от температуры, обозначенная индексом «гр. — гр».

Из графиков на рис. 121 следует, что введение в систему Ni—Mn добавок In и Sn не только приводит к снижению абсолютной растворимости углерода и уменьшению температурной зависимости этой величины для алмаза и графита, но и уменьшает абсолютное пересыщение.

При значительных расхождениях в определении границ областей стабильности графита и присутствии расплавленных металлов, а также при сложности учета температурных поправок к давлению, абсолютные значения концентрации графита C_g могут и не отражать истинной картины. Однако, принимая во внимание то, что эксперименты с различными металлическими системами проводились в одинаковых условиях с точки зрения как методики измерения параметров, так и снаряжения контейнеров, сравнительная оценка этих данных между собой вполне оправдана.

Серия предварительных опытов по выращиванию кристаллов алмаза на затравку (гл. 17) с использованием растворителя Ni—Mn—Sb показала необходимость более детального изучения этой системы. Изучение температурной зависимости растворимости алмаза проводилось в системе Ni—Mn (1:1) с добавкой сурьмы (массовая доля 30 %) в интервале 1370—1570 К и $p = 4,3$ ГПа, что соответствовало образованию области термодинамической стабильности алмаза. При выборе указанного значения концентрации сурьмы принималось во внимание следующее: 1) при выращивании алмаза на затравку в системе Ni—Mn (1:1) часто

наблюдается образование спонтанных кристаллов; 2) при увеличении концентрации сурьмы до 35—45 % происходит резкое возрастание порогового давления, необходимого для спонтанного алмазообразования (см. рис. 120, а). Следовательно, введение в основную металлическую систему Ni—Mn добавки сурьмы в количестве более 30 % обеспечивает значительное снижение пересыщения и тем самым уменьшает вероятность образования паразитных центров кристаллизации. Это связано с тем, что приблизительно при тех же концентрациях происходит резкое изменение характера зависимости растворимости алмаза от содержания сурьмы.

На рис. 123 (кривая 5) приведена зависимость растворимости алмаза для системы Ni—Mn (1:1) — Sb (массовая доля 30 %) от температуры. Из графиков видно, что введение в качестве разжижающей добавки сурьмы приводит к значительному уменьшению растворимости алмаза по сравнению с системами Ni—Mn—Si (кривая 2) и Ni—Mn—In (кривая 4). Характер указанных кривых объясняется, очевидно, не только эффектом, выражающимся в снижении активного растворителя, но и различной химической природой рассматриваемых элементов как разжижающих добавок по отношению к углероду.

Как видно из рис. 121, результаты анализа проб, полученные различными методами, согласуются вполне удовлетворительно. Таким образом, определение концентрации углерода в металле как кулонометрическим способом, так и методом измерения инфракрасного поглощения (ИК-поглощения) применимо при исследовании растворимости углерода. Тем не менее предпочтение следует отдать последнему методу, так как в этом случае определение ведется непосредственно по количеству продуктов окисления углерода при сжигании пробы, а также с более высокой надежностью и производительностью.

Тенденция к увеличению размеров реакционного объема камер в экспериментах по наращиванию алмаза на затравку требует решения вопросов, относящихся к оценке длительности насыщения углеродом расплава металла-растворителя, т. е. периода времени предварительного растворения затравок, а также распределению растворенного углерода в реакционном объеме. Проведенными исследованиями установлено, что прирост концентрации углерода в интервале времени от $5,4 \cdot 10^3$ до $7,2 \cdot 10^3$ с составляет 3 % от максимальной величины, а время, необходимое для достижения концентрации углерода, равной 95 % от равновесной (при растворении точечного источника), составляет $3 \cdot 10^3$ — $3,6 \cdot 10^3$ с. Распределение растворенного углерода в реакционном объеме изучалось путем оценки его количества в пробах, находящихся на различном расстоянии от источника. Результаты анализов показывают, что при выдержке 2 ч достигается практически равномерное распределение углерода за счет переноса его преимущественно путем концентрационной диффузии. Максимальное отклонение содержания углерода в периферийной области образца от его содержания

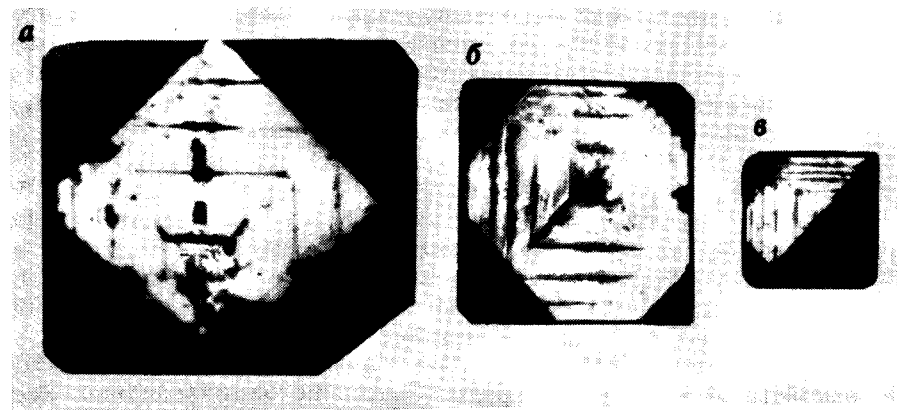


Рис. 125. К определению скорости роста алмаза методом меток для кристаллов размером 1,2 (а); 0,7 (б) и $0,35 \cdot 10^{-4}$ м (в), синтезированных при длительном режиме $12 \cdot 10^2$ с

в пробе, прилегающей к источнику, составляет 7,3 %, что может быть объяснено и неизотермичностью условий в реакционном объеме.

Методика оценки скоростей роста синтетических кристаллов алмаза

Типичная для синтетических алмазов полидисперсность существенно затрудняет корректное определение линейных скоростей роста кристаллов. Способы оценки скорости роста по наиболее крупным индивидам, зародившимся предположительно в начальной стадии синтеза, характеризуют линейную скорость роста незначительной части общего количества кристаллов. Наиболее полная и исходная для оценки линейных скоростей роста информация может быть получена, во-первых, на основе исследования зонарного строения отдельных кристаллов, границы зон которых фиксированы, во-вторых, в результате статистического анализа дисперсности всей совокупности синтезированных в цикле кристаллов алмаза.

Известно, что захват неструктурных примесей в алмазах осуществляется главным образом образом пирамидами роста граней {100}, а интенсивность его возрастает при понижении температуры кристаллизации, что обуславливают изменение окраски кристалла, которая может быть зафиксирована визуально. Кратковременное пребывание системы в области низких температур и последующий перевод ее в область высокотемпературной кристаллизации приводит к появлению в кристалле темных полос (результат интенсивного захвата примесей), параллельных граням куба (рис. 125). При введении многократных возмущений образуется система полос (зон), каждой из которых можно поставить в соответствие время, фиксируемое в момент изменения температурных условий.

С применением микроскопа МБС-2 и винтового окулярного микрометра МОВ-1-15*, погрешность которого не превышает 10^{-5} м, измерялось расстояние Δl между двумя последовательными полосами в направлении нормали к грани (100). Используя полученные данные, определяли скорость роста:

$$v = \frac{\Delta l}{\Delta \tau}, \quad (64)$$

где $\Delta \tau$ — интервал времени между двумя возмущениями.

Проведя указанные измерения для всех зон, появляется возможность восстановить особенности и проследить за развитием данного кристалла на протяжении всего цикла выращивания.

Кроме этого, описанная методика позволяет оценить симметрию кристаллообразующей среды. С этой целью определяют скорость роста в направлениях [100], $\bar{1}00$, [010], $\bar{0}10$, [001], $\bar{0}0\bar{1}$ по формуле

$$v_{hkl} = \frac{\Delta l_{hkl}}{\Delta \tau}, \quad (65)$$

где Δl_{hkl} — расстояние между двумя последовательными полосами в определенном кристаллографическом направлении; $\Delta \tau$ — интервал времени между двумя температурными возмущениями.

Внесение температурных возмущений в процессе кристаллизации может производиться как в ручном, так и в автоматическом режиме путем изменения электрической мощности. Степень изменения указанного параметра выбирается с учетом заранее установленного характера зависимости температуры в реакционном объеме от электрической мощности. В наших условиях наиболее удобным представлялось использование стандартного программного устройства РУ5-02М, который сопрягался с высокоточным регулятором температуры ВРТ-3, работающим в режиме регулятора мощности. Управление блоком РУ5-02М производится с помощью программ, графически наносимых на перфоленту. Минимальное время между двумя температурными возмущениями определяется тепловой инерционностью используемой камеры высокого давления (гл. 15). Эксперименты показывают, что снижение температуры с 1470 К до 1420 К (температура, при которой визуально отмечается захват примеси в камерах с размером реакционного объема $0,7 \cdot 10^{-6}$ м³) осуществляется за время, не превышающее 30 с, которое и может быть выбрано в качестве минимального интервала $\Delta \tau$ между двумя температурными возмущениями.

Разработанная методика позволяет: во-первых, установить характер изменения скорости роста в процессе спонтанной кристаллизации практически для любого кристалла из числа образовавшихся в данном опыте; во-вторых, для каждого из них установить эффективное время роста; в-третьих, оценить симметрию кристаллизационной среды и т. п.

Необходимо отметить, что введение температурных возмущений, очевидно, несколько искажает фактическую картину кинетики

процесса в силу искусственно создаваемых условий, благоприятных для захвата примесей определенными пирамидами роста. Это в свою очередь может приводить к заметному изменению поверхностно-адсорбционного слоя на гранях растущего кристалла и тем самым усложнять кинетику его роста. Однако, учитывая, что вводимые возмущения однотипны на протяжении всего цикла выращивания для каждого из растущих кристаллов, есть основание предполагать, что изменение температуры вносит ошибку лишь в определение абсолютных значений скоростей роста, и разработанная методика с успехом может быть использована для проведения сравнительных испытаний и установления особенностей кинетики кристаллизации алмаза.

Описанная методика оценки линейных скоростей роста требует задания специального режима терморегулирования и микроскопического исследования отдельных монокристаллов. В силу этого способ неэффективен при обработке массовых экспериментов по кристаллизации алмаза. В последнем случае более рационально использование способа оценки линейных скоростей роста на основе анализа дисперсности всей совокупности кристаллов, полученных в определенном количестве идентичных циклов. Первым этапом данной методики является гранулометрический анализ, задача которого — оценка преимущественного в ансамбле кристаллов размера r . Этот этап предусматривает рассев алмазов на стандартных контрольных ситах и последующую статистическую обработку результатов отсева. Размеры сторон ячеек сит r_i определяют границы разрядов статистических рядов. Относительную плотность вероятности в разрядах корректно оценить как $p_i = m_i / m(r_i - r_{i-1})$, где: m_i — масса кристаллов, имеющих к концу цикла размер в интервале $r_i - r_{i-1}$; m — общая масса алмазов. Планирование минимального числа циклов n рационально проводить методом итераций, задав погрешность статистической оценки ϵ одного из параметров экспериментального распределения алмазов по дисперсности математического ожидания (МО), моды или среднего квадратического отклонения (СКО). Так, при планировании по значению СКО (S) оценкой очередного приближения будет:

$$n_i = S_i^2 t_{\gamma k} / \epsilon^2,$$

где $t_{\gamma k}$ — квантиль распределения Стюдента при надежности оценки γ и степени свободы k .

Число циклов достаточно при $n_i \leq n_{i-1}$. В случае $n_i > n_{i-1}$ по результатам n_i циклов значение S_i уточняется и находится следующее приближение: $n(n_{i+1})$. При $n_{i+1} \leq n_i$ итерационный процесс заканчивается. Согласно расчету, при $E \leq 10\%$ и $\gamma = 0,9$ минимальное число идентичных серийных циклов, необходимое для корректной оценки линейной скорости роста, составляет $n = 15-20$.

Преимущественный размер в ансамбле кристаллов в зависимости от типа распределения эквивалентен его моде или МО,

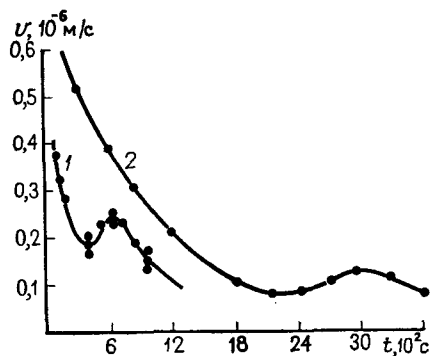


Рис. 126. График изменения скорости роста алмазов в процессе кристаллизации при толщине слоя металла 10^{-3} (1) и $2 \cdot 10^{-3}$ м (2)

ров теоретического распределения. Закономерная связь полученных значений с условиями кристаллизации позволяет использовать их в качестве размера r , характеризующего с определенной вероятностью весь ансамбль кристаллов, а оценки СКО — как показатель неоднородности его гранулометрического состава.

Вторым этапом описываемой методики является собственно оценка линейной скорости роста кристаллов, мгновенные значения которой легко получить, дифференцируя найденную зависимость $r=f(t)$. Так как значения $r=f(t)$ характеризуют ансамбль кристаллов с определенной степенью вероятности, то и оценки скорости $v(t)=\Delta r/\Delta t$, преобладающей в ансамбле в данный момент времени, также имеют вероятностный смысл (можно также использовать величины разности преимущественных размеров кристаллов Δr в опытах с разной длительностью Δt).

В случае сложной зависимости $r=f(t)$ дифференцирование рационально проводить графически (рис. 126), что обеспечивает точность оценок $v=f(t)$ не хуже $\pm 10\%$.

Обращает на себя внимание наличие локальных минимумов и максимума на зависимости $v=f(t)$ в режимах кристаллизации при средних и низких пересыщениях (см. рис. 126). Эти аномалии скорости роста были зафиксированы в случае, когда толщина металлического слоя превышала определенную величину. Данный эффект отмечается как при статистической обработке всего ансамбля кристаллов, так и с использованием методики создания в алмазах искусственной зонарности при кратковременных возмущениях теплового режима в камере роста.

Для выявления причин аномалий $r=f(t)$ и $v=f(t)$ рассмотрим растворение и перенос углерода в системе с послойным размещением графита и металла при наличии продольного градиента температуры (радиальным градиентом пренебрежем, а перенос считаем диффузионным). Наблюдения показывают, что на кон-

для вычисления которых необходима идентификация эмпирического распределения $\varphi(r)$ теоретическому закону. Идентификация с использованием критерия согласия χ^2 показывает, что экспериментальные распределения в зависимости от p - T -параметров, длительности процесса и химического состава среды кристаллизации чаще всего эквивалентны нормальному и логнормальному распределению, реже распределению с отрицательной асимметрией. Вычисленные по известным формулам значения моды (или МО) являются состоятельными оценками параметров

тактах слоев металла и графита, имеющих меньшую температуру (холодных), кристаллов образуется значительно больше, чем на контактах с большей температурой (горячих). Отметим также более высокую растворимость углерода на горячей $C_r^2(T_2) > C_r^1(T_1)$ и соответственно меньшее пересыщение $C_r^2(T_2) - C_A^2(T_2) < C_r^1(T_1) - C_A^1(T_1)$, чем на холодной границе раздела.

Рост кристалла в точке x с температурой T_x возможен при условии превышения концентрации раствора углерода равновесной по отношению к алмазу $C_r(T_x) > C_A^0(T_x)$. По мере растворения графита на холодном контакте и повышения концентрации углерода в расплаве зона, где $C_r(T_x) > C_A^0(T_x)$, расширяется в сторону высоких температур и более низких пересыщений.

В отсутствии центрального слоя графита пересыщение $C_r^1(T) - C_A^0(T_x)$ на фронте роста индивидов, перемещающемся в слой металла, снижается. Этим наряду с общим падением пересыщения в реакционном объеме и обусловлено монотонное уменьшение скорости роста кристаллов.

При наличии горячей и холодной поверхностей растворения, разделенных слоем расплава d , концентрация в каждой точке слоя определяется как сумма концентраций, создаваемых встречными диффузионными потоками от двух источников, $C_r^{1,2}(T_x)$. Максимальное значение $C_r^{1,2}(T_x) > C_r^1(T_x)$ лимитируется растворимостью графита при температуре T_x . Учитывая направление концентрационного градиента по слою $[C_r^2(T_2) - C_r^1(T_1)]/d$, легко убедиться, что результирующий диффузионный поток повышает концентрацию раствора в холодной зоне.

В начальной стадии кристаллизации поток углерода из горячей зоны незначителен, а величина и снижение пересыщения у фронта роста кристаллов, перемещающегося в слой металла, аналогичны случаю одного холодного источника. С учетом действия двух источников углерода пересыщение у фронта роста становится $C_r^{1,2}(T_x) - C_A^0(T_x) > C_r^1(T_x) - C_A^0(T_x)$. При этом повышение интенсивности потока углерода из горячей зоны все в большей степени замедляет снижение пересыщения на движущемся фронте роста, пока не компенсирует полностью, что соответствует локальному минимуму пересыщения. Дальнейшее возрастание концентрации до $C_r^{1,2}(T_x)$ увеличивает пересыщение на фронте роста, значение которого стремится к максимальному $C_r^{1,2}(T_x) - C_A^0(T_x)$. После установления в слое металла стационарного распределения концентрации углерода пересыщение у обращенной в расплав поверхности кристаллов опять начнет уменьшаться по мере ее перемещения к горячей зоне. Таким образом, с увеличением толщины слоя расплава и уменьшением перепада температуры между поверхностью растворения время достижения локальных минимумов и максимумов пересыщения возрастает.

Являясь термодинамической движущей силой кристаллизации, пересыщение определяет линейную скорость роста кристаллов $v \sim f(\Delta C)^z$ при $1 \leq z \leq 2$, изменения которой когерентны изменениям пересыщения. Это обстоятельство позволяет сопоставить экс-

периментальные зависимости $v=f(t)$ колебаниям пересыщения на фронте роста кристаллов. На адекватность модели экспериментальным данным указывает возрастание временного интервала, после которого достигаются экстремальные значения на зависимости $v=f(t)$ при увеличении слоя расплава. Так, результаты по кристаллизации в идентичных физико-химических условиях в камерах с реакционным объемом $1 \cdot 10^{-6}$ и $3,5 \cdot 10^{-6}$ м³ показывают, что возрастание толщины металлического слоя с $0,1 \cdot 10^{-2}$ до $0,2 \times 10^{-2}$ м при неизменном перепаде температуры вдоль него увеличивает в 4—5 раз продолжительность промежутка времени до экстремумов скорости роста (см. рис. 126).

Следует отметить, что аномалии пересыщения, обусловленные процессами переноса, накладываются на общее снижение пересыщения в камере. Суммарное влияние этих двух факторов преимущественно и определяет зафиксированные изменения скорости роста кристаллов.

Значения $v=f(t)$, оцененные с использованием методики создания искусственной зонарности и статистической обработки всей совокупности синтезированных кристаллов, соответствуют друг другу с высокой точностью.

Глава 17

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, СПОНТАННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ И НЕПРЕРЫВНОГО РОСТА АЛМАЗОВ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ — ГРАФИТ

Кинетика процесса спонтанной кристаллизации алмаза в системе металл — графит

Метод спонтанной кристаллизации алмаза в условиях его термодинамической стабильности в системе металл — графит является наиболее распространенным при производстве абразивных алмазных порошков и монокристаллов размером до $(1-2) \cdot 10^{-3}$ м. В качестве металлической компоненты системы применяется шихта, состоящая из переходных металлов группы железа или их сплавов. Источником углерода при кристаллизации алмаза, как правило, служит синтетический поликристаллический графит марок МГ, ГМЗ и др.

В настоящем разделе приводятся результаты изучения процесса спонтанной кристаллизации алмаза с использованием металлической шихты на основе сплава Ni и Mn эвтектического состава и графита марки МГ-ОСЧ. Реакционный объем величиной от $0,7 \cdot 10^{-6}$ до $4,5 \cdot 10^{-6}$ м³ загружался чередующимися слоями графита и металла.

Установлено, что первоначальное образование кристаллов алмаза происходит в центральной части слоя металла, прилегающей к графиту, где прежде всего достигаются температура плавления металла и необходимое пересыщение растворенного в нем

углерода. С увеличением длительности процесса кристаллы появляются по всей границе раздела графит — металл с плотностью, зависящей от конкретных условий процесса синтеза. Отмечается преимущественный рост алмазов в сторону ближайшего источника углерода в соответствии с симметрией питающей среды. При этом растущий алмаз всегда находится внутри металлического расплава, который со стороны ближайшего графитового слоя может образовывать сравнительно тонкую пленку, отделяющую алмаз от источника углерода. Кроме того, параллельно с ростом алмаза при длительности процесса не менее 300 с в металлическом расплаве наблюдаются образование и рост фазы монокристаллического графита, что позволяет говорить о сокристаллизации алмаза и графита из общего источника углерода в рассматриваемых отвечающих области термодинамической стабильности алмаза условиях.

Хотя механизм этого явления изучен еще недостаточно, можно предполагать, что наблюдается так называемый кинетический фазовый переход, когда образование той или иной фазы определяется кинетическими факторами (пересыщением, размером критического зародыша и т. п.), а не просто p - T -условиями. Образование монокристаллов графита может происходить при этом как путем перекристаллизации исходного углерода в расплаве, так и за счет доусовершенствования структуры исходного графитового материала до монокристаллической фазы в результате диффузии в него атомов переходных металлов, которые в этом случае проявляют каталитические свойства.

Для спонтанного образования кристаллов из растворов вообще необходимо наличие в системе сравнительно высокого пересыщения, величина которого в общем случае определяет интенсивность этого процесса. Из диаграммы состояния следует, что пересыщение углерода по отношению к алмазу, а следовательно, и скорость процесса алмазообразования определяются как абсолютными значениями p - T -параметров, так и их соотношением.

Рассмотрим влияние давления, температуры и длительности процесса на образование и рост кристаллов алмаза. Эксперименты по синтезу алмаза в системе Ni—Mn — графит проводились в камере с реакционными объемами $0,7 \cdot 10^{-6}$ м³ при изменении p , T , t -условий соответственно в интервале (с учетом температурной поправки) 4,8—5,6 ГПа, 1300—1590 К и длительностью от 10 с до 2400 с. В одинаковых контролируемых условиях проводилось не менее 15 опытов. Последующая статистическая обработка результатов подсчета числа образовавшихся кристаллов (реализованных центров кристаллизации) в каждой серии опытов позволила установить, что заметное образование центров кристаллизации при условии плавления металла-растворителя и длительности процесса 60 с наблюдается при давлении не менее 4,9 ГПа. Увеличение давления в реакционном объеме до 5,3 ГПа при постоянных T слабо влияет на число образующихся кристаллов. Экспоненциальный характер этой зависимости обна-

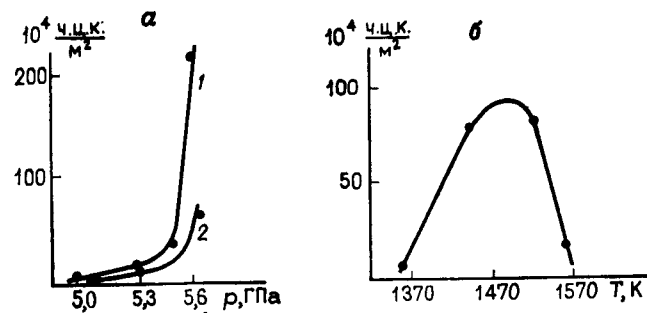


Рис. 127. Графики зависимости числа центров кристаллизации (ч. ц. к.) алмаза в единице реакционного объема при длительности процесса 60 с: а — от давления при $T=1420$ К в системах Ni—Mn (1) и Ni—Mn, массовая доля В 1 % (2); б — от температуры при $p=5,5$ ГПа в системе Ni—Mn

руживается только при дальнейшем увеличении давления (рис. 127, а), когда условия синтеза отвечают области, располагающейся значительно выше линии равновесия графит — алмаз.

Изменение числа центров кристаллизации (ч. ц. к.) с температурой при постоянных p и t показано на рис. 127, б. Относительно малое число центров, возникающих при температурах, близких к температуре плавления металла-растворителя, объясняется повышенной вязкостью расплава в этих условиях. Снижение числа образующихся кристаллов при максимальных температурах выбранного интервала связано с приближением p - T -параметров процесса к линии равновесия графит — алмаз, что должно резко уменьшать вероятность спонтанного зарождения кристаллов алмаза.

Представляет также интерес изменение числа центров кристаллизации с увеличением длительности процесса синтеза (рис. 128, а). Установлено, что образование центров в таких условиях происходит лавинообразно в интервале длительности процесса от одной до трех минут, а затем скорость образования резко уменьшается, и по истечении времени около 480—600 с появление новых кристаллов практически не наблюдается. S-образный характер кривых (см. рис. 130, а) сохраняется во всем исследованном диапазоне p - T -параметров, но их изменение влияет на величину «индукционного» периода, который увеличивается при приближении температуры к экстремальным значениям и существенно уменьшается с увеличением давления, что объясняется соответствующим изменением интервала времени, необходимого для достижения исходного пересыщения, а также его различной величиной.

Обработка результатов измерений линейных размеров кристаллов, полученных в этих же сериях опытов по методике, описанной в гл. 16, позволила оценить изменения средней линейной скорости роста алмаза во времени (см. рис. 128, б). Видно, что

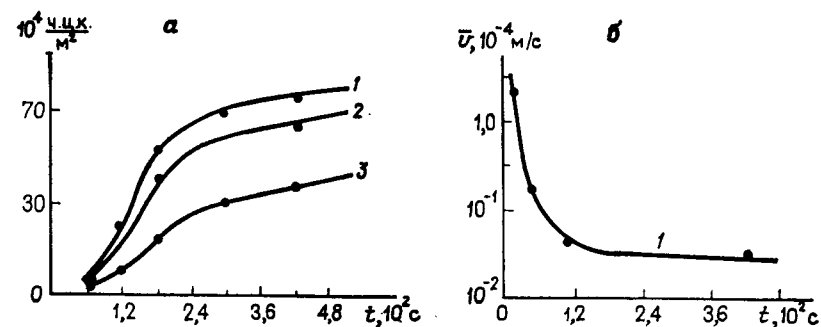


Рис. 128. Графики зависимости числа центров кристаллизации (а) и средней линейной скорости роста кристаллов алмаза (б) от длительности процесса при $p=5,35$ ГПа, $T=1430$ К в системах Ni—Mn (1); Ni—Mn+массовая доля In 3 % (2), Ni—Mn, массовая доля В 1 % (3). Объем реакционного пространства $0,7 \cdot 10^6$ м³

линейная скорость роста кристаллов в первые 30—40 с (до их размера не более $0,1 \cdot 10^{-3}$ м) на 1—2 порядка выше, чем в последующий период процесса, когда эта величина плавно снижается. Причем такое скачкообразное изменение скорости роста в пределах нескольких порядков характерно для всего исследованного интервала p - T -параметров, что может быть объяснено только принципиальным (качественным) изменением механизма роста, не связанным с термодинамическими условиями процесса. Экспериментальные данные, подтверждающие это положение, были получены только при изучении кинетики изменения кристаллографической формы алмаза в зависимости от условий синтеза.

Известна зависимость между температурой процесса и габитусом кристаллов, который изменяется в пределах непрерывного геометрического ряда куб — октаэдр с увеличением этого параметра. В реальных условиях, когда в реакционном объеме существуют термоградиенты, в опыте одновременно образуются кристаллы различного габитуса, и указанная закономерность имеет безусловно статистический характер, т. е. выражается в преимущественном образовании кристаллов определенного габитусного типа. Поэтому надежность приводимых ниже результатов обеспечивалась статистическим усреднением информации, полученной от достаточно большого числа (порядка 3000) кристаллов.

Из каждой серии одинаковых опытов случайным образом отбирались по 50 полногранных кристаллов, на которых подсчитывалось число граней куба и октаэдра, полностью определяющих их габитус, а также определялся средний характерный размер алмазов (\bar{l}_x) в выборках из серий опытов с различной длительностью процесса синтеза. Основные результаты представлены

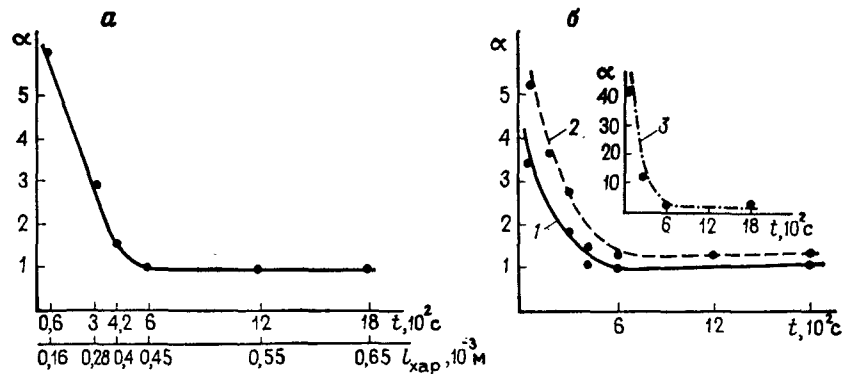


Рис. 129. Графики изменения параметра формы кристаллов алмаза в системе Ni—Mn в зависимости от времени и размера кристаллов при $p=5,4$ ГПа, $T=1440$ К (а), от $p=5,6$ ГПа и различной температуре (б): 1 — $T_1=1360$ К; 2 — $T_2=1440$ К; 3 — $T_3=1540$ К

в виде графических зависимостей от параметров синтеза коэффициента α , который вводится следующим образом:

$$\alpha = \frac{n_0/N_0}{n_k/N_k},$$

где n_k и n_0 — число граней куба и октаэдра во всех кристаллах данной выборки; N_k , N_0 — максимально возможное число граней куба и октаэдра, соответственно, на этих кристаллах.

Ясно, что значение коэффициента $\alpha=1$ отвечает случаю, когда статистическое большинство кристаллов выборки имеет кубооктаэдрическую форму. Экстремальные значения коэффициентов 0 и ∞ определяют соответственно кубическую и октаэдрическую форму.

Установлено, что первоначальный рост кристаллов (до размера около $0,1 \cdot 10^{-3}$ м) происходит преимущественно в форме октаэдров (рис. 129). Дальнейший рост кристаллов сопровождается резким увеличением на них числа граней куба. Причем этот характер неустойчивости гранной формы алмаза сохраняется в широком интервале p - T -условий, а их влияние на габитус наблюдается только на последующих этапах эволюции кристаллов. Таким образом, отмечавшаяся выше зависимость габитуса синтетического алмаза от температуры его роста справедлива для кристаллов размером более $(0,1-0,2) \cdot 10^{-3}$ м.

Приведенные экспериментальные данные иллюстрируют некоторые теоретические положения, касающиеся морфологической устойчивости кристаллов. Одним из условий, определяющих гранную форму кристалла, является минимальная величина его удельной свободной поверхностной энергии (кристаллографический фактор). В алмазе наименьшим значением этой энергии обладают грани {111}, поэтому преимущественное или абсолютное образование октаэдрических плоскостей на этапе зарождения и первоначального роста кристаллов в этом случае закономерно.

Известно также, что кристаллографический фактор определяет и стабилизирует форму частицы с этапа ее зарождения до определенного размера, при котором нарушается условие когерентности поверхности раздела фаз. Этот размер обычно мал и превышает размер критического зародыша не более чем на один порядок. Кроме того, кинетика поверхностных процессов стабилизирует форму частицы до тех пор, пока она не достигает размера, при котором происходит переход от роста, лимитируемого кинетическими явлениями, к росту, лимитируемому диффузией. Причем этот стабилизирующий механизм действует независимо от анизотропии удельной свободной поверхностной энергии. Таким образом, кинетические явления эффективно стабилизируют форму кристалла, пока они лимитируют скорость его роста. В приближении сферической формы кристалла и послойного механизма его роста можно определить порядок величины критического размера кристалла $R_{кр}$, соответствующего переходу к росту, лимитируемому диффузией, из следующего выражения:

$$R_{кр} \sim \frac{p^2 D (C_\infty - C_0)}{4v (C - C_0)},$$

где p — число граней на кристалле; D — коэффициент диффузии; v — начальная скорость роста; C_∞ — однородная первоначальная концентрация растворенного вещества; C — концентрация растворенного вещества в растущей частице; C_0 — равновесная концентрация раствора.

Подставляя известные числовые значения этих величин для случая кристаллизации алмаза из раствора в расплаве металлов: $D \sim 10^{-9}$ м²с⁻¹; $(C_\infty - C_0) \sim 10^{28}$ м⁻³; $(C - C_0) \sim 10^{29}$ м⁻³; $v \sim 10^{-3}$ с⁻¹, получим критический размер кристалла алмаза $R_{кр} \sim 10^{-7}$ м, который примерно на два порядка выше критического размера зародыша алмазной фазы.

Обобщая приведенные выше результаты, можно заключить, что этап зарождения алмазной фазы завершается образованием микрокристалла, октаэдрическую форму которого определяет и стабилизирует кристаллографический фактор в течение всего периода его роста до размера, при котором нарушается когерентность поверхности раздела фаз. Причем на данном этапе скорость роста алмаза лимитируется кинетикой поверхностных процессов, что продолжает обеспечивать образовавшуюся гранную форму кристалла вплоть до его размера порядка 10^{-7} м, когда происходит смена механизма, лимитирующего скорость роста алмаза. В условиях диффузионного механизма переноса вещества в растворе и относительно низкой скорости роста кристаллов дестабилизирующими их исходную гранную форму роста факторами могут быть анизотропия адсорбции примесей и других структурных дефектов различными гранями, а также химизм и симметрия питающей среды. Наблюдаемое экспериментально резкое падение величины коэффициента α при увеличении размера кристаллов от минимального до 10^{-4} м и является следст-

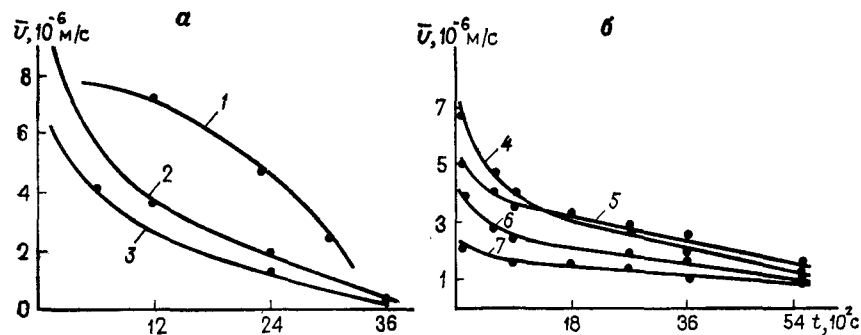


Рис. 130. Графики зависимости средней линейной скорости роста кристаллов алмаза от длительности процесса при $p=5$ ГПа, $T=1420$ К и $V_{po}=3,5 \cdot 10^{-6}$ м³ в камере без термозащиты торцов реакционного объема (а) и с ее введением (б) в системах:

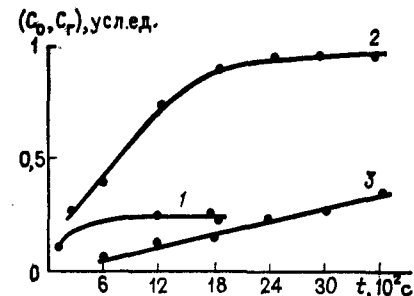
1, 5 — Ni—Mn; 2 — Ni—Mn+массовая доля Mn,N 2%; 3, 6 — Ni—Mn+массовая доля In 3%; 4, 5 — Ni—Mn+массовая доля В 1%; 7 — Ni—Mn — массовая доля Ti 1%

вием перехода от кинетического режима роста к диффузионному. Падение величины линейной скорости роста для кристаллов алмаза того же размера (рис. 130) хорошо согласуется с рассматриваемым качественным изменением механизма, лимитирующего эту величину.

Необходимо отметить, что в установившемся режиме скорость роста алмаза при спонтанной кристаллизации непрерывно уменьшается во времени, и в камере с реакционным объемом до 10^{-6} м³ средняя ее величина в интервале длительности процесса от 300 до 900 с составляет $0,7 \cdot 10^{-6}$ м/с. Эффективная длительность процесса синтеза (максимальный интервал времени, в течение которого происходит непрерывное увеличение массы алмаза в реакционном объеме) в этих условиях не превышает 1200—1500 с (рис. 131).

Влияние p - T -условий на величину линейной скорости роста алмаза в установившемся режиме подобно их влиянию на число центров кристаллизации и находится в полном соответствии с изменяющимся пересыщением углерода в металлическом расплаве. Обращает на себя внимание самостоятельное влияние величины термоградиентов в реакционной зоне на скорость роста кристаллов, которая заметно возрастает с увеличением неоднородности теплового поля при прочих равных условиях. Так, увеличение реакционного объема камеры прямого нагрева с $0,7 \cdot 10^{-6}$ до $3,5 \cdot 10^{-6}$ м³, сопровождающееся (см. главу 15) существенным уменьшением радиальных и осевых термоградиентов, обеспечивает возможность снижения скорости роста алмаза, особенно на начальных этапах процесса синтеза (см. рис. 132), а также увеличения эффективной длительности процесса синтеза до 2400—3000 с (см. рис. 131). При этом интервалы параметров, обеспечивающие спонтанное образование и регулярный рост ограниченного числа полногранных монокристаллов в изучавшихся усло-

Рис. 131. Графики изменения во времени количества алмазной (C_a) (1, 2) и перекристаллизованной графитовой (C_r) (3) фаз при $P=5,4$ ГПа, $T=1470$ К в реакционных объемах $0,7 \cdot 10^{-6}$ м³ (1) и $3,5 \cdot 10^{-6}$ м³ (2, 3)



виях составляют по давлению 0,3—0,4 ГПа, по температуре 200—150 °С при длительности процесса до 2400 с.

Ограничение длительности процесса алмазообразования при спонтанной кристаллизации может быть обусловлено различными причинами, например, неконтролируемыми изменениями p - T -условий процесса, в частности, снижением давления при образовании из графита более плотного алмаза; появлением в реакционной зоне фаз, конкурирующих с ростом алмаза. Как отмечалось, такой фазой является монокристаллический графит. С целью выяснения его роли в процессе кристаллизации алмаза была проведена (в камерах с реакционным объемом $3,5 \cdot 10^{-6}$ м³) специальная серия экспериментов, которая обеспечила получение для последующего изучения трех групп образцов. К первой отнесены пробы графита с поверхности его контакта с расплавом металла, свободной от алмаза. Ко второй — слои металла преимущественно в виде пленок толщиной от $5 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ м, отделявшие алмаз от источника углерода, одна сторона которых являлась отпечатком с поверхности граней алмаза, а противоположная сторона представляла собой границу металл — графит. Третья группа образцов включала реакционную зону спеков, содержащую металл-растворитель, алмаз и перекристаллизованный графит.

Часть образцов обрабатывалась в течение 300—900 с горячей соляной кислотой с целью растворения металла или хромовой смесью для избирательного окисления преимущественно исходного поликристаллического графита. Затем образцы исследовались с использованием оптического МБИ-15 и электронного ИЕМ-6А микроскопов в режимах микродифракции и на просвет. Для идентификации фазы монокристаллического графита использовался также и рентгеновский метод.

В результате изучения образцов первой и второй групп установлено, что в условиях спонтанной кристаллизации алмаза появление монокристаллической графитовой фазы (рис. 132) наблюдается уже на пятой минуте процесса как на свободной от алмаза поверхности контакта исходного графита с металлом, так и на металлической пленке, отделявшей алмаз от исходного графита. Анализ электронограмм (см. рис. 132) показал высокое совершенство структуры этой фазы во всех изученных образцах. Кроме того, установлено, что монокристаллическая фаза графита



Рис. 132. Типичная электронограмма монокристаллической графитовой фазы (а) и электронно-микроскопический снимок на просвет фрагмента этой фазы (б). Ув. 2500

присутствует в образцах второй группы в виде слоя толщиной от $(1-5) \cdot 10^{-6}$ до $(1-2) \cdot 10^{-4}$ м, расположенного на внешней (по отношению к алмазу) поверхности металлической пленки, и представляет собой либо многочисленные чешуйки (рис. 133, а, б) с характерной ориентацией плоскости их базиса преимущественно параллельно границе графит — металл, либо один или несколько сравнительно крупных монокристаллов графита (см. рис. 133, в) той же ориентации. С увеличением длительности процесса синтеза количество перекристаллизованного графита и размер кристаллов увеличиваются, что особенно показательно для образцов второй группы. Из рис. 133, а видно, что при длительности процесса синтеза 1200 с слой монокристаллического графита не является еще сплошным и площадь контакта остается сравнительно большой. С увеличением длительности процесса до 2400—3600 с фаза монокристаллического графита распространяется практически по всей поверхности контакта (см. рис. 133, б) металлической пленки с исходным графитом.

В результате химической обработки образцов третьей группы установлена зависимость количества алмазной и монокристаллической графитовой фаз, образующихся в реакционной зоне, от длительности процесса синтеза (см. рис. 131) при постоянных *p-T*-условиях. Видно, что количество алмаза при длительности процесса более 1800—2100 с практически не увеличивается (кривая 2), а у подобной зависимости для перекристаллизованного графита (кривая 3) явление насыщения не наблюдается. Причем указанные особенности рассматриваемых кривых не зависят от максимального количества образующегося в реакционной зоне алмаза, по крайней мере, в интервале от $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $4,8 \cdot 10^{-4}$ кг, достигаемого, например, за счет изменения соотношения компонентов или состава растворителя при прочих равных условиях.



Рис. 133. Слои монокристаллического графита с металлическими пленками, обработанных соляной кислотой при длительности синтеза 1200 с (а) и $2,4 \cdot 10^2$ с (б), а также монокристалл графита толщиной 2—3 мкм, отслаивающийся от металлической пленки при длительности синтеза $2,4 \cdot 10^3$ с (в). Ув. 60

Поэтому объяснить снижение скорости алмазообразования во времени только падением давления в реакционной зоне, связанным с большей плотностью алмаза по сравнению с исходным графитом, не представляется возможным.

Полученные данные позволяют заметить, что в изучавшихся условиях, отвечающих области термодинамической стабильности алмаза, рост этой фазы на начальном этапе процесса имеет преимущество перед образованием фазы монокристаллического графита. В дальнейшем это преимущество как бы переходит к фазе монокристаллического графита в том смысле, что ее количество продолжает непрерывно возрастать, а скорость алмазообразования резко снижается, и алмаз практически перестает расти. Важно отметить, что возникающая в результате сокращения с алмазом фаза высокосовременного монокристаллического графита из-за слабого ее химического взаимодействия с насыщенным углеродом металлическим расплавом не может служить для алмаза источником углерода, способным обеспечивать заметную скорость его роста в рассматриваемых условиях. Поэтому выявленные особенности образования, распределения и ориентации в реакционной зоне фазы монокристаллического графита дают основание рассматривать в качестве одной из главных причин резкого снижения скорости алмазообразования механическую экранизацию слоем монокристаллического графита объема ме-

талла-растворителя и, следовательно, алмаза от исходного углерода (поликристаллического графита). Распределение и ориентация фазы перекристаллизованного графита в образцах второй группы позволяют объяснить образование многих типичных для монокристаллов синтетического алмаза дефектов поверхности и объема хорошо известным эффектом «закрытой» грани (см. гл. 18).

Кроме того, обработка результатов многочисленных измерений линейных размеров кристаллов алмаза и толщины соответствующих им механических пленок позволила уточнить связь между этими величинами. Например, обнаружено, что пленки с двух смежных граней алмаза могут отличаться по толщине в 2—3 раза, и полностью однозначная количественная зависимость между размером кристалла и толщиной металлической пленки, отделяющей его от исходного графита, во многих случаях отсутствует. Удалось обнаружить только определенную зависимость, проявляющуюся в увеличении толщины этой пленки с возрастом длительности процесса синтеза для кристаллов с линейными размерами от $4 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ м. В связи с этим интересно рассмотреть процесс формирования металлического слоя, отделяющего алмаз от графита. Образование и первоначальный рост кристалла алмаза происходят внутри металлического расплава ниже (если алмаз растет вверх) границы графит — металл в условиях, когда этот расплав хорошо смачивает поверхность алмаза и графита. Из-за разницы в плотности металлического расплава и алмаза последний под действием выталкивающей силы всплывает, в чем легко убедиться по смещение центра роста отдельных кристаллов размером более $5 \cdot 10^{-4}$ м вверх относительно исходной границы металл — графит. В случае расположения графитового слоя ниже границы графит — металл (алмаз растет вниз) смещение центра роста кристалла за эту границу не наблюдается. Металлический же слой между алмазом и графитом удерживается силами поверхностного натяжения. На формирование слоя, следовательно, оказывают влияние степень смачиваемости расплавом алмаза и графита (в случае достаточно тонкого слоя проявляется капиллярный эффект) и выталкивающая кристалл сила, зависящая в свою очередь от свойств расплава, степени дефектности объема и поверхности алмаза и т. д. Поскольку величины толщины слоев для кристаллов, росших вверх или вниз, существенно не отличаются, можно считать, что основную роль в формировании металлического слоя играют силы поверхностного натяжения. Тогда увеличение толщины металлического слоя во времени частично объясняется появлением и ростом на одной его поверхности монокристаллической графитовой фазы, т. е. существенным снижением в рассматриваемых условиях смачиваемости этой поверхности расплавом металла. В данном случае толщина слоя действительно не будет зависеть однозначно от размера кристалла алмаза, а определяться комплексом условий, в том числе количеством и распреде-

лением фазы монокристаллического графита, что и наблюдается в описанных выше экспериментах.

Выявленные особенности процесса сокристаллизации графита справедливы для различного состава металлического растворителя, изменявшегося за счет соотношения его компонентов Ni, Mn, Co, Fe. Что касается кристаллизации алмаза, то увеличение содержания Mn относительно эвтектического соотношения компонентов в сплаве Ni, Mn приводит к увеличению числа образующихся кристаллов и снижению эффективной длительности процесса.

Следует подчеркнуть, что система Ni—Mn — графит при соотношении металлических компонентов, близком к эвтектическому, обладает высокой воспроизводимостью результатов спонтанной кристаллизации алмаза по сравнению с системами на основе других переходных металлов. Поэтому данную систему целесообразно было использовать при изучении влияния добавок различных элементов к металлу-растворителю на процесс спонтанной кристаллизации. Элементы, воздействие которых изучалось, можно разделить на три основные группы. К первой относятся бор, азот, алюминий, способные в различной степени входить в решетку алмаза, образуя структурную, электрически активную для алмаза примесь. Вторая группа представлена металлами, образующими прочные химические соединения с углеродом и хорошо смачивающими поверхность алмаза — титан и цирконий. В третью группу входят металлы, взаимодействие с углеродом которых носит преимущественно физический характер и которые обладают низкой адгезией к алмазу и графиту (разжижающие добавки), — индий, галлий, медь, олово, сурьма.

Указанные элементы вводились в металлическую шихту в элементарном виде, в виде химических соединений, например нитридов Mn, Ti, Si, V, или в сплаве с компонентами растворителя, массовая доля которых составляет до 5 %. Больше их содержание приводило, как правило, к значительному снижению количества полногранных монокристаллов за счет осколков и сростков, что исключало возможность получения необходимой количественной информации.

Растущий алмаз захватывает структурную примесь из металлического расплава, в котором она находится в растворенном, как и углерод, состоянии. Причем есть основания предполагать (см. гл. 16), что тройные и более сложные системы на основе переходных металлов в жидком состоянии представляют собой в целом регулярные растворы, осложненные отрицательными и асимметричными отклонениями от закона Генри. Это предположение является полезным при интерпретации экспериментальных результатов по изучению влияния состава растворителя на процесс синтеза, а также распределения и концентрации структурных примесей в кристаллах (см. гл. 20).

В общем случае рост алмаза происходит в азотсодержащей среде, источником которого является воздух, а также сама ме-

таллическая шихта. Введение добавок нитридов повышает концентрацию азота в реакционном объеме, но не обязательно в металлическом расплаве, который может быть уже насыщенным по азоту за счет других источников (см. гл. 19).

Экспериментально установлен одинаковый характер влияния элементов первой и третьей групп на процесс образования центров кристаллизации, который заключается в ослаблении зависимости числа центров кристаллизации от давления, а на кинетику изменения формы алмазов — в относительно более частом появлении грани куба при увеличении размера кристаллов от 10^{-4} до $0,6 \cdot 10^{-3}$ м, т. е. в интервале длительности процесса алмаза до 1200 с. Влияние указанных групп элементов на линейную скорость роста кристаллов противоположно (см. рис. 132). Если в присутствии бора, азота и в меньшей степени алюминия скорость роста алмаза увеличивается, то введение In, Ga, Cu, Sb приводит к ее снижению. Полученные результаты можно объяснить некоторым повышением в присутствии этих элементов энергетического барьера перехода графит — алмаз за счет ослабления каталитических свойств металлической системы. В случае азота возможно влияние также элементов, образующих нитриды. В условиях регулярного роста кристаллов примеси первой группы способствуют увеличению пересыщения углерода или путем усиления температурной зависимости его растворимости в металлическом расплаве; или за счет увеличения размеров ассоциаций атомов углерода в растворе. Элементы третьей группы из-за слабого их взаимодействия с углеродом, очевидно, снижают и его растворимость и скорость диффузии в расплаве.

Рост кристаллов алмаза при введении в шихту элементов из второй группы примесей происходит также с заметно меньшей по сравнению с ростом из чистого растворителя Ni—Mn скоростью (см. рис. 130), а существенного влияния на ч. ц. к. и кинетику изменения формы кристаллов обнаружено не было. Снижение скорости роста в этом случае, очевидно, связано прежде всего с резким падением растворимости азота в металлическом расплаве и присутствии малых добавок Ti или Zr, что проявляется и в существенном уменьшении концентрации примеси азота в образующихся кристаллах (см. гл. 19).

Разумеется, степень проявления указанных эффектов при использовании добавок различных элементов и их концентраций внутри одной группы неодинаковы, но тенденция влияния сохраняется.

Следует отметить также, что при совместном введении в шихту с элементами II или III групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева электрически активных для алмаза примесей As и P их самостоятельное влияние на образование и рост кристаллов практически не наблюдается.

Обобщая приведенные в настоящем разделе экспериментальные результаты по изучению спонтанной кристаллизации алмаза в системе металл — графит, можно заключить следующее. Рас-

сматриваемый процесс естественным образом разделяется на две стадии. На первой происходит самопроизвольное образование устойчивых во времени центров роста, количество которых в общем случае зависит от p - T -условий процесса, площади границы раздела графит — металл, химического состава металла-растворителя. На второй — собственно рост кристаллов на этих центрах, играющих роль затравок. Причем оптимальные условия для первой стадии не являются таковыми для второй и наоборот. Так, на стадии зарождения необходимо достаточно большое пересыщение углерода по отношению к алмазу, чтобы обеспечить достаточно высокую скорость образования центров кристаллизации. На последующей стадии величина пересыщения должна быть заметно меньшей, так как качественный рост спонтанно возникших кристаллов происходит при ограниченной сверху скорости (порядка $8-3 \cdot 10^{-3}$ м/с). Кроме того, скорость образования центров кристаллизации на первой стадии должна зависеть от p - T - t -условий процесса и в идеальном случае не зависеть от флуктуаций состава металлического расплава, чтобы в целом обеспечивать надежную воспроизводимость результатов в интервале рабочих параметров процесса синтеза. На второй стадии лучше иметь повышенное значение энергетического барьера перекристаллизации графит — алмаз, чтобы избежать появления лишних центров роста и образования агрегатов из срастающихся кристаллов. Важным также является и соотношение длительности этих стадий.

Для получения достаточно крупных монокристаллов с минимальным количеством ростовых дефектов стадия зарождения должна быть существенно короче стадии роста. С другой стороны, сильное ограничение (сверху) длительности первой стадии может снизить воспроизводимость вероятностного по своему характеру процесса образования центров кристаллизации. Практически целесообразным можно считать случай, когда длительность стадии зарождения соизмерима с тепловой инерционностью реакционного объема. Что касается длительности второй стадии, то она для системы графит — металл может ограничиваться в интервале от десятка секунд до десятка минут такими условиями процесса, как соотношением металла и графита, неконтролируемыми изменениями p - T -параметров и т. д. В случае послынной загрузки реакционного объема, когда графит в зоне алмазообразования содержится в большом избытке, ограничение эффективной длительности процесса роста алмаза происходит прежде всего из-за образования в реакционной зоне монокристаллического графита, а также возможного необратимого изменения параметров и химизма среды кристаллизации, например, появления карбидных или других фаз.

Таким образом, учет рассмотренных особенностей кинетики процесса спонтанной кристаллизации алмаза из раствора углерода в расплаве металлов позволяет значительно повысить степень его управляемости.

Основные характеристики процесса выращивания алмаза на затравку

При рассмотрении механизма кристаллизации алмаза в системе металл—углерод отмечалось, что движущей силой процесса роста является пересыщение углерода в расплавленном металле по отношению к алмазу. Поскольку пересыщение есть разность растворимостей источника питающего вещества и выращиваемого кристалла, для случая синтеза алмаза в системе металл—графит имеем следующие особенности. При использовании в качестве источника углерода графита для выращивания алмаза на затравку положительная разница между растворимостью графита и алмаза достигается даже в изобарно-изотермических условиях при условии их нахождения в области термодинамической стабильности алмаза. При этом реализуется пересыщение, величина которого целиком определяется p - T -условиями, а точнее, степенью их отличия от равновесных для графита и алмаза значений этих параметров.

При использовании в качестве источника углерода алмаза такое пересыщение равно нулю, а необходимая разность растворимостей обеспечивается, как и в случае выращивания из растворов других монокристаллов, размещением источника питающего вещества и затравки в зонах с неодинаковыми температурными условиями. Возникающее при этом пересыщение (рис. 134) можно назвать концентрационным (область Д), так как оно слабо зависит от абсолютных значений p - T -условий из области термодинамической стабильности, а определяется в основном перепадом температуры между зонами роста (где располагаются затравки) и растворения (где находится источник углерода).

Следует отметить, что в случае графитового источника углерода из-за наличия баро- и термоградиентов в реакционном объеме реальное пересыщение углерода по отношению к алмазу имеет две составляющие. Так, если зона растворения графитового источника углерода имеет большую температуру, чем зона роста алмаза, то реальное пересыщение представляет собой сумму термодинамической и концентрационной его составляющих (см. рис. 134, область В). Если же направление температурного перепада обратное, то реальное пересыщение будет меньше термодинамического (при p - T -условиях зоны роста) на величину концентрационного пересыщения (см. рис. 134, обл. В'). Ясно, что при этом с увеличением значения, обратного температурному перепаду, до определенного предела (см. рис. 134, $T_1 \rightarrow T_3$) величина концентрационного пересыщения стремится к термодинамическому, а реальное пересыщение в зоне роста — к нулю.

Таким образом, при использовании в качестве источника углерода алмаза процесс роста затравки будет определяться концентрационным пересыщением, которое достигается при прямом перепаде температуры между зонами растворения и роста и мо-

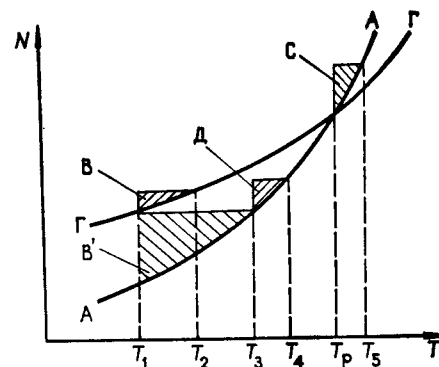


Рис. 134. Схематический T — N разрез диаграммы пересыщения углерода:

АА — растворимость алмаза, ГГ — растворимость графита; T_p — температура равновесия системы графит—алмаз

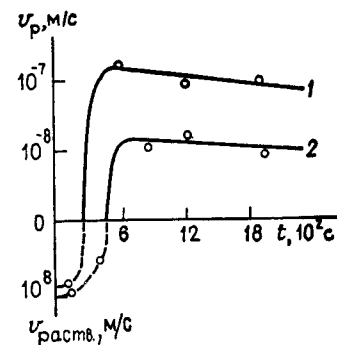


Рис. 135. Графики зависимости линейной скорости роста (v_p) затравочных кристаллов в камере с прямым (1) и обратным (2) перепадами температур от длительности процесса в системе Ni—Мп — графит ($p=3,9$ ГПа, $T_{\max}=1470$ К)

жет изменяться в зависимости от величины этого перепада. При графитовом источнике углерода пересыщение относительно алмаза можно регулировать как величиной, так и направлением температурного перепада.

Экспериментальное изучение процесса наращивания алмаза на затравку методом температурного перепада проводилось в камерах высокого давления прямого и косвенного нагрева с вертикально и горизонтально расположенным реакционным объемом (см. гл. 15).

Затравочные кристаллы представляли собой плоскогранные монокристаллы размером от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-3} м, полученные спонтанным методом. Расположение кристаллов в реакционном объеме фиксировалось до и после опыта, поскольку их смещение от исходного положения за счет деформации контейнера при сжатии может быть значительным. Величина выросшего и растворенного слоя измерялась с использованием окулярного микрометра МОВ-1-15 с ошибкой $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ м.

В камерах прямого нагрева с вертикально расположенным реакционным объемом различная его загрузка обеспечивает получение и прямого, и обратного перепада температуры между зонами роста и растворения (см. гл. 15). В частности, при двухслойной симметричной загрузке с толщиной слоев металлической шихты около $3 \cdot 10^{-3}$ м в каждом из них достигается прямой перепад температуры между расположенными в шихте затравками и одной из поверхностей границы графит—металл. Величина перепада достигает 50 К при максимальной температуре в центре реакционного объема 1470 К и удалении затравок от источника углерода на $\approx 10^{-3}$ м. В этих условиях при давлении 3,8—3,9 ГПа

и составе металлической шихты Ni—Mn (1:1) первоначально наблюдается растворение затравок в течение до 300 с (рис. 135) и последующий всесторонний рост со скоростью порядка $1,5 \cdot 10^{-7}$ м/с. Высокая скорость роста затравок объясняется значительным пересыщением углерода по отношению к алмазу (см. рис. 134, область В). Одновременно в реакционной зоне происходит интенсивная перекристаллизация графита, что также является следствием повышенной концентрации углерода в растворе, достигающей пересыщения. Нарост на затравку в этом случае имеет такие дефекты, как трещины, макровключения и каверны на поверхности и в объеме. Изменение давления в пределах 0,2 ГПа приводит к появлению самостоятельных центров роста вблизи или на поверхности затравок или к их полному растворению (при p ниже 3,7 ГПа). Поэтому наиболее эффективным способом снижения скорости роста затравочных кристаллов являлось бы изменение величин температурного перепада между зонами роста и растворения. Однако в камерах прямого нагрева с соотношением высоты к диаметру реакционного объема, близким к единице, практически невозможно снизить осевой градиент температуры без существенного ограничения полезной части реакционного объема.

Изменение направления температурного перепада на обратное (температура зоны растворения меньше, чем зоны роста) достигалось размещением одного слоя металлической шихты в центральной части реакционного объема. Как и следовало ожидать, в условиях пониженного пересыщения (см. рис. 134) скорость нароста на затравку заметно снижается. Так, при величине обратного температурного перепада (в слое металла толщиной $4 \cdot 10^{-3}$ м, размере затравки около 10^{-3} м и максимальной температуре в центре реакционного объема 1470 К), не превышающего 30 К, скорость роста кристалла (см. рис. 135) имела величину $3 \cdot 10^{-8}$ м/с. Кроме того, при этом наблюдается увеличение длительности предварительного растворения затравки, что обусловлено, вероятно, снижением интенсивности потока углерода к ним за счет противоположно направленной (по отношению к концентрационной) термодиффузии, лимитирующей в данном случае процесс переноса углерода. Образование монокристалльного графита в объеме металлического слоя происходило в основном по его периферии в области повышенных градиентов температуры. Качество наросшего на затравках слоя вполне сопоставимо с качеством исходных затравочных кристаллов, но ухудшается с увеличением его толщины и длительности цикла, что связано со многими факторами и, в частности, с появлением в реакционной зоне монокристаллического графита. Существенным недостатком рассмотренных вариантов загрузки реакционного объема является низкая воспроизводимость опытов по наращиванию алмаза на затравку. Это обусловлено прежде всего сложным характером теплового поля, в частности, наличием как осевого, так и радиального градиента температуры, а также сравни-



Рис. 136. Нарост и нитевидные кристаллы алмаза на затравке, располагавшейся на расстоянии $2,5 \cdot 10^{-3}$ м от источника углерода (а), штриховка и следы растворения на нитевидном кристалле алмаза (длина уса $0,3 \cdot 10^{-3}$ м, диаметр около $6 \cdot 10^{-5}$ м) (б) и всесторонний нарост на затравке, располагавшейся в торцевой зоне реакционного объема (в)

тельно малым объемом зоны роста. Указанные недостатки в большей мере относятся и к камерам косвенного нагрева с вертикально расположенным реакционным объемом, в которых результаты по наращиванию алмаза на затравку не отличались от описанных выше.

Как уже отмечалось (см. гл. 15), преимуществами камеры с горизонтально расположенным реакционным объемом являются практически одномерное в нем тепловое поле и сравнительно большая величина объема зоны растворения. Указанная геометрия реакционного объема камеры позволяет получать перепад температуры между источником углерода, находящимся, например, в тепловом контакте с нагревателем (зона растворения), и холодным торцом реакционного объема (зоны роста) до 200 К при расстоянии между этими зонами около $6 \cdot 10^{-3}$ м. Эксперименты при давлении 4,1 ГПа и температуре нагревателя 1620 К и с использованием металлической шихты Ni—Mn (1:1) и графита в качестве источника углерода показали, что спонтанная кристаллизация алмаза в этих условиях происходит в наиболее холодной части реакционного объема (рис. 136) на расстоянии от источника углерода около $4 \cdot 10^{-3}$ м и при длительности цикла не менее 120 с. В более горячей части реакционного объема и особенно вблизи нагревателя наблюдаются образование и рост монокристаллов графита. Граница между объемом, содержащим спонтанно образованные кристаллы алмаза, и объемом, в котором присутствует только перекристаллизованный графит, достаточно отчетливая. Температура этой границы T_s (рис. 137), очевидно, соответствует равновесной для перекристаллизации графита в алмаз при заданном давлении. Величина T_s в рассматриваемом случае составляла около 1470 К. Таким образом, высокотемпературная зона реакционного объема, удаленная от на-

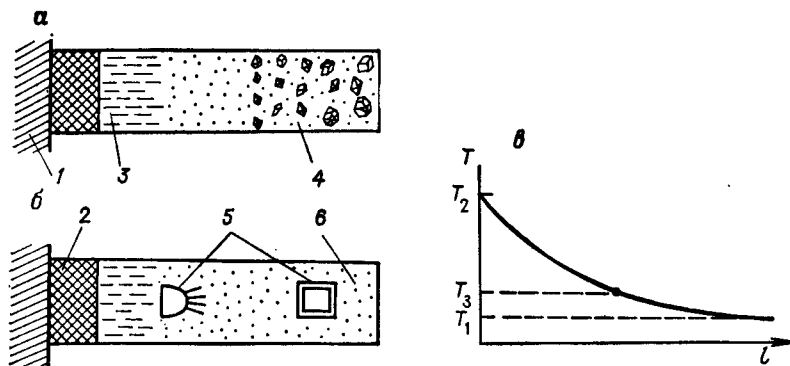


Рис. 137. Схема сечения горизонтального реакционного объема камеры косвенного нагрева:

a — спонтанная кристаллизация; *б* — рост алмаза на затравку; *в* — распределение температуры в реакционном объеме.
1 — нагреватель; 2 — источник углерода; 3 — область интенсивной перекристаллизации графита; 4 — спонтанные кристаллы алмаза; 5 — затравочные кристаллы; 6 — металл-растворитель

гревателя не более чем на $4 \cdot 10^{-3}$ м, находилась в области термодинамической стабильности графита. Условия в низкотемпературной зоне (расстояние от нагревателя более $4 \cdot 10^{-3}$ м) обеспечивали p - T -параметры в области стабильности алмаза. Сравнительно большая величина прямого температурного периода между зонами растворения и роста приводит, как установлено, к интенсивному переносу углерода от источника на расстояние $6 \cdot 10^{-3}$ м, где за период времени около 120 с достигаются предельные его концентрации. Очевидно, в этом случае перенос углерода осуществляется в основном по механизму термодиффузии, по крайней мере, на расстояние до $(3-4) \cdot 10^{-3}$ м от источника углерода, где градиент температуры имеет величину до $5 \cdot 10^4$ К/м.

При наращивании алмаза рабочий диапазон давлений составлял 3,7—4 ГПа, а затравочные кристаллы размещались в реакционном объеме, заполненном сплавом Ni—Mn (1:1), на различном расстоянии от источника углерода. В результате анализа серии экспериментов отмечены особенности изменения затравочных кристаллов, позволяющие выделить три зоны, которые могут одновременно существовать в реакционном объеме: зону растворения, расположенную в непосредственной близости от нагревателя и источника углерода, промежуточную зону и зону роста алмаза (см. рис. 137). В зоне с температурой около 1570 К и при давлении 3,8—4,0 ГПа происходит интенсивная перекристаллизация графита и растворение алмаза.

В промежуточной зоне поверхность затравок, обращенная к источнику углерода, растет без следов предварительного растворения, а противоположная (теневая по отношению к потоку углерода) растворяется (см. рис. 137), и образуется также монокристаллический графит. Интенсивность растворения затравок в этом

случае пропорциональна окружающей температуре и длительности цикла. При достаточно сильном растворении теневой поверхности затравок наблюдается рост нитевидных кристаллов алмаза (см. рис. 136, *a*). Количество «усов» может быть различным (от десятка до ста), а плотность их распределения наибольшая по следам ребер и вершин кристалла; длина «усов» достигает $(3-4) \cdot 10^{-4}$ м при толщине $(3-10) \cdot 10^{-7}$ м. Боковая поверхность нитевидных кристаллов часто покрыта штриховкой, характерной для граней (110) алмаза, а также имеет следы растворения (см. рис. 136, *б*). Что касается выросшего на эти затравки слоя, то наибольшую его толщину имеют участки, располагавшиеся перпендикулярно к потоку углерода. Толщина нароста плавно убывает с уменьшением угла наклона растущей поверхности к потоку. При толщине нароста более $2 \cdot 10^{-4}$ м проявляется тенденция к скелетной и блочной формам роста, образуются «паразитные» кристаллы (см. рис. 136, *a*).

Выявленные особенности одновременного роста и растворения затравочных кристаллов алмаза в p , T -условиях, отвечающих области устойчивости графита (зона метастабильного роста), при наличии градиента температуры величиной до $5 \cdot 10^4$ К/м можно объяснить тем, что вблизи поверхности затравки создается достаточно большое концентрационное пересыщение к алмазу (см. рис. 134, область С), а не только к графиту. При этом грань кристалла, располагавшаяся перпендикулярно к потоку и ориентированная к источнику углерода, естественно, должна расти с наибольшей скоростью, а теневая — растворяться, что и наблюдается в эксперименте. Растворение теневой поверхности затравок приводит к появлению шероховатого рельефа, выступы которых являются пассивными местами растворения и потенциально активными для роста. При достаточной высоте выступа и наличии локального градиента температуры вдоль него вершина выступа оказывается в условиях достаточного перепада температуры, чтобы расти за счет растворения своей подложки. Ясно, что скорость роста усов должна быть соизмерима со скоростью растворения затравки. Качественно это иллюстрирует рис. 136, *a*. В среднем скорость роста нитевидных кристаллов алмаза имеет величину порядка $3 \cdot 10^{-7}$ м/с, что соответствует скорости растворения затравок. Ориентирующее воздействие подложки на нитевидный кристалл безусловно, но наблюдается также влияние условий питания уса в направлении его роста.

В торцевой, наиболее холодной части реакционного объема (зона роста) затравочные кристаллы имеют всесторонний нарост (см. рис. 137, *в*), как правило, со следами слабого предварительного растворения. Выделения монокристаллического графита здесь незначительны. В отдельных экспериментах при давлении 4 ГПа в зоне роста параллельно с ростом затравок отмечено также образование отдельных спонтанных кристаллов алмаза размером, который соответствовал величине нароста на затравках. На рис. 138 (кривая 1) показана зависимость макси-

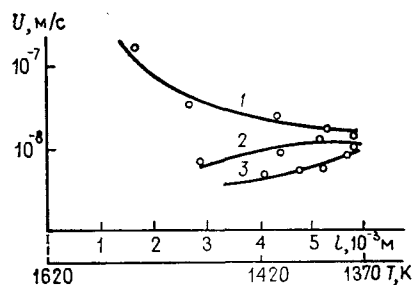


Рис. 138. Зависимость максимальной скорости роста затравок от их расстояния до нагревателя и температуры зоны роста, в системах: Ni—Mn — графит (1), Ni—Mn — графит, легированный Zr (массовая доля 25 %) (2) и Ni—Mn — алмаз при $p=3,8$ ГПа, $t=1,8 \cdot 10^3$ с (3)

Кроме того, характер теплового поля и условия питания растущих кристаллов в зоне с малыми градиентами температуры, где не происходит образование метастабильного графита, обеспечивают более слабую зависимость скорости роста затравок от длительности цикла по сравнению с результатами, полученными в камерах прямого нагрева. В частности, эффективная длительность процесса роста затравок в этих условиях достигает нескольких часов при скорости около $1,7 \cdot 10^{-8}$ м/с. Образующийся нарост толщиной до $2 \cdot 10^{-4}$ м имеет небольшое число дефектов, тяготеющих к границе с затравочным кристаллом.

Полученные данные по кинетике растворения и роста затравочных кристаллов в системе Ni—Mn—графит при различных величинах и направлениях температурного перепада позволили провести экспериментальные исследования по оценке влияния природы источника углерода и состава металла-растворителя на процесс роста алмаза на затравку.

Как было показано в гл. 16, растворение и рост алмаза в растворе — расплаве металлов в изучавшихся условиях лимитируются процессом переноса углерода, который может осуществляться путем термо- или концентрационной диффузии. С целью изменения механизма, лимитирующего скорость роста кристаллов алмаза, в качестве источника углерода использовались графит, содержащий цирконий (массовая доля 25 %), а также прессованная смесь порошков синтетического алмаза и никеля (в соотношении 3:2) с размером частиц $(1-4) \cdot 10^{-7}$ м. В последнем случае графитовый нагреватель камеры с горизонтально расположенным реакционным объемом изолировался танталовой трубкой с толщиной стенки $3 \cdot 10^{-4}$ м. Предполагалось, что указанные композиционные углеродсодержащие материалы за счет меньшей площади контакта с углеродом, присутствия тугоплавкого металла-наполнителя и т. д. обеспечат снижение интенсив-

ности растворения углерода по сравнению с растворением обычного графита и тем самым ограничат скорость его переноса.

Установлено, что при использовании в качестве источника углерода графита, легированного цирконием, при прочих равных условиях наблюдается всестороннее растворение затравки в течение первых 600 с независимо от их положения в реакционном объеме относительно нагревателя. Интенсивность растворения уменьшается по мере удаления затравок от нагревателя. Рост же алмаза имеет место только в торцевой, наиболее холодной зоне реакционного объема со скоростью порядка $1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с (см. рис. 138, кривая 2) при продолжительности цикла свыше 600 с, а затравки, располагавшиеся ближе к нагревателю, растворялись при этом за 1500—1800 с. Образование монокристаллического графита наблюдалось в зоне реакционного объема с наибольшим температурным градиентом, т. е. вблизи источника углерода при длительности цикла не менее 1200 с.

В случае применения в качестве источника углерода прессованной смеси порошков алмаза и никеля при тех же значениях давления в камере (3,8—4,0 ГПа) и температуры нагревателя (1600 К) длительность насыщения металлического (Ni—Mn) расплава данного объема углеродом составляет не менее 900 с. Как и в предыдущем случае, растворение затравок происходит во всех зонах реакционного объема, а их последующий рост — только в торцевой его части, но с заметно меньшей скоростью (см. рис. 138, кривая 3). Следует отметить, что образование графита в зоне роста алмаза, где градиент температуры не превышает 10^3 К/м, не происходит. Увеличение начального давления в камере сопровождается закономерным увеличением объема зоны роста и снижением скорости роста затравок. Появление спонтанных кристаллов алмаза в торцевой части реакционного объема отмечается при давлении не менее 4,6 ГПа.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что применение вместо обычного графита в качестве источника углерода указанных материалов приводит к такому снижению скорости его растворения, что именно кинетика этого процесса, а не термодиффузия становится лимитирующим звеном массопереноса в зоне реакционного объема с повышенным градиентом температуры. Следствием этого является сравнительно низкая интенсивность потока углерода, который не обеспечивает рост затравок в условиях, отвечающих области устойчивости графита, по описанному выше механизму. Проявляющаяся тенденция к увеличению скорости роста затравок, находящихся в стабильных (или метастабильных) для алмаза p - T -условиях, с возрастанием величины температурного перепада между зонами растворения и роста (см. рис. 138, кривые 2, 3), очевидно, может рассматриваться как доказательство того, что процесс переноса углерода в этой части реакционного объема контролируется концентрационной диффузией.

Изучение влияния состава металла-растворителя на скорость роста затравочных кристаллов осуществлялось с учетом данных, полученных при исследовании процесса спонтанной кристаллизации. В частности, применялись разжижающие добавки к основным компонентам Ni и Mn таких элементов, как In, Cu, Ca, Sb, массовая доля которых составляет до 10 %. Установлено, что введение в металлическую шихту указанных добавок заметно снижает скорость роста затравок. При этом эффект от присутствия в шихте In, Ca или Cu практически одинаков в изученном интервале концентраций. Кроме того, показано, что введение в исходную шихту порошка графита (массовая доля 2 %) с размером частиц до 100 мкм значительно сокращает время насыщения расплава металлов углеродом и позволяет тем самым ограничить длительность предварительного растворения затравок не более чем пятью минутами.

В этих условиях возможно, в частности, получение тонких слоев с различной по сравнению с затравочным кристаллом типом проводимости за счет введения в шихту соответствующих электрически активных примесей.

Глава 18

ВНЕШНЯЯ И ВНУТРЕННЯЯ МОРФОЛОГИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Особенности внешней морфологии синтетических алмазов

Габитус, облик, рельеф граней, распределение примесей и включений в кристалле целиком определяются его структурой, физико-химическими условиями в среде роста, пересыщением, присутствием примесей, симметрией питания, а также кинетикой процесса роста. Согласно теории Хартмана и Пердока, удельный вес грани в облике кристалла убывает в последовательности F , S , K , что соответствует уменьшению ретикулярной плотности граней и повышению их структурной шероховатости. Для алмаза атомно-гладкими F -гранями являются (111) , ступенчатыми S -гранями — (110) , атомно-шероховатыми K -гранями — (100) . Реальный облик алмазов сложнее предсказываемого теорией и обусловлен конкретным сочетанием указанных выше факторов. В этой связи изучение особенностей морфологии кристаллов синтетического алмаза обеспечивает получение информации, необходимой как для совершенствования процесса кристаллизации, так и для более глубокого понимания природного алмазообразования.

Внешняя форма кристаллов алмаза, полученных в системе Ni—Mn—графит, обычно представлена морфологическим рядом куб — октаэдр с соответствующими комбинационными формами (рис. 139). Смена форм в данной последовательности в зависимости от термодинамических факторов обсуждалась выше. В спе-

цифических условиях, а именно при повышенных температурах вблизи линии равновесия графит — алмаз в облике кристаллов преимущественное развитие получает форма ромбододекаэдра. Обычно $\{110\}$ и $\{311\}$ развиты слабо и наблюдаются, как правило, на кристаллах с пониженным содержанием примесного азота, в силу чего заметного влияния на габитус изучавшихся алмазов они не оказывали.

Наблюдения показывают, что часто внешняя симметрия синтетического алмаза ниже его истинной $m3m$. Это определяется неизометричностью питания, сохраняющей элементы внешней симметрии кристалла, совпадающие с аналогичными элементами среды кристаллизации, и формирующей ложные формы роста и ложные элементы огранения. При послойном расположении графита и металла в описанных конфигурациях поля температур (см. гл. 2) среда кристаллизации по отношению к индивиду может обладать локальной симметрией:

- шара ($C\infty L\infty P$), случай равномерного и всестороннего питания всех граней кристалла, реализуется в области центра реакционного объема при сравнительно малых размерах кристалла;
- цилиндра или эллипсоида вращения ($CL\infty L_2\infty P$), питающий поток поступает по радиусам круговых сечений цилиндра или эллипсоида, реализуется в зоне вдоль вертикальной оси камеры;
- конуса ($L\infty P$), случай набегающего потока, характерен для периферийной области вблизи экваториального сечения реакционного объема;

- трехосного эллипсоида ($C3L_23P$) при неравномерном питании по трем взаимно перпендикулярным направлениям, реализуется во всех остальных зонах реакционного пространства.

Границы между указанными зонами весьма условные, поэтому степень искажения облика кристаллов различна. Факторы p - T -условий и химического состава среды кристаллизации способны подавлять или интенсифицировать развитие определенных форм, однако во всех случаях прослеживается закономерное влияние симметрии питания, приводящее, как будет показано ниже, к формированию изометричных, удлинненных или уплощенных кристаллов.

Для синтетических алмазов, так же как и для природных, типичными являются двойниковые образования и сростки. По

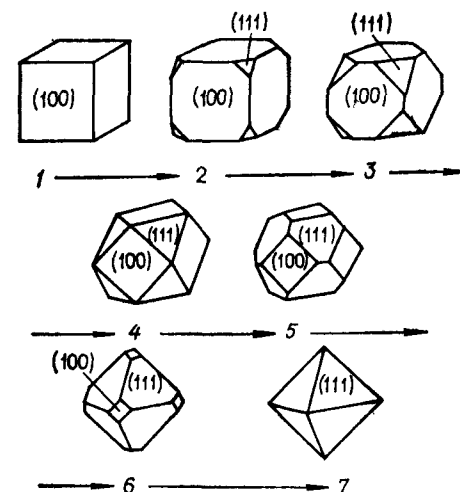


Рис. 139. Внешняя форма кристаллов алмаза, полученных в системе Ni—Mn—графит

характеру срастания кристаллы можно разделить на две группы: закономерные и незакономерные сростки. К первой группе относятся двойники и параллельные сростки, ко второй — неправильные сростки и агрегаты. В алмазах двойниковой плоскостью и плоскостью срастания является (111). В этой плоскости один из индивидов повернут относительно другого на угол 60° , а двойниковая ось перпендикулярна к плоскости (111), т. е. совпадает с одной из тройных осей симметрии (шпинелевый закон двойникования).

Механизм образования двойников роста изучен еще недостаточно, но он должен предусматривать отложение определенных группировок атомов углерода, существующих в пересыщенном растворе в двойниковом положении. Например, тетраэдрическая группировка углеродных атомов может присоединяться к грани (111) алмаза в двух позициях. В одном случае она расположится над октаэдрической пустотой, не нарушая геометрии кубической плотнейшей упаковки, в другом — под гранью «заселенного» тетраэдра, повернутого на угол 60° , т. е. в двойниковом положении по отношению к первому. В последнем случае и возникает гексагональная плотнейшая упаковка, типичная для двойниковой границы. Энергетическая разница между нормальной и двойниковой конфигурацией алмазной решетки невелика. При этом вероятность образования двойников роста должна возрастать с увеличением пересыщения, поскольку возрастет степень ассоциации атомов углерода в растворе и скорость кристаллизации также должна зависеть от присутствия определенных примесей в среде кристаллизации.

Специальными экспериментами показано, что число двойников среди кристаллов алмаза, полученных в системе Ni—Mn—графит, незначительно. Однако с повышением давления (что равносильно увеличению пересыщения) при прочих равных условиях число двойников возрастает (рис. 140), но даже при давлении 4,6 ГПа число двойников по отношению к общему числу кристаллов алмаза составляет порядка 10 %. Следует отметить, что такие двойники чаще всего представлены двумя индивидами кубооктаэдрической формы, в одинаковой степени изометричными или уплощенными.

Среди кристаллов синтетического алмаза значительно чаще двойников наблюдаются незакономерные сростки, которые образуются при соприкосновении близко расположенных и одновременно растущих индивидов. При этом число и форма сростков зависят от давления и длительности процесса. Для нижних и средних значений из исследованного интервала давлений и длительности процесса синтеза характерно формирование сростков, состоящих из двух или нескольких кристаллов, а также вростков одного кристалла в другой. При более высоких давлениях, когда по границе графит—металл возникает большое число центров кристаллизации, даже при длительности процесса 600 с может образоваться единый сросток в виде друзы. Важно от-

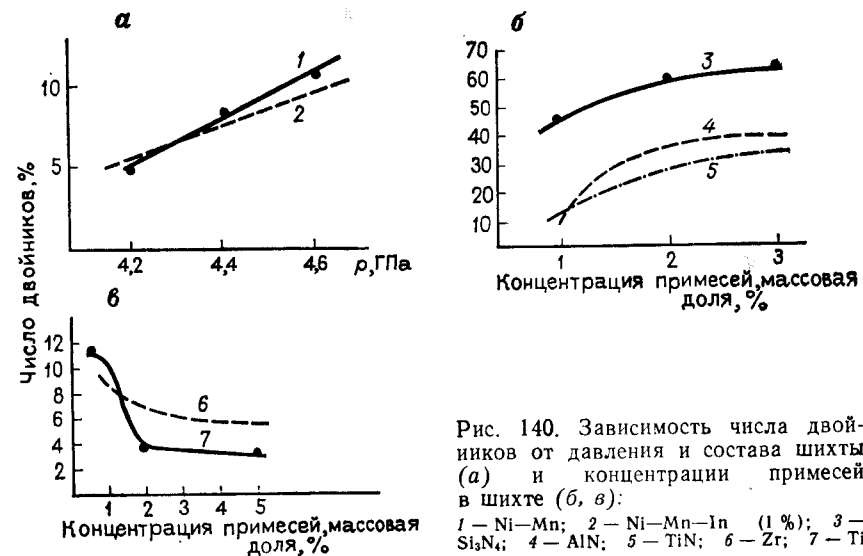


Рис. 140. Зависимость числа двойников от давления и состава шихты (а) и концентрации примесей в шихте (б, в):

1 — Ni—Mn; 2 — Ni—Mn—In (1 %); 3 — Si₃N₄; 4 — AlN; 5 — TiN; 6 — Zr; 7 — Ti

метить, что оптимальные с точки зрения количества сростков и общего выхода алмаза p - T - t -условия процесса синтеза зависят также от величины реакционного объема и распределения в нем теплового поля.

Обсуждавшиеся выше три группы примесей, вводимых в металл-растворитель, оказывают влияние и на морфологические характеристики кристаллов. Так, в среде с повышением содержания азота, источником которого являлись нитриды металлов Mn, Si, Ti, Al, а также цианамиды, образуются преимущественно кубооктаэдрические (реже октаэдрические) кристаллы, часто с неравномерным развитием одноименных граней. Изучение неоднородности желто-зеленой окраски по объему кристаллов, сильно легированных азотом, показало секториальное распределение этой примеси, причем пирамиды роста граней куба захватывают азот интенсивнее по сравнению с пирамидами роста $\langle 111 \rangle$.

Наряду с этим в среде кристаллизации, содержащей повышенные концентрации примесного азота, зафиксировано возрастание интенсивности двойникования алмаза (см. рис. 140, б). При этом влияние TiN и AlN связано, по-видимому, с увеличением содержания только азота в растворе — расплаве, так как присутствие Ti и Al отрицательно сказывается на двойниковании кристаллов. Сравнительно более сильное влияние нитрида кремния (см. рис. 140, б) обусловлено присутствием в шихте как N, так и Si, поскольку образование карбида кремния в реакционной смеси в условиях синтеза алмаза значительно стимулирует появление двойников. Двойники легированных азотом кристаллов алмаза представляют собой обычно два-три сростки индивида

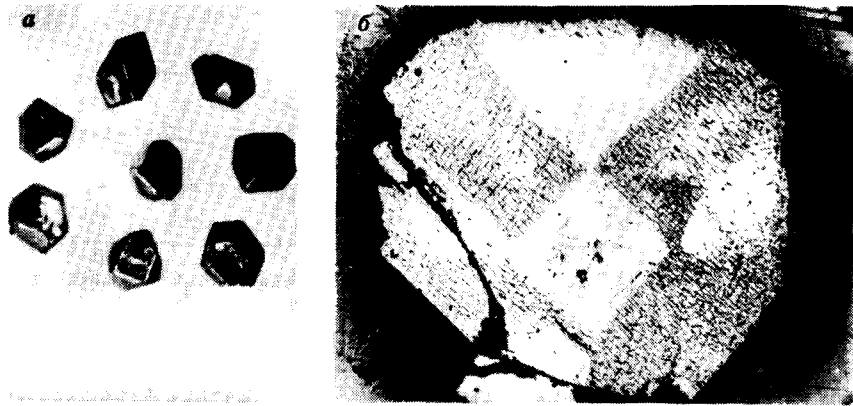


Рис. 141. Кристаллы, легированные бором (а), и аншлиф такого кристалла (б)

кубооктаэдрической и октаэдрической формы, часто искаженного облика. Помимо таких двойников, легко распознаваемых по входящим углам между гранями, алмазы, сильно легированные азотом, образуют сложные двойниковые срастания множества кристаллов в виде тонких пластинок. Эти двойники, если их рассматривать вдоль оси, являющейся линией пересечения, часто имеют звездоподобную форму, что отражает циклический процесс двойникового.

Обобщение результатов изучения внешней морфологии кристаллов, полученных в присутствии нитридов и цианамидов, показало, что их массовая доля в шихте не должна превышать 1—2 %. В этом случае образуются преимущественно полногранные изометричные кристаллы, однородные по цвету.

Алмазы, полученные из среды, содержащей бор, имеют кубический и кубооктаэдрический габитус во всем исследованном интервале концентраций этой примеси в шихте (массовая доля 0,5—4 %), и вариации параметров синтеза не нарушают эту закономерность (рис. 141, а). Такие кристаллы обладают часто идеальной формой, и искажения наблюдаются только при массовой доле бора более 2 %. Они проявляются в основном в наличии существенно разновеликих граней одноименных форм в сильном уплощении вдоль L_4 . Цвет алмазов с увеличением содержания примеси бора в шихте изменяется от полупрозрачного с фиолетовым оттенком до непрозрачного черного. При этом установлено, что бор интенсивно захватывается гранями октаэдра (см. рис. 141, б). И поскольку примесь бора увеличивает интегральную скорость роста алмаза, естественно предположить, что влияние бора на форму кристаллов заключается в относительно большем увеличении скорости роста октаэдрических граней, которое приводит к их быстрому выклиниванию.

Среди алмазов, легированных бором, двойниковые образования встречаются сравнительно редко и представлены, как правило,

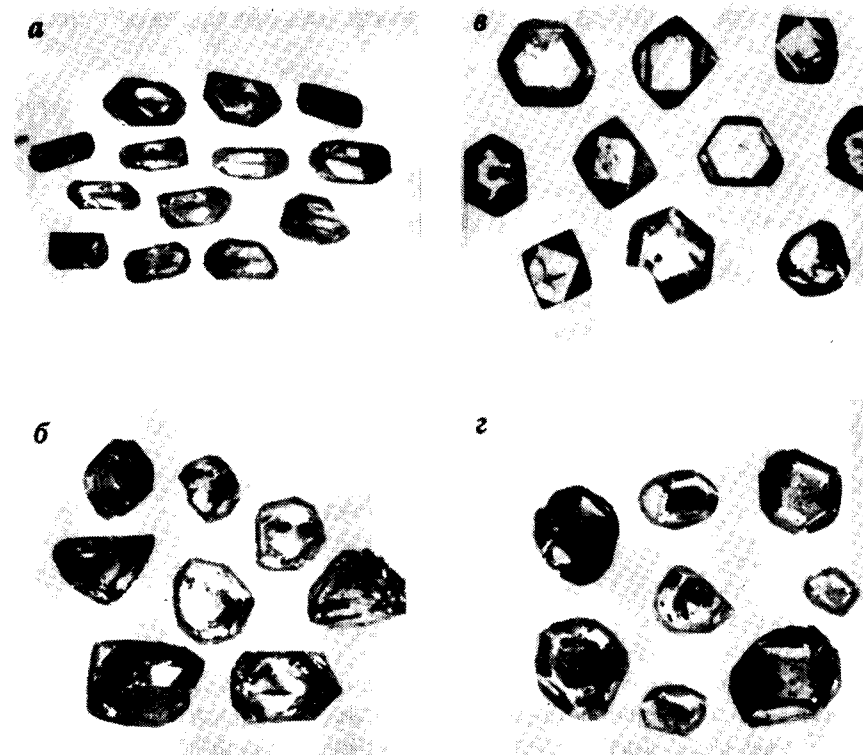


Рис. 142. Кристаллы, росшие в шихте, содержащей Al (а), Ti или Zr (б), In или Ga (в), Ti и In (г)

двумя индивидами кубооктаэдрического габитуса. Оптимальный с точки зрения морфологии алмазов интервал массовой доли концентрации примеси бора в шихте на основе Ni и Mn составляет 0,5—1 %.

Синтез алмазов из Al-содержащей (массовая доля 0,5—4 %) шихты обеспечивает образование кристаллов в зависимости от температуры процесса от кубического до октаэдрического габитуса. При концентрации Al в шихте до 1 % формируются алмазы удлиненные и уплощенные с заметным развитием граней ромбододекаэдра (рис. 142, а). Увеличение же количества примеси Al в шихте приводит к появлению дефектных, трещиноватых кристаллов скелетной формы. Кубооктаэдрические и октаэдрические кристаллы, легированные Al, прозрачны, с легким желто-зеленым оттенком, что объясняется пониженным содержанием азота в таких кристаллах.

Влияние примесей Ti, Zr на морфологические характеристики алмаза также существенно. Кристаллы, росшие в присутствии этих металлов (см. рис. 142, б), имеют искаженный облик,

который постоянно осложнен сравнительно большим количеством хорошо развитых граней ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра. Так, алмазы, рост которых происходил в шихте добавками Ti или Zr (массовая доля 1—2 %), отличаются не только совершенством огранки, но и богатством форм. Максимальное число наблюдавшихся на одном кристалле граней, помимо октаэдрических, {110} — 8, {113} — 16. Причем степень развития этих граней обычно неравномерна. Введение примесей Ti, Zr (массовая доля 1 %) в среду кристаллизации обуславливает образование совершенно бесцветных алмазов, что объясняется существенно пониженным в них содержанием азота. Установлено, что в присутствии Ti и Zr и особенно с повышением их концентрации число двойников алмаза уменьшается (см. рис. 140, в). Двойниковые образования в этом случае представлены двумя индивидами, чаще всего кубооктаэдрической и реже — октаэдрической формы.

Использование третьей группы примесей (In, Ga, Sb, Sn, Cu) с исходной концентрацией в шихте 0,5—3 % приводит к образованию кристаллов алмаза преимущественно кубооктаэдрического и кубического габитуса во всем исследованном интервале параметров синтеза. При этом алмазы представляют собой изометричные хорошо ограненные монокристаллы светло-желтого цвета, без макродефектов в объеме, кроме тонких нитевидных включений (см. рис. 142, в, г). Увеличение концентрации указанных металлов до 5 % и более ведет обычно к образованию дефектных, легко раскалывающихся кристаллов. Существенного влияния примесей третьей группы на двойникование алмаза не обнаружено (см. рис. 142).

Как и следовало ожидать, одновременное введение в шихту примесей элементов второй и третьей групп дает положительный эффект улучшения качества кристаллов и разнообразие их форм.

Так, в присутствии Ti и Zr с оптимальным их содержанием в шихте соответственно 1 и 3 % образуются совершенные монокристаллы, имеющие большое число различных по размеру граней куба, октаэдра, ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра, общее число которых достигает 48 и выше. Такие алмазы бесцветны, прозрачны, содержат минимальное число дефектов (см. рис. 142, б).

Выводы, сделанные относительно оптимальных концентраций примесей, обеспечивающих наилучшие морфологические характеристики кристаллов, хорошо согласуются с результатами изучения их механических свойств.

Что касается дефектов на поверхности граней кристаллов алмаза, то, как установлено, основное влияние на эту морфологическую характеристику оказывает величина скорости роста. Монокристаллы, скорость роста которых не превышает $8 \cdot 10^{-8}$ м/с, при оптимальной концентрации использованных примесей практически всегда имеют хорошо выраженный микрорельеф граней. При прочих равных условиях совершенство граней (111) выше, чем (100), на которых визуально наблюдаются в этом случае

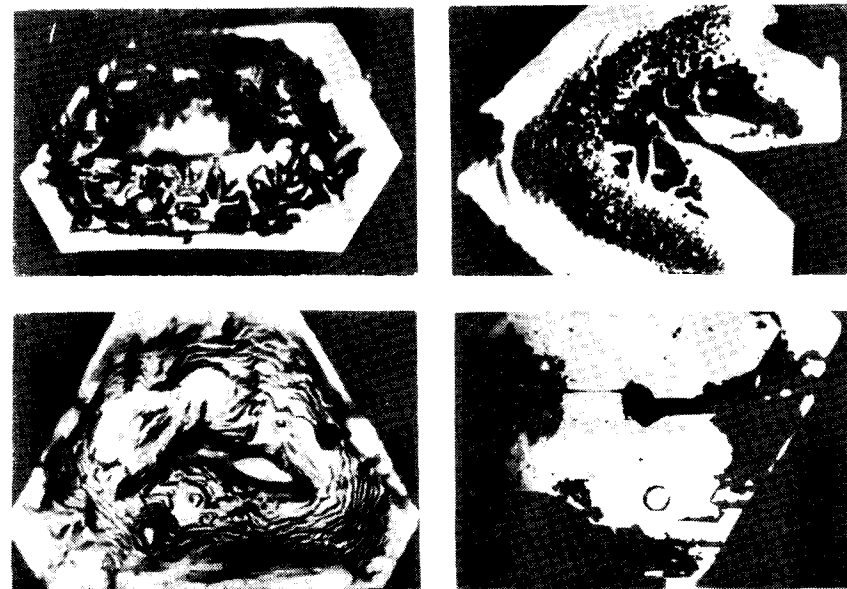


Рис. 143. Макродефекты поверхностей граней кристаллов алмаза

слои и ступени роста. При увеличении скорости роста до $8 \cdot 10^{-7}$ м/с и выше на кубических гранях часто проявляются такие детали макрорельефа, как спирали и воронки, а на октаэдрических — элементы блочного роста. Кроме того, в случае, когда длительность процесса синтеза приближается или превышает величину его эффективной длительности, на поверхности граней кристаллов независимо от их размера наблюдаются дефекты (рис. 143) типа неправильных углублений и различных каверн. Образование подобных дефектов можно связать с эффектом «закрытой грани» при возникновении и росте ориентированной фазы монокристаллического графита в этих условиях.

Особенности внутренней морфологии и примесного состава синтетических алмазов

В разделе рассматриваются особенности внутренней морфологии кристаллов алмаза, выявленные с помощью рентгеновской секционной и абсорбционной топографии, оптической поляризационной микроскопии.

Предпочтительность применения рентгеновской топографии определяется слабым поглощением излучения углеродом, высоким разрешением метода, позволяющим фиксировать дефекты упаковки, блочность, единичные дислокации, вхождение примесей, границы двойников и др. Использовались $Mo K_{\alpha}$ - и $Cu K_{\alpha}$ -излучение, выбранные отражения (404), (044), (404), (333), (440), (511) обеспечили получение картины сечений (100), (110) и (111) соответственно с минимальными искажениями.

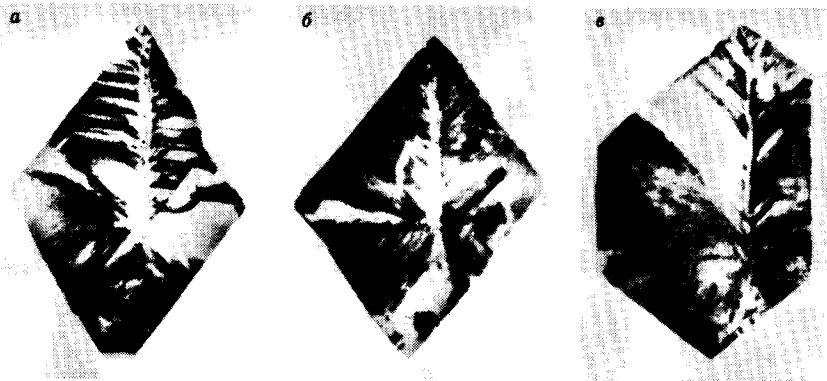


Рис. 144. Секционные топограммы октаэдрического (а, б) и кубооктаэдрического (в) кристаллов:

а — сечение $\{110\}$, отражение (511) ; б — сечение $\{100\}$, отражение (440) ; в — сечение $\{111\}$, отражение (022) .
Излучение $\text{Mo K}\alpha$. Ув. 60

Топограммы центральных сечений кристаллов показывают (рис. 144), что из каждой области стыковки секторов роста $\{111\}$, которая может быть декорирована нитевидным включением, распространяются параллельные вытянутые вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ в сечении $\{110\}$ и $\langle 011 \rangle$, $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ в сечении $\{100\}$ зоны, подобные волокнам, наблюдавшимся в пирамидах нарастания ромбоэдра и призмы кварца. В кубических секторах роста параллельные пучки волокон развиваются в направлении $\langle 100 \rangle$. По топограммам установлено, что в пределах каждого пучка волокна обладают высокой когерентностью, их разориентировка не превышает 1. Вблизи границ секторов роста волокна пучков несколько разориентированы по отношению к основным объемам пучков, образующих сектора (светлые пятна на топограммах отвечают неотражающему положению волокон).

В свою очередь волокнистость в пределах каждого сектора роста граней $\{111\}$ неоднородна. Серия топограмм (рис. 145) сечения $\{001\}$, расположенного на половине расстояния между центром роста и вершиной октаэдра, снятых при различных угловых положениях кристалла, показывает присутствие в сечении восьми пучков волокон, различным образом отражающих рентгеновское излучение. Причиной этого является закономерная разориентировка пучков между собой. Максимальная разориентировка наблюдается у пучков, лежащих в плоскости дифракции — пучки $\langle 100 \rangle$ и $\langle \bar{1}00 \rangle$. Знак разориентировки таков, как если бы вдоль оси стыковки секторов роста граней $\{111\}$ располагались малоугловые границы с лишними полуплоскостями у дислокаций, обращенных к центру кристалла.

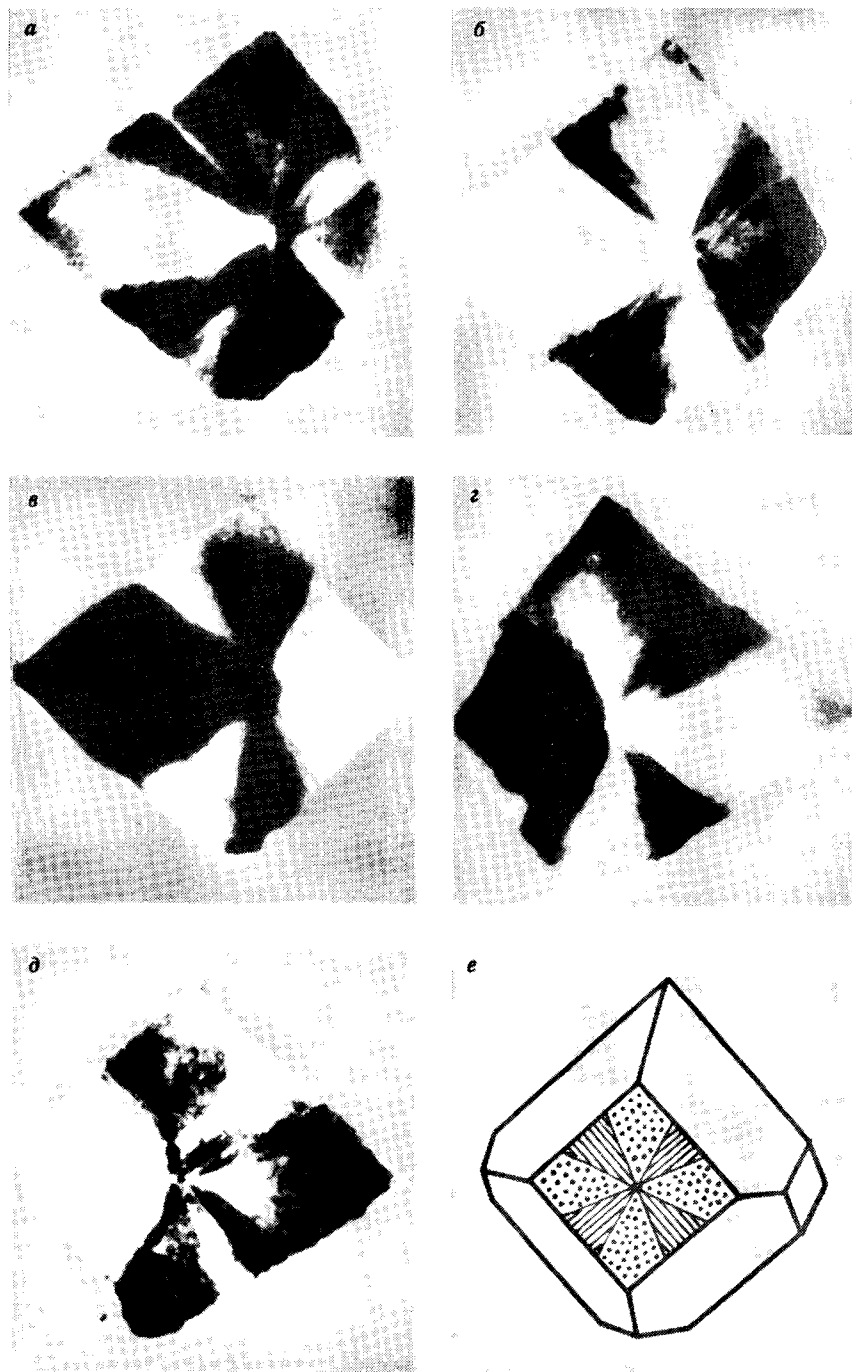
Область вблизи оси стыковки секторов роста (см. центр топограмм на рис. 144), часто содержащая когерентные с алмаз-

ной матрицей нитевидные включения, отражает рентгеновские лучи при значениях углов больших примерно на 60 угловых секунд, чем остальной кристалл. Это соответствует уменьшению параметра решетки данной области на $0,0015 \cdot 10^{-10}$ м. Уменьшение параметра решетки, вероятно, определяется замещением части позиций углерода структурной примесью азота и никеля, а также искажением решетки матрицы при структурном сопряжении ее с решеткой включения.

Присутствующие в теле кристалла неориентированные включения блокируют предшествующую им волокнистость, но волокнистое строение алмазной матрицы за включением (см. рис. 144, б) указывает, что оно само является источником вторичных волокон, развитие которых сохраняет плоским фронт роста грани.

Таким образом, основной особенностью алмазов, полученных в реализуемых физико-химических условиях, является их волокнистое строение. Как следует из рентгенотопограмм, центры роста волокон располагаются вблизи осей стыковки секторов роста или по границам смежных секторов, а направление развития волокон перпендикулярно или составляет угол 35° с плоскостью соответствующей грани. Волокна в пределах сектора роста грани имеют общий, плоский в макромасштабе фронт развития. Традиционные сектора роста граней являются сложными образованиями, состоящими из различным образом ориентированных пучков волокон.

Проявления волокнистого роста в свое время были зафиксированы в природных алмазах с оболочками (coated diamond), в некоторых кубических кристаллах, а также ряде разновидностей округлых алмазов по направлениям $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ [21]. Вследствие закономерного ориентированного параллельно-волокнистого строения пучков по всем возможным эквивалентным направлениям такие кристаллы были охарактеризованы как изометрические сферокристаллы. Наряду с округлыми поверхностями фронта роста в сферокристаллах могут развиваться и плоские грани $\{100\}$ и $\{111\}$. В связи с закономерным упорядоченным волокнистым внутренним строением сферокристаллы обладают свойствами монокристаллов, о чем свидетельствует однотипность вида лауэграмм, получаемых от сферо- и монокристаллов. Однако термин «сферокристалл», введенный А. В. Шубниковым, подразумевает образование тонковолокнистого сферолита, волокнистость которого развивается из одного центра в радиальных направлениях без разбиения на сектора, а свойства идентичны по всем произвольно выделенным секторам роста. В синтетических алмазах наличие секториальной волокнистости, центры зарождения которой распределены по определенным кристаллографическим направлениям, присутствие плоских граней, отвечающих секторам роста, позволяет характеризовать их как кристаллы волокнисто-секториального строения (вторичная секториальность — термин Л. И. Цинобера).



Данную характеристику подтверждают наблюдения оптической анизотропии алмазов, являющейся структурно-чувствительным свойством кристаллов. Аномальное двулучепреломление в алмазе — оптически изотропном материале — обусловлено неравномерными напряжениями в матрице, возникающими в присутствии дислокаций, примесей и включений, блочности, при изменении параметров решетки и т. д.

В изучавшихся рентгенографически алмазах чаще всего наблюдались секториальные фигуры погасаний с лучами, более развитыми в сторону преимущественного роста кристалла, которые в течение полного поворота поляризатора четырежды погасают и просветляются (рис. 146). Этот тип погасаний ближе всего радиально-лучистым узорам двулучепреломления в алмазах с развитыми дислокациями роста, идущими к поверхности граней в виде пучков лучей. Вдоль направлений стыковки секторов роста граней и вблизи центра роста присутствуют узкие области интенсивного двулучепреломления, а в последнем случае наблюдается также крест радиальных изоклин, расходящийся при вращении поляризации в виде дуг различной кривизны (см. рис. 146, а, б). Интенсивное аномальное двулучепреломление в указанных зонах коррелирует с зафиксированной здесь же повышенной степенью разориентировки волокон и часто наблюдается в отсутствие визуально фиксируемых механических включений. Характерной особенностью двулучепреломления в волокнистых алмазах является отчетливо видимая в переходной к затемнению области радиальная полосчатость изоклин (см. рис. 146, в), совпадающая по направлению с ориентацией ростовых волокон по секторам. Вместе с тем ни в одном из кристаллов не была зафиксирована зональная структура по октаэдру, для которой типичен узор двулучепреломления, параллельный граням (111).

Для синтетического алмаза характерны три типа включений.

1. Макровключения неправильной формы, неравномерно распределенные в приповерхностной зоне и по всему объему кристалла без видимой ориентации относительно его элементов симметрии. По составу включения этого типа разделяются на: а) включения металла-растворителя; б) включения хлопьевидной формы, состоящие из материала контейнера и представляющие собой мелкокристаллический неупорядоченный агрегат минерала из ряда кальцит-родохрозит. Включения концентрируются в приповерхностной зоне кристаллов, росшей со стороны металла.

2. Включения пластинчатой формы, приуроченные обычно к приповерхностному слою кристаллов и ориентированные преимущественно

Рис. 145. Секционные топограммы сечения (001), расположенного на средние расстояния от центра до вершины 001 (направленне вверх $\langle 010 \rangle$): а — отражение (404), угол $2\theta_B$; б — (404), $2\theta_B - 60^\circ$; в — (404), $2\theta_B + 60^\circ$; г — (404), $2\theta_B - 60^\circ$; д — (404), $2\theta_B + 60^\circ$; е — схема секториального строения сечения (001). Излучение $\text{MoK}\alpha$. Ув. 50

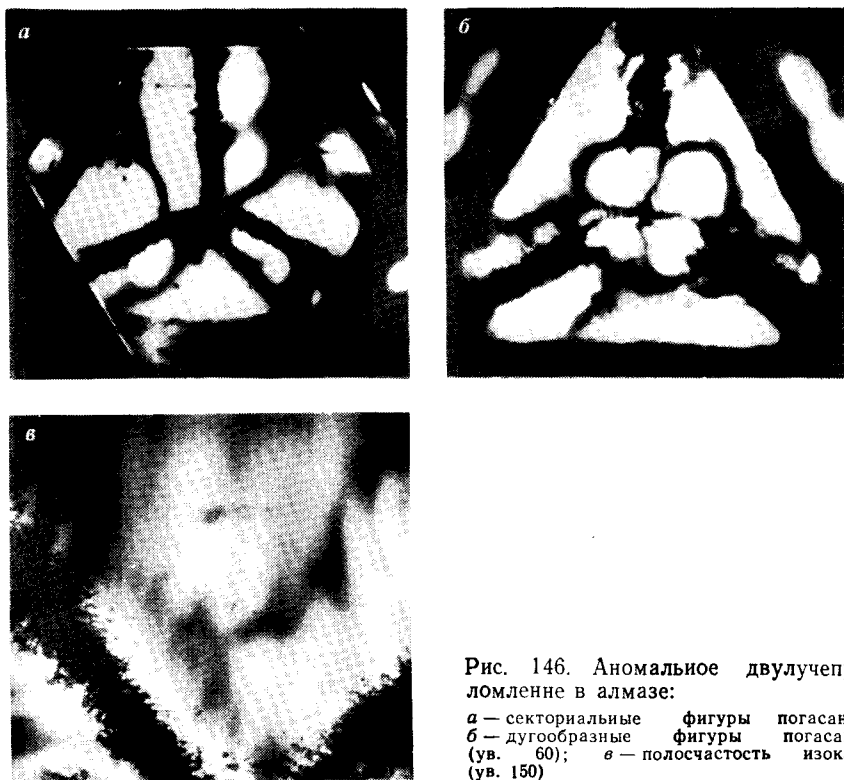


Рис. 146. Аномальное двулучепреломление в алмазе:

а — секториальные фигуры погасаний;
 б — дугообразные фигуры погасаний
 (ув. 60); в — полосчатость изоклин
 (ув. 150)

щественно по плоскостям, параллельным граням $\{111\}$, состав которых зависит от состава металла-растворителя. Такие включения характерны только для пирамид роста кристалла, обращенных в сторону графита, при длительности процесса синтеза не менее 600 с.

3. Микровключения размером до 10^{-6} м и их скопления, образующие «нити» и диагональные прослои, располагающиеся по определенным кристаллографическим направлениям, и состоящие из металлов-растворителей, используемых для синтеза алмаза.

Образование включений подтипа 1а связывается с механическим захватом среды кристаллизации, растущей с достаточно большой скоростью гранью при наличии на ней макрорезиста. Анализ лауэграмм образцов позволил установить, что такие включения двумерны и захват сопровождается параллельным срастанием (сопряжением) с решеткой алмаза без заметного ее искажения. Хлопьевидные включения (подтип 1б) образуются в результате диффузии материала контейнера в расплаве металла-растворителя и захвата растущим алмазом на заключительной стадии процесса синтеза при его длительности около 600 с и более. Закономерности распределения и состав включений второго типа позволяют объяснить их образование накопле-

нием фазы монокристаллического графита на границе слоя металлического расплава и графита, появлением вследствие этого каверн на поверхности кристалла (см. рис. 143) по механизму «закрытой» грани и консервации металла-растворителя при зарастании этих каверн.

Изучение ориентации, формы и состав нитевидных включений и диагональных прослоев в большом количестве (до 5000) кристаллов показало, что эти включения располагаются по следам нарастания только октаэдрических и комбинационных вершин и соответствующих ребер кристаллов. При этом точка пересечения трасс нитевидных включений и диагональных прослоев является центром роста данного кристалла, который редко совпадает с центром объема (т. е. имеет место искажение облика). Характерно, что включения присутствуют только в части объема алмаза, росшей в сторону графита, и всегда связаны с направлением удлинения, т. е. с направлением наибольшей нормальной скорости роста граней кристалла. Указанные особенности морфологии включений третьего типа позволяют предположить, что частицы жидкого металла захватываются растущим кристаллом по механизму «внутренней адсорбции» на дефектах, образующихся при взаимодействии слоев роста смежных граней, т. е. вблизи ребер и вершин (эффект адлинеации), на фоне сравнительно большой, порядка $8 \cdot 10^{-7}$ м/с, скорости роста алмаза. При этом, как и в случае образования включений подтипа 1а, при затвердевании жидкого металла происходит образование границы раздела фаз без заметного напряжения кристаллической решетки алмаза.

Установлено, что в кристаллах, полученных в среде, обогащенной азотом, рост которых поэтому происходил с большей скоростью по сравнению с алмазами, росшими без добавок в шихту нитридов (см. рис. 142), наблюдаются все три типа включений. Существенного влияния на морфологию включений, их состав при изменении источника азота (нитридов V, Si, Ti, Mn) не обнаружено.

Как отмечалось, примесь бора для алмаза является хромофорной, и при ее содержании в шихте 0,3 % и более кристаллы уже непрозрачны. Поэтому изучение их внутреннего строения затруднено. Анализ аншлифов (см. рис. 141, б) и сколов таких кристаллов, а также данные по их магнитной восприимчивости позволяют заключить, что количество и распределение металлических включений в них практически такое же, как в кристаллах, полученных в чистом растворителе Ni—Mn.

Заметного влияния на внутреннюю морфологию алмазов присутствия в шихте Al (массовая доля до 3 %) также не обнаружено.

Кристаллы, полученные в Ti- или Zr-содержащей шихте, скорость роста которых составляла в среднем $5 \cdot 10^{-7}$ м/с, не содержат бесформенных макровключений металла. Для таких алмазов характерны нитевидные и хлопьевидные включения, а также отсутствие в обычных кристаллах точечных микровключений, хаотично распределенных по объему.

Присутствие в шихте In, Sn, Cu, Ga, Sb, как уже отмечалось, позволяет снизить скорость роста алмаза до $3 \cdot 10^{-7}$ м/с, что приводит к формированию кристаллов, в которых включения выделены слабо либо отсутствуют (см. рис. 142, в) или могут наблюдаться, как правило, вблизи центра роста.

Наиболее совершенные по своему внутреннему строению алмазы образуются при одновременном введении в шихту Ti или Zr и Zn, Ga, Sb или Cu. В таких монокристаллах, средняя скорость роста которых не превышала $1,7 \cdot 10^{-7}$ м/с, сравнительно редко наблюдаются нитевидные, хлопьевидные и макровключения металла. Кристаллы размером до $5 \cdot 10^{-4}$ м часто вообще свободны от видимых дефектов (см. рис. 142, в).

Рентгеновские исследования монокристаллов алмаза, полученных в металлической шихте на основе Ni и Mn, показали, что макро- и ориентированные микровключения представляют собой интерметаллид NiMn с изменяющимися в пределах 10—15 % соотношением компонентов относительно их концентрации в шихте. В кристаллах, росших из шихты с добавками Ti, а также Ti и In и содержащих в объеме скопления микровключений, обнаружена фаза гаусманита (MnO , MnO_3). Так как количества вещества во включениях мало (не более 0,5 %), на рентгенограммах наблюдаются только наиболее интенсивные линии гаусманита. В отдельных кристаллах, синтез которых проходил в присутствии Ti и In, в точечных неориентированных включениях идентифицирована фаза пирофанита $MnTiO_3$ с величиной кристаллов порядка 10^{-6} м.

Карбид титана диагностирован в алмазах, обязательно содержащих во включениях гаусманит или пирофанит и имеющих каверны на поверхности. Есть все основания предполагать, что карбид титана присутствует в изучавшихся образцах не во включениях, а в виде фазы, располагающейся на поверхности каверн. Результаты рентгеновского и морфологического исследований показывают, что включения гаусманита и пирофанита представлены поликристаллами, беспорядочно рассеянными в алмазах. Очевидно, что эти минералы образуются в реакционной зоне одновременно с ростом алмаза. Среди изученных кристаллов не обнаружено образцов, в которых фазы гаусманита и пирофанита присутствуют одновременно. Следовательно, процессы образования этих минералов при синтезе алмаза неконкурирующие и отличаются неконтролируемыми в рассматриваемых условиях параметрами. Образование карбида титана, по-видимому, происходит на заключительном этапе синтеза и конкурирует с процессом роста алмаза. Поликристаллический характер изученных включений объясняется относительно высокой скоростью кристаллизации входящих в них фаз. Следует отметить, что ни в одном из образцов не обнаружено включений поликристаллического графита.

Кроме того, рентгенографирование кристаллов на установке ДРОН-2 в режиме дискретного сканирования с повышенной точ-

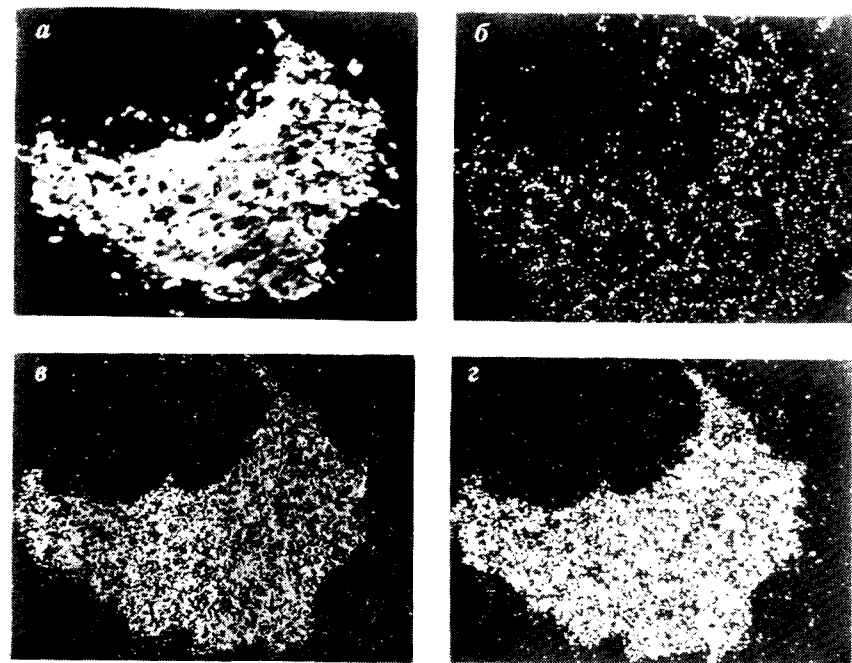


Рис. 147. Включение металла-растворителя в алмазе, полученном в шихте с добавками Ti, In, As:

а — в отраженных электронах; б — в Ti $K\alpha$; в — в Mn $K\alpha$ и г — в Ni $K\alpha$ -излучения (ув. 450)

ностью измерений позволило во включениях подтипа 1а и типа 2 некоторых образцов обнаружить фазы $Mn_{23}C_6$, Mn_3C , γ -модификацию Mn и Ni_3C . Те же фазы, кроме двух последних, наблюдаются и в среде металла-растворителя, окружающего алмаз при его росте. Введение в шихту добавок В, In или As сопровождается появлением во включениях некоторых образцов таких фаз, как Mn_2B , $BNiIn$, а также $MnAs$ и $InAs$. Указанные фазы, по-видимому, образуют микровыделения, равномерно распределенные по включению.

Исследование включений в синтетических кристаллах алмаза рентгеноспектральным методом на установках «Микроскан-5» и MS-46 «Сатеса» с диаметрами зондов $0,5 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-6} м соответственно показало следующее. Металлические макровключения неоднородны по структуре и составу. В частности, в кристаллах, полученных в шихте с добавками Ti, In, As, вокруг сравнительно крупного включения (рис. 147), в состав которого входят преимущественно Ni и Mn, а также сравнительно малое количество Ti, располагаются мелкие включения, существенно обогащенные Ti. Анализ этих данных, а также результаты многочисленных локальных измерений показали, что включения представляют собой матрицу с мелкими выделениями удлиненной формы. Хими-

ческий состав матрицы отвечает, скорее всего, твердому раствору Ti в интерметаллиде NiMn и изменяющимися соотношениями компонентов в пределах Ni(36—56 %), Mn(35—52 %), Ti(6,0—0,1 %). При этом общее содержание металлов во включениях не превышает 98 % (остальное углерод и, возможно, азот). Количество Ti в выделениях, в отличие от матрицы включения, достигает 65 % масс., а общее содержание металла составляет 75—76 %.

Важно отметить, что элементы In и As, по данным рентгено-спектрального анализа, сравнительно равномерно распределены по матрице, и их содержание во включениях не превышает исходную концентрацию в шихте.

Приведенные результаты исследований позволяют заключить, что элементарный состав включений в синтетическом алмазе соответствует составу среды его кристаллизации, а фазовый состав включений окончательно формируется на стадии роста и при охлаждении реакционного объема по окончании процесса синтеза.

Изучение состава и распределение примесей в алмазе представляет интерес в первую очередь в связи с задачей получения полупроводниковых кристаллов. В природных алмазах электрически активными примесями являются азот (в случае, когда он присутствует не в агрегированной, а в парамагнитной форме, т. е. в замещающем углерод положении), который создает глубокие донорные уровни ($\sim 4\text{эВ}$), практически играющие роль центров захвата, а также бор, ответственный за дырочную проводимость с энергией активации порядка 0,36 эВ.

В синтетических монокристаллах алмаза и бор и азот могут содержаться в сравнительно больших количествах.

Выше уже отмечалось, что и в отсутствие азотсодержащих добавок металлический расплав при росте алмаза содержит азот в растворенном состоянии и источником азота являются исходные компоненты, загружаемые в реакционный объем. Растворимость азота в расплаве Ni—Mn эвтектического состава сравнительно велика (массовая доля $0,5 \cdot 10^{-2} \%$), и указанные источники обеспечивают избыток азота в среде кристаллизации, что подтверждается постоянством содержания этой примеси в алмазах с увеличением их размера от $0,3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ м.

На рис. 148—151 показаны зависимости концентрации парамагнитного азота в алмазах от состава и способа приготовления металлической шихты. Установлено увеличение количества азота в кристаллах (см. рис. 148) с ростом относительного содержания Mn в шихте. Поскольку растворимость углерода в этих же условиях возрастает, то полученный результат можно объяснить, как и в случае углерода, повышенной растворимостью азота в жидком и твердом Mn по сравнению с Ni. Не исключается также определенное взаимное влияние азота и углерода на растворимость каждого из них в металлическом расплаве, на размер и содержание ассоциацией атомов C и N в растворе. Так, например, из формы линий электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) следует, что с ростом содержания Mn в системе

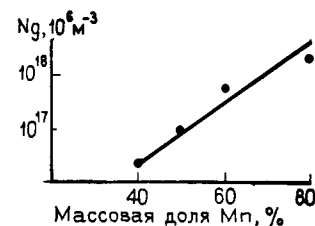


Рис. 148. График зависимости концентрации парамагнитного азота в кристаллах, полученных в системе Ni—Mn—графит, от содержания в ней Mn

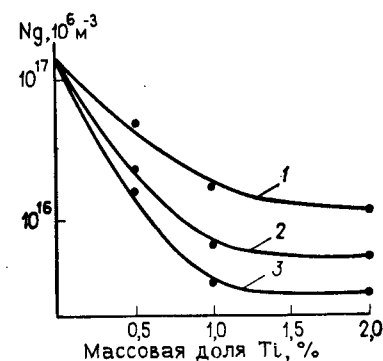


Рис. 149. График зависимости концентрации парамагнитного азота в кристаллах от количества Ti в шихте при различном способе его введения в сплав Ni—Mn, приготовленный в атмосфере аргона:

1 — Ti в элементарном виде; 2 — Ti в сплаве с Ni; 3 — Ti в сплаве с Ni—Mn

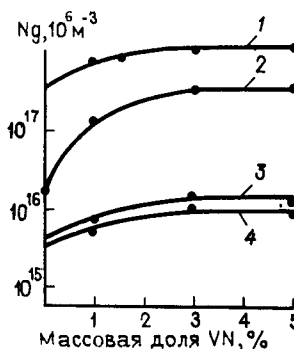


Рис. 150. График зависимости концентрации парамагнитного азота в кристаллах от количества добавки VN к шихте различного состава: 1 — смесь порошков Ni—Mn; 2 — то же с добавкой Ti (массовая доля 1 %) в элементарном виде; 3 — сплав того же состава, приготовленный в атмосфере аргона; 4 — сплав Ni—Mn—Ti (массовая доля 1 %), приготовленный в атмосфере аргона

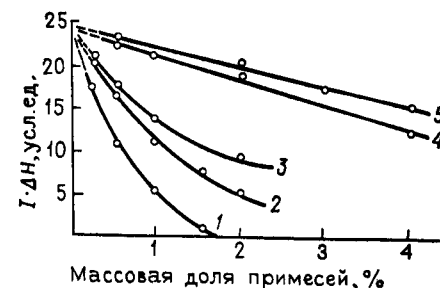


Рис. 151. Содержание парамагнитного азота в кристаллах в зависимости от концентрации примесей в шихте:

1 — бор в сплаве с Mn (массовая доля добавки In 3 %); 2 — бор в сплаве с Mn; 3 — бор в элементарном виде; 4 — бор в легированном им графите (массовая доля содержания бора относительно графита в %); 5 — In в элементарном виде

нанса (ЭПР) следует, что с ростом содержания Mn в системе концентрация парамагнитного азота в алмазах увеличивается преимущественно за счет образования пар и более сложных обменных комплексов, а не изолированных центров.

Анализ ЭПР-спектров алмазов, синтезированных при использовании порошка Ni—Mn состава 1:1, предварительно сплавленного в атмосфере аргона, и порошка эвтектического состава, сплавленного на воздухе, показал, что содержание азота в кристаллах в основном в виде одиночных центров составляет соответственно $(1,2+0,3) \cdot 10^{17}$ и $(1,7+0,5) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Полученные данные позволяют заключить, что исходная металлическая

шихта является управляемым в определенных пределах источником азота для растущего алмаза.

Кроме того, установлено существенное снижение концентрации парамагнитного азота в кристаллах в случае присутствия в шихте для их синтеза примеси Ti или Zr. Из характера кривых, приведенных на рис. 149—150, следует, что степень влияния, например, Ti зависит от способа его введения в шихту. Минимальная концентрация парамагнитного азота в алмазах, как видно из рис. 152, достигается при использовании для синтеза сплава Ni—Mn—Ti, причем эффект влияния Ti возрастает с введением в шихту дополнительного источника азота в виде VN (см. рис. 149, кривая 3, рис. 150, кривые 1 и 3). Следует отметить и тот факт, что независимо от способа введения влияние Ti и Zr заметно при их массовом содержании в шихте от 0,1 до 1,2 %. Обнаруженные зависимости трудно объяснить связыванием азота в среде кристаллизации путем образования нитридов титана или циркония, так как в этом случае эффективный диапазон концентраций Ti и Zr должен зависеть от способа введения в шихту, а максимальное влияние Ti и Zr должно проявляться при их введении в элементарном виде, а не в сплавах с компонентами шихты. Один из главных механизмов влияния добавок Ti и Zr в среду кристаллизации на содержание азота в алмазах заключается, по-видимому, в значительном снижении растворимости азота в системе Ni—Mn—Ti—C по сравнению с Ni—Mn—C. При этом меньшая эффективность введения в шихту Ti в элементарном виде объясняется тем, что определенная часть азота успевает раствориться в расплаве до образования гомогенной жидкости Ni—Mn—Ti. Значительно меньшее влияние Ti при увеличении его массового содержания в шихте (начиная с 1 %) на растворимость азота в расплаве переходных металлов можно объяснить отрицательным и асимметричным отклонениями системы Ni—Mn от законов совершенных растворов, что достоверно установлено, например, для случая растворения в ней углерода.

Специальными экспериментами было показано, что на количество парамагнитного азота в алмазе влияет также присутствие бора в шихте. Как видно из рис. 151, степень этого влияния зависит от способа введения бора в шихту и от скорости роста кристаллов. В частности, использование в качестве источника бора сплава MnB приводит к образованию кристаллов, содержащих парамагнитного азота заметно меньше, чем при введении бора в шихту в элементарном виде, при прочих равных условиях. Подобное же, но слабее выраженное влияние отмечено и при введении примеси Al в шихту. Анализ полученных результатов позволяет предполагать, что снижение содержания парамагнитного азота в рассматриваемых случаях обусловлено двумя причинами. Во-первых, бор и алюминий, как и титан, снижают растворимость азота в металлическом расплаве. Во-вторых, часть азота, захваченного алмазом, может быть связана в непарамагнитных и электрически нейтральных комплексах типа B—N, образующихся

Таблица 23

Содержание примесей в монокристаллах алмаза в зависимости от состава исходной шихты

Содержание добавки к шихте Ni—Mn—Ti, усл. ед.	Массовое содержание примесей, %				
	B	In	Ga	Sb	As
nAs mIn	0,6	0,004	—	—	0,011
2nAs mIn	0,8	0,003	—	—	0,020
2nAs 2mGa	0,8	—	0,002	—	0,022
4nAs 3mSb	0,95	—	—	0,006	0,048

при изоморфном замещении двух соседних атомов углерода. При этом важно отметить, что одновременное введение в шихту B должно обеспечивать преимущественное вхождение бора в алмаз в электрически активной форме, и следовательно, способствовать образованию кристаллов с повышенной электропроводностью. Данный эффект действительно обнаружен и обсуждается в гл. 20.

Введение в шихту элементов In, Ga или Sb, которые слабо взаимодействуют с углеродом и азотом и снижают скорость роста алмаза, также приводит к понижению в нем содержания парамагнитного азота. Поэтому можно предположить, что существует прямо пропорциональная зависимость коэффициента захвата примеси азота от скорости роста алмаза. В кристаллах, синтезированных с добавками к шихте одновременно бора и In или Ga, концентрация парамагнитного азота невелика и отличается незначительным разбросом величины для отдельных образцов, полученных в одинаковых контролируемых условиях.

Что касается примеси Ni в изучавшихся алмазах, то анализ ЭПР-спектров показал пониженное примерно в два раза содержание Ni в кристаллах, легированных бором или полученных из Ti-содержащей шихты, по сравнению с обычными.

Методами ЭПР и ИК-спектроскопии (гл. 19) установлено, что монокристаллы алмаза, полученные с добавками к шихте одновременно Ti, In(Ga) и As, не содержат Ni и азота ни в одной из известных форм их вхождения в решетку, а в ИК-спектрах таких алмазов проявляется центр, связанный с мышьяком и характеризующийся системой полос $3,52 \cdot 10^{-6}$ и $2,45 \cdot 10^{-6}$ м (0,35 и 0,50 эВ). Результаты параллельного исследования, проведенного В. И. Фирсовым, таких кристаллов методом нейтронно-активационного анализа даны в табл. 23. Этот метод фиксирует интегральную концентрацию примесей, которые могут содержаться как во включениях, так и в решетке кристалла. При этом обеспечивалась возможность анализа только гамма-спектров наведенного излучения, что не позволяло определять содержание в алмазах таких примесей, как бор, никель, азот и др. Чувствительность обнаружения In составляла $3 \cdot 10^{-16}$, Ga — $2 \cdot 10^{-14}$, Mn — $3 \cdot 10^{-16}$, As — $3 \cdot 10^{-14}$, Zr — $1 \cdot 10^{-19}$ кг.

Из табл. 23 видно, что количество Mn в кристаллах, который составляет по данным рентгеноспектрального анализа не менее половины массы включений, колеблется в небольших пределах, а общее массовое содержание металлов в образцах, следовательно, не превышает 2 %. Интегральное массовое содержание As имеет порядок $10^{-2} \%$ и увеличивается с повышением концентрации этой примеси в шихте при практически неизменном общем количестве включений металла. Поскольку, как показано в табл. 23, количество As во включениях не превышает его содержания в исходной шихте, можно рассмотреть приведенные результаты как подтверждение факта вхождения As в решетку алмаза с массовым содержанием порядка $10^{-4} \%$, т. е. около 10^{22} м^{-3} .

Массовая доля Zr в кристаллах, полученных в содержащей его шихте, составляет около $10^{-2} \%$ масс. Сопоставление этого результата с общим количеством включений металла в алмазах дает основание предполагать сравнительно небольшое содержание примеси в кристаллической решетке.

Нейтронно-активационный анализ показал также, что кристаллы, рост которых происходил в шихте с добавками In, Ga или Sb, содержат эти элементы исключительно во включениях.

Уточнение структурного положения идентифицированных нейтронно-активационным анализом примесей в решетке алмаза требует, безусловно, дополнительных исследований. Поэтому целесообразно вернуться к этому вопросу при обсуждении результатов изучения физических свойств монокристаллов.

Были также исследованы методом дифракционной электронной микроскопии дефекты синтетического алмаза. Образцы изучались на просвет в электронном микроскопе ИЕМ-6А при ускоряющем напряжении 100 кВ. Кристаллы алмаза дробили механическим путем, и с целью дальнейшего уменьшения толщины частиц порошок нагревали до 1020 К.

Из-за отсутствия гониометрического столика электронно-микроскопическая картина дефектов имела несколько случайный характер, однако окончательный ее вид был скорректирован на основании многих наблюдений. Трудность, возникавшая при непосредственном исследовании алмаза в электронном микроскопе, заключалась в том, что наблюдавшаяся картина исчезала под пучком электронов через 2—5 с. Непосредственная дифракционная картина дефекта зависела от ориентации образца по отношению к электронному лучу. Контраст на изображении по этой причине является функцией толщины образца и глубины залегания дефекта. Для дефекта, расположенного наклонно к плоскости образца, периодичность чередования светлых и темных участков, отражающая глубину залегания дефекта, выявится в виде ряда контуров, параллельных линии пересечения плоскости дефекта с поверхностью образца.

Если дефект упаковки расположен параллельно плоскости образца, то полосы затенены равномерно. На рис. 152, а показан де-

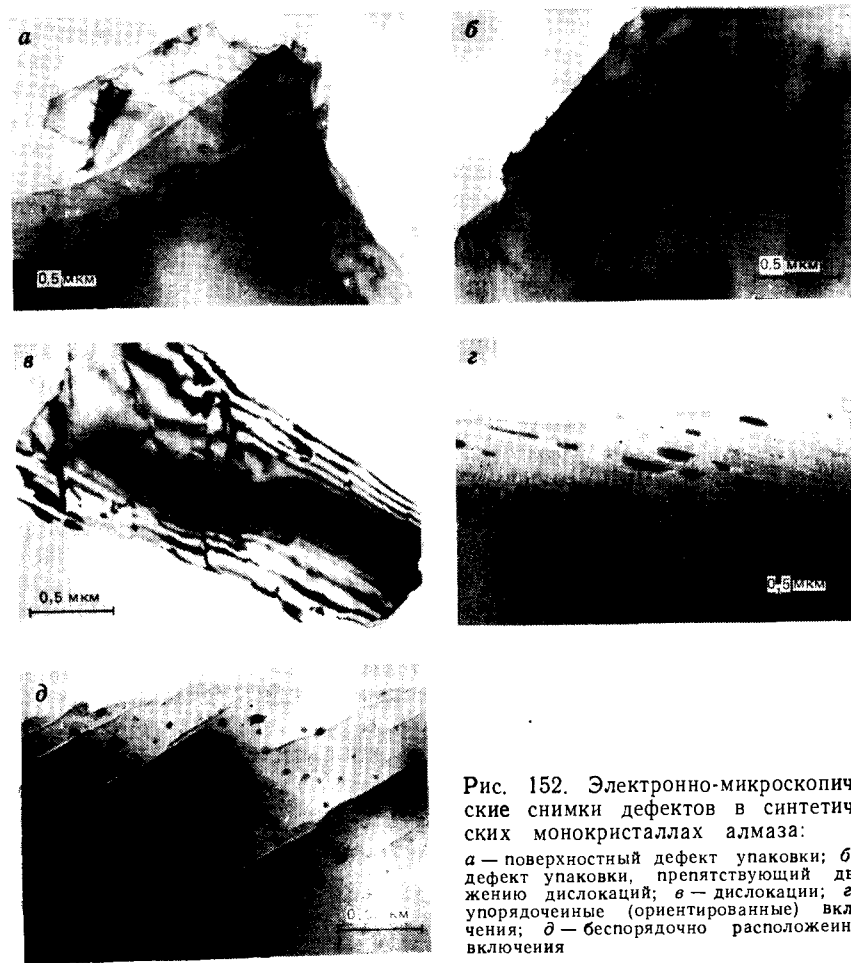


Рис. 152. Электронно-микроскопические снимки дефектов в синтетических монокристаллах алмаза:

а — поверхностный дефект упаковки; б — дефект упаковки, препятствующий движению дислокаций; в — дислокации; г — упорядоченные (ориентированные) включения; д — беспорядочно расположенные включения

фект упаковки в синтетическом алмазе, легированном азотом, источником которого являлся VN (массовое содержание в шихте 1,5 %). Дефект упаковки направлен от поверхности в глубь кристалла. Расстояние между линиями около $200 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Дефекты упаковки в синтетическом алмазе встречаются гораздо чаще, чем в природном. Иногда (см. рис. 152, б) дефекты упаковки могут служить препятствием для дислокаций, увеличивая скалывающее напряжение, и тем самым упрочнять соответствующие участки кристаллов.

При дислокации смещение R_d , вызывающее наиболее существенные эффекты контраста, является непрерывной функцией. Плоскости кристалла вблизи дислокаций слегка изогнуты, поэтому условия дифракции для дислокаций и окружающих областей различны. Если плоскости локально изогнуты таким образом, что происходит интерференция, интенсивность проходящего пучка в свет-

лом участке поля изображения будет меньше, дислокация проявится в виде темной линии шириной около $100 \cdot 10^{-10}$ м, что гораздо больше реальной ширины дислокации. Наблюдение дислокаций в этом случае основано на дифракционном контрасте, где под контрастом понимается отношение интенсивности пучка электронов, прошедшего через кристалл, к падающему. В зависимости от конкретных условий отражения изображение дислокаций может быть различным: одиночная темная линия с одной стороны дислокации, две темные линии, пунктирная линия, волнистая линия и картина без изменения контраста (в этом случае дислокация невидима, т. е. выполняется равенство $gb=0$, где b — вектор Бюргерса дислокации; g — вектор нормали к отражающим плоскостям; во всех остальных случаях $gb \neq 0$).

На рис. 152 приведены дислокационные структуры синтетического алмаза. На рис. 152, б дислокация представлена в виде сложной темной линии. На рис. 152, в показана серия дислокаций в кристалле синтетического алмаза, выращенного с добавкой нитрида марганца (массовое содержание 10 %). Осциллирующий контраст обусловлен наличием дислокаций, расположенных сравнительно далеко от поверхности и наклонно пересекающих ее. С ростом концентрации азота плотность дислокаций, по-видимому, убывает, как в природных кристаллах, у которых наибольшая плотность ростовых дислокаций наблюдается в беспримесных алмазах. Наряду с указанными дефектами в синтетических алмазах наблюдаются микровключения. Можно отметить два типа распределений микровключений: упорядоченное (рис. 152, г) и неупорядоченное (рис. 152, д).

Глава 19

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Изучение примесных азотных центров в монокристаллах синтетического алмаза методом ИК-спектроскопии

Алмаз — типичное вещество с ковалентной или гомеоплярной связью. Кристаллическая решетка алмаза (рис. 153) состоит из двух кубических гранецентрированных подрешеток, сдвинутых относительно друг друга на $1/4$ длины диагонали куба. В ковалентной связи участвуют только электроны внешней оболочки атомов так, что распределение электронной плотности в направлении четырех вершин тетраэдра одинаково. Это состояние отвечает sp^3 -гибридизации.

Для решетки типа алмаза (пространственная группа D^7_h) должно быть лишь одно, трижды вырожденное, фундаментальное колебание, активное в спектрах комбинационного рассеяния. Частота этого колебания для алмаза равна 1332 см^{-1} (рамановская частота) и соответствует максимально возможной энергии фонона алмазной решетки. Отсутствие статического дипольного момента

у алмазной решетки приводит к запрету колебательных переходов с участием одного фонона в процессах поглощения электромагнитного излучения.

Однако, именно особенности спектров ИК-поглощения послужили основанием для разделения кристаллов алмаза на два типа. Кристаллы, в спектрах которых наблюдается поглощение в районе $700\text{—}1400 \text{ см}^{-1}$, были отнесены к типу I. Интенсивность и форма полос поглощения в этом районе спектра индивидуальны для каждого кристалла алмаза и определяются количеством и типом структурных дефектов. Возможность проявления однофононного поглощения решеткой типа алмаза в присутствии дефектов была теоретически обоснована в 1958 г. Лоудсоном. Кристаллы алмаза, в спектрах которых полосы поглощения в области $700\text{—}1400 \text{ см}$ отсутствуют, относятся к типу II.

Особенности однофононного поглощения алмаза связаны с различным структурным положением в кристаллической решетке изоморфного азота — главной примеси в алмазах. Наряду с данными ЭПР и УФ-спектроскопии, эти особенности легли в основу физической классификации алмазов.

Изучение оптических свойств алмаза в значительной степени свелось к исследованию состояния примесного азота в кристаллической решетке. Предложенная классификация основана на том представлении, что практически весь примесный азот входит в решетку алмаза в виде агрегатных пластинчатых образований размером до нескольких десятков нанометров (плейтелитс). Наличие на рентгенограммах кристаллов алмаза экстрарефлексов типа шипов вдоль $\langle 100 \rangle$ направлений в обратной решетке послужило основанием Ф. Франку для того, чтобы сделать предположение, что «шипы» обусловлены осаждением атомов примеси в $\{100\}$ плоскостях роста алмаза. Расчеты показали, что для объяснения наблюдаемой интенсивности «шипов» требуется концентрация атомов примеси $\approx 10^{26} \text{ м}^{-3}$. После того, как В. Кайзер и В. Бонд обнаружили в природных алмазах типа I примесный азот, концентрация которого может достигать таких значений, рентген-«шипы» были идентифицированы как примесь азота, расположенного в плоскостях куба. Электронно-микроскопические исследования также показали, что в алмазах типа I плейтелитс лежат в плоскостях $\{100\}$ и не обнаруживаются в алмазах типа II. Их размеры согласуются с концентрацией азота, равной 10^{26} м^{-3} . По данным В. Кайзера и

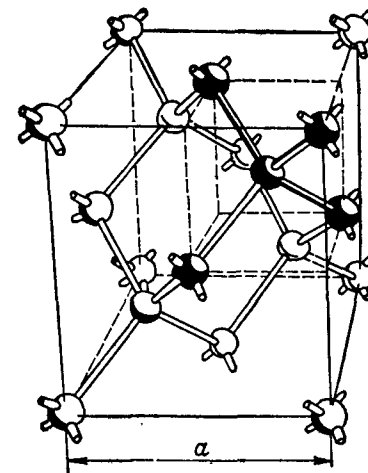


Рис. 153. Кристаллическая решетка алмаза

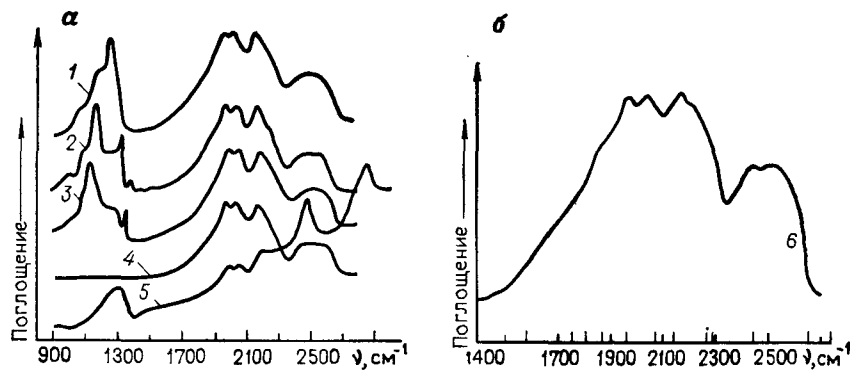


Рис. 154. Спектры оптического поглощения в ИК-области алмазов типов Ia с полосами типа А и В (1, 2), Ib (3), IIa (4), IIb (5) и двухфононная область оптического поглощения алмаза (6)

В. Бонда, содержание азота в природных алмазах коррелирует с интенсивностью полосы поглощения в ИК-спектрах 1282 см^{-1} . Кроме того, наблюдается также корреляция между интенсивностью этой полосы и величиной постоянной решетки.

При исследовании экстрарефлексов на рентгенограммах природных алмазов типа I Е. В. Соболев и другие в 1967 г. установили, что между интегральной интенсивностью «шипов» и общим содержанием азота в кристаллах (оцененной по интенсивности ИК-полосы с максимумом при 1282 см^{-1}) нет корреляции. Оказалось, интегральная интенсивность рентгено-«шипов» коррелирует с интенсивностью другой полосы в спектрах ИК-поглощения, а именно 1370 см^{-1} . Поскольку интенсивность этой полосы не связана с интенсивностью полос поглощения в однофононном районе спектра, обусловленных примесным азотом, азотная природа пластинчатых образований в алмазах была взята под сомнение. Однако опыты по сегрегации азота в синтетических алмазах (см. гл. 19) внесли определенную ясность в эти исследования.

По данным многочисленных исследований, однофонное поглощение природных алмазов типа I представлено двумя группами полос поглощения А и В (рис. 154, а), обычно проявляющихся одновременно. Корреляция, установленная В. Кайзером и В. Бондом между интенсивностью полос группы А и концентрацией азота, была повторена независимыми методами. Анализ этих работ, проведенный позднее Д. Дэвисом [37], показал, что эта корреляция справедлива и для кристаллов, содержащих в спектрах ИК-поглощения полосы группы В. Это позволило Д. Дэвису предположить, что примесный азот входит в кристаллы алмаза в виде кластеров с парным числом атомов в замещающем положении (поскольку отсутствуют спектр ЭПР). Кластеры бывают двух структурно отличающихся типов — дефектные центры А и В. Размеры их малы (максимальное число атомов в кластере 8), поэтому они не были

обнаружены при электронно-микроскопических исследованиях. В ИК-поглощении им соответствуют спектры, содержащие соответственно А и В полосы поглощения в однофононной области. Это предположение дало возможность удовлетворительно объяснить результаты исследования теплопроводности природных азот-содержащих алмазов.

Хотя азотная природа центра А не вызывает сомнения, конкретная модель его в настоящее время, по-видимому, не может считаться окончательно установленной. Можно предполагать, что центр представляет собой два атома азота в замещающем положении, хотя, по мнению Ю. А. Ключева и др., ему соответствует объемное примесное образование размерами $\approx 4 \cdot 10^{-9}\text{ м}$. Азотная природа центра В была подтверждена активационным анализом, выполненным на природных алмазах, спектр поглощения которых в однофононном районе был представлен только В-полосами. Центр был идентифицирован как дефектно-пространственное образование в виде дислокационной петли. В качестве конкретной модели центра предложены скопление вакансий, стабилизированное примесным азотом.

Кристаллы алмаза, в спектрах которых не содержатся полосы однофононного поглощения, встречаются редко (см. рис. 154, кривая 4) и по физической классификации относятся к типу IIa. Еще реже встречаются кристаллы природного алмаза, спектр поглощения которых показан на рис. 154 (кривые 3 и 5). Помимо широкой полосы поглощения в однофононной области с максимумом при 1290 см^{-1} , в коротковолновом участке этого спектра наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 2465 и 2810 см^{-1} . Кристаллы алмаза с таким спектром обладают полупроводниковыми свойствами и относятся к кристаллам типа IIb.

Самым простым азотным примесным дефектом в алмазах является изолированный замещающий атом азота. Спектр ЭПР природных алмазов с «оболочкой», обусловленный неспаренным электроном примесного атома азота в замещающем положении, был описан еще в 1955 г.

Спектры ИК-поглощения алмазов имеют в области $1600\text{—}5000\text{ см}^{-1}$ ряд полос поглощения, интенсивность и форма которых одинаковы для кристаллов всех типов. В спектрах кристаллов типа IIb эти полосы искажены наложением полос поглощения при 2465 и 2810 см^{-1} . Интенсивность поглощения алмазов в отмеченной области заметно зависит от температуры. Несмотря на отсутствие проявления однофононного поглощения в спектрах бездефектных кристаллов алмаза, возможно взаимодействие электромагнитного излучения одновременно с двумя (и более) фононами. При этом один из взаимодействующих фононов индицирует изменение эффективного заряда, который смещается под действием второго фонона и создает электрический дипольный момент, обеспечивающий поглощение в районе $1600\text{—}5000\text{ см}^{-1}$. Следовательно, наблюдаемые полосы поглощения соответствуют колебательным переходам с участием нескольких фононов алмазной решетки.

Рамановские спектры алмаза первого и второго порядков, полученные на ориентированных образцах при лазерном возбуждении, также описаны. Были уточнены однофононные дисперсионные кривые для алмаза, полученные ранее по данным нейтронной спектроскопии, приведены энергетические значения для фононов. На рис. 154, б показан спектр поглощения алмаза в области 1332 см^{-1} . Вертикальными линиями обозначены значения волновых чисел, которые соответствуют по энергии двухфононным переходам, разрешенным правилами отбора для решетки типа алмаза. Значения энергий фононов в критических точках зоны Бриллюэна в сравнении с приведенными данными показывают, что на основании имеющихся в настоящее время сведений о динамике решетки алмаза детальное объяснение всех особенностей двухфононного участка спектра не представляется возможным. По-видимому, динамика решетки алмаза, возмущенной примесями и другими структурными дефектами, способными вызвать изменения в фононном спектре и привести к нарушению правил отбора, изучена недостаточно. Физическая классификация алмазов, основанная на особенностях проявления реальной структуры кристаллов алмаза, при их исследовании различными методами непрерывно детализируется. В настоящее время известно более 50 различных дефектных центров в алмазной решетке, и лишь для некоторых из них удалось установить конкретную природу.

Парамагнитный азот в синтетических алмазах

Спектры ИК-поглощения монокристаллов синтетического алмаза (СА) впервые были описаны в 1961 г. в работе Ж. Ж. Чаретте и получены на кристаллах размером $(0,2-0,3) \cdot 10^{-3}\text{ м}$, так что значения коэффициентов поглощения в максимумах решеточных полос оценивалось без учета потерь света, обусловленных неоднородностями, включениями неправильной формой кристаллов и т. п. Наличие полос поглощения в однофононном районе спектров послужило основанием для отнесения кристаллов СА к кристаллам типа I.

Как показали последующие исследования, СА по характеру спектров поглощения в УФ, видимой и ИК-областях и спектров ЭПР аналогичны кристаллам природного алмаза, содержащим примесный азот преимущественно в дисперсной парамагнитной форме (тип Iв).

Выполненные В. Г. Малоголовцем методом ИК-спектроскопии исследования монокристаллов СА, выращенных в различных системах роста и при различных термодинамических условиях, свидетельствуют о том, что большинство из них (свыше 50 %) по форме полос поглощения в однофононной области спектра действительно можно отнести к типу Iв.

Типичный спектр монокристалла СА, полученного в традиционной системе роста Ni—Mn—C, показан на рис. 155.

Рис. 155. Спектры оптического поглощения в ИК-области алмазов типа Iв: 1, 2 — синтетический алмаз; 3 — природный алмаз

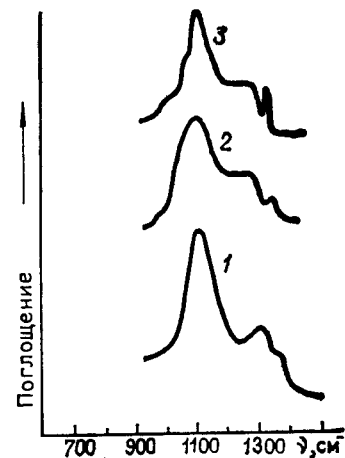
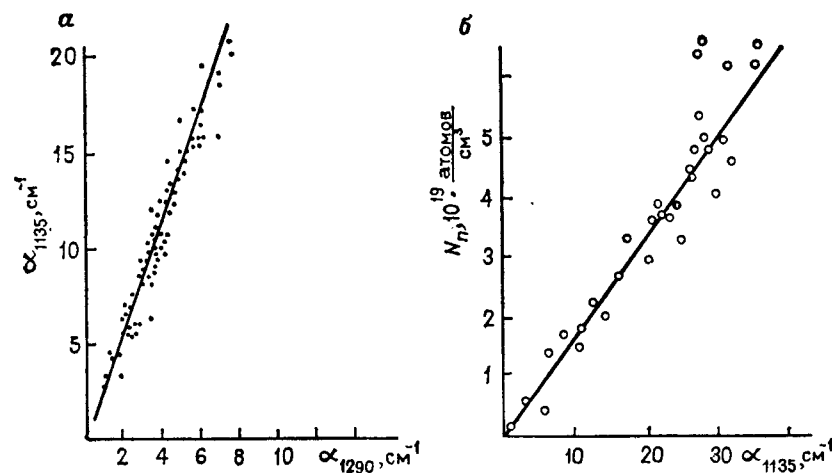


Рис. 156. Связь между интенсивностями оптического поглощения полос $1135\text{ и }1290\text{ см}^{-1}$ для синтетических алмазов типа Iв (а) и корреляционная зависимость между интенсивностью полосы поглощения 1135 см^{-1} и концентрацией парамагнитного азота в тех же кристаллах (б)



Поглощение кристаллами этого типа в однофононной области представлено характерной системой полос. Максимум основной полосы поглощения расположен при 1135 см^{-1} . Со стороны меньших длин волн (от $1240-1320\text{ см}^{-1}$) имеется участок, на котором интенсивность поглощения практически не меняется. На фоне резкого спада кривой поглощения в районе рамановской частоты алмаза (1332 см^{-1}) наблюдается острая полоса поглощения с максимумом при 1345 см^{-1} . Со стороны больших волн от полосы 1135 см^{-1} расположена широкая слабая по интенсивности полоса поглощения при 850 см^{-1} . Перегиб спектральной кривой при 1110 см^{-1} характерен для спектров поглощения кристаллов алмаза всех типов, как природных, так и синтетических (см. рис. 155). Отсутствие заметного поглощения при рамановской частоте — максимально возможной частоте собственных колебаний алмазной

решетки, по-видимому, связано с тем, что при замене атома углерода на атом азота снловые постоянные алмазной решетки существенно не изменяются и дипольный момент, возникающий в присутствии такого нарушения, сравнительно слаб. Полоса поглощения 1135 см^{-1} не совпадает с каким-либо максимумом в однофотонном участке спектра плотности состояний алмаза. Поэтому ее можно связать с резонансным колебанием алмазной решетки в области разрешенных частот, обусловленным присутствием примесного атома азота. То, что в резонансном колебании принимают участие атомы азота, было показано нами при исследовании СА, легированных изотопом ^{15}N , в спектрах поглощения был обнаружен сдвиг основной полосы в сторону больших длин волн на 15 см^{-1} .

Полоса поглощения при 1345 см^{-1} находится за пределами области разрешенных частот колебаний алмазной решетки. Ее положение и форма позволяют отнести ее к поглощению, обусловленному локальными колебаниями примесного атома азота относительно кристаллической решетки алмаза.

Анализ формы спектра поглощения, обусловленного диспергированным парамагнитным азотом, показал, что отношение коэффициента поглощения в максимуме основной полосы 1135 см^{-1} к коэффициенту поглощения при 1290 см^{-1} (район «полочки» $1240\text{—}1320\text{ см}^{-1}$) в диапазоне значений коэффициента поглощения α от 3 до 25 см^{-1} остается постоянным и равным $\alpha_{1135}/\alpha_{1290}=2,9\pm 0,3$.

Кроме того, для всех алмазов типа IV соблюдается соотношение $\alpha_{1345}/\alpha_{1290}=0,9\pm 0,1$. Связь между интенсивностями полос поглощения при 1135 и 1290 см^{-1} иллюстрируется на рис. 156, а.

Приведенные результаты свидетельствуют о характеристичности спектра поглощения, обусловленного дисперсией примесными атомами азота в алмазе. Следовательно, любые отклонения от наблюдаемых соотношений в пределах указанных значений α_{1135} — можно рассматривать как проявление дополнительного поглощения, которое может быть связано с наличием поглощающего центра другой природы, или неэквивалентностью пространственного окружения одиночных замещающих атомов азота в кристаллической решетке алмаза.

Впервые количественная зависимость между интенсивностью полосы поглощения 1135 см^{-1} в ИК-спектрах СА и концентрацией парамагнитного азота в них, определенной методом ЭПР, была получена в 1964 г. Е. В. Соболевым и др. Аналитически эта зависимость может быть выражена в виде $N=K\alpha_{1135}$, где N — концентрация парамагнитного азота в кристалле алмаза; α_{1135} — коэффициент поглощения в максимуме полосы 1135 см^{-1} ; K — коэффициент пропорциональности.

Использование имеющихся в литературе значений коэффициента пропорциональности при оценке концентрации парамагнитного азота в кристаллах алмаза по спектрам ИК-поглощения требует определенной осторожности. По-видимому, наблюдающийся разброс значений K отражает не только методические особенности

получения и обработки экспериментальных результатов, но также связан с различными условиями получения монокристаллов СА, на которых проводились исследования.

Для проведения более точных исследований В. Г. Малоголовцем в 1979 г. были отобраны хорошо ограненные кристаллы, без видимых включений металла и графита, размером $(0,3)\cdot 10^{-3}\text{ м}$, полученные в основном в системе роста Ni—Mn—C . Выделение кристаллов алмаза типа IV осуществлялось по их спектрам ИК-поглощения. При этом в качестве критерия использовалось полученное ранее соотношение между α_{1135} и α_{1290} . Величина коэффициента поглощения в максимуме полосы 1135 см^{-1} рассчитывалась непосредственно из спектра поглощения.

Абсолютное значение концентрации примеси азота в каждом кристалле определялось сравнением интенсивности спектров ЭПР, этого кристалла и стандарта. Концентрация примеси азота в промежуточных стандартах $5\cdot 10^{22}$ спин/Тл и $3\cdot 10^{23}$ спин/Тл. Для увеличения точности измерялись и относительные концентрации в этих образцах.

Величина концентрации парамагнитного азота в исследуемом образце рассчитывалась по формуле

$$N_{\text{обр}} = N_{\text{ст}} \frac{[I(\Delta H)^2]_{\text{обр}} P_{\text{ст}}}{[I(\Delta H)^2]_{\text{ст}} P_{\text{обр}}},$$

где $N_{\text{ст}}$ — концентрация парамагнитных центров в стандартном образце; $I_{\text{ст}}$ и $I_{\text{обр}}$ — амплитуды производной кривой поглощения; $\Delta H_{\text{ст}}$ и $\Delta H_{\text{обр}}$ — ширина линий между точками максимального наклона в спектре ЭПР стандартного и исследуемого образца, соответственно; $P_{\text{ст}}$ и $P_{\text{обр}}$ — массы стандартного и исследуемого образцов. Формула применима в тех случаях, когда в спектре ЭПР отсутствует линия обменных азотных пар. Для контроля идентичности условий регистрации спектров ЭПР при исследовании большого количества образцов в течение длительного промежутка времени спектр стандартного образца записывался до и после каждого исследуемого образца.

При относительно высоких значениях концентрации парамагнитного азота ($>(1\text{—}2)\cdot 10^{23}$ спин/Тл), когда вклад парных азотных центров в общую концентрацию становится существенным, определение $N_{\text{обр}}$ проводилось сравнением интегральных интенсивностей спектров ЭПР исследуемого и стандартного образцов, рассчитанных по нулевым моментам соответствующих спектров.

Регистрация спектров ЭПР проводилась как при комнатной температуре, так и при высоких температурах ($670\text{—}870\text{ К}$). Исследования при высоких температурах были необходимы по двум причинам. Во-первых, при изучении ряда образцов с низкой концентрацией азота для получения интенсивного спектра ЭПР приходилось увеличивать мощность сверхвысокочастотного (СВЧ) облучения, что приводило к насыщению наблюдаемых спектров и искажению их форм. Измерения при высокой температуре позволяли снять насыщение и получить неискаженные интенсив-

ные спектры ЭПР при высоком уровне СВЧ мощности. Во-вторых, хотя в основном использовались кристаллы, не содержащие ферромагнитных включений, искажающих спектр ЭПР, в отдельных образцах такие включения все-таки имелись, и, чтобы устранить их влияние на спектры ЭПР, измерения проводились при температурах выше точки Кюри ферромагнетика, составляющего включения.

Полученная зависимость между концентрацией парамагнитного азота в кристаллах и значением коэффициента поглощения приведена на рис. 156, б. Темным точкам соответствуют значения для кристаллов чистого типа Ib. До значений концентраций $\approx 5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ зависимость между содержанием азота и интенсивностью полосы 1135 см^{-1} описывается линейным уравнением $N = K\alpha_{1135}$, где $K = 1,6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (коэффициент корреляции на линейном участке экспериментальной зависимости равен 0,96).

Полученная величина K близка к значениям K , приведенным в ранее упомянутых работах ($0,7 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ и $0,9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ соответственно). Эти результаты относятся к небольшим по размеру кристаллам СА, выращенным примерно в идентичных по промышленной технологии условиях. Значение $K = 4,4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ было получено Чренко и др., как уже упоминалось, при исследовании крупных кристаллов, синтезированных в особых лабораторных условиях при низких скоростях роста, что могло привести к несколько другому характеру вхождения и распределения примесного азота в кристаллах. При значениях $N > 5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ экспериментальные точки ложатся левее прямой, и отклонение от линейной зависимости с увеличением содержания азота в кристаллах СА возрастает.

На основании данных опытов с учетом результатов анализа продуктов сжигания СА в вакууме было сделано предположение, что при высоких концентрациях диспергированного азота ($2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$) не весь примесный азот фиксируется методом ЭПР. Впоследствии было показано, что парамагнитный азот распределен в кристаллах СА случайным образом и при концентрациях выше $5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ наблюдается интенсивный рост числа сложных парамагнитных комплексов и непарамагнитных центров. Появление непарамагнитных азотных центров, аналогичных центру А в природных алмазах типа Ia, должно привести к появлению в спектрах поглощения СА дополнительного поглощения при 1290 см^{-1} . Для таких кристаллов отношение $\alpha_{1135}/\alpha_{1290}$ было бы меньше, чем для кристаллов чистого типа Ib. В исследованиях использовались кристаллы СА с $\alpha_{1135}/\alpha_{1290} = 2,9$ даже при самых высоких концентрациях парамагнитного азота. Если для СА справедлив закон случайного распределения примесного азота, то появление непарамагнитных азотных центров следует ожидать при расстояниях между атомами азота $\approx 3,5a$, где a — постоянная решетки алмаза. При таких расстояниях локальная симметрия дефектного центра в виде атома азота в замещающем положении, очевидно, сохраняется. Следовательно, при концентрации азота в кристаллах выше некоторой критической часть атомов азота

уже непарамагнитна и не фиксируется в спектрах ЭПР, тогда как в колебательных спектрах эти атомы остаются оптически активными.

Наблюдаемые кажущиеся завышенные значения концентрации парамагнитного азота в кристаллах (см. рис. 159, б) могут быть объяснены, если предположить, что при высоких концентрациях азота в кристаллах СА проявляются другие парамагнитные центры с близким g -фактором. Из этого следует, что такие центры могут присутствовать в кристаллах СА с низким содержанием азота, но в количествах, не обнаруживаемых методом ЭПР. При увеличении содержания парамагнитного азота в кристаллах СА концентрация этих центров также увеличивается. Вклад их в сигнал ЭПР становится ощутимым при концентрации парамагнитных центров $5 \cdot 10^{25} \text{ спин/м}^3$. Если это предположение справедливо, то в соответствии с полученной зависимостью (см. рис. 159, б) этот вклад для кристаллов с $\alpha_{1135} = 40 \text{ см}^{-1}$ составляет $1,5 \cdot 10^{25} \text{ спин/м}^3$. Такие концентрации дефектных центров хорошо фиксируются методами оптической спектроскопии. Однако отсутствие в спектрах поглощения исследованных кристаллов дополнительных полос поглощения, не свойственных кристаллам СА чистого типа Ib, делает это предположение маловероятным.

Наблюдаемые отклонения от линейности полученной зависимости между интенсивностью ИК-полосы поглощения 1135 см^{-1} и концентрацией парамагнитного азота, по-видимому, связаны прежде всего с отклонениями от основного закона светопоглощения — закона Бугера — Ламберта — Бера. В случае СА в наших экспериментах эти отклонения становятся заметны при концентрациях поглощающих центров $5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$.

Для качественной оценки условий, в которых происходил рост кристаллов, можно использовать результаты, полученные при изучении различных физических свойств синтезированных кристаллов. Весьма чувствительным индикатором изменения термодинамических условий синтеза является габитус кристаллов алмаза. При высоких температурах вблизи линии равновесия графит — алмаз в расплаве металла образуются кристаллы преимущественно октаэдрической формы. Понижение температуры синтеза сопровождается появлением кристаллов алмаза кубооктаэдрического габитуса. При самых низких температурах растут кристаллы преимущественно кубической формы.

Как показали исследования, на диаграмме состояний системы графит — расплав металла — алмаз можно выделить p - T -области, соответствующие основным габитусным типам кристаллов алмаза. Существование связи между габитусом кристаллов СА и содержанием примесного азота в них позволяет выполнить отнесение конкретных кристаллов по измеренным концентрациям парамагнитного азота к определенным p - T -областям. Преимущества такого отнесения становятся очевидными при исследовании кристаллов СА мелких фракций, когда установление габитуса по отдельным зернам затруднительно.

Известно, что примесный азот в диспергированной форме окрашивает кристаллы алмаза в желто-зеленый цвет. Поэтому в первом приближении сведения об условиях роста кристаллов можно получить, исходя из характера их окраски.

Исследованные монокристаллы СА, выращенные в системе Ni—Mn—C, по характеру окраски можно разделить условно на три группы. К первой группе относится большая часть исследованных кристаллов, равномерно окрашенных в один цвет. Кристаллы, окрашенные секториально (интенсивность окраски пирамид роста октаэдра и куба различны), составляют вторую группу. В третью группу выделены кристаллы, интенсивность окраски которых монотонно изменяется от центра роста к периферийным областям.

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что значения коэффициентов поглощения в максимумах основных полос при 1135 см^{-1} (парамагнитный азот) и 1290 см^{-1} (возможные непарамагнитные ассоциации азота, например, центр D), в спектрах отдельных частей одного и того же кристалла, соответствующих пирамидам роста $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, одинаковы в пределах ошибки измерения.

Секториальная окраска кристаллов второй группы объясняется различным содержанием парамагнитного азота в разных пирамидах роста. Общее количество азота в таких кристаллах низкое ($\alpha_{1135} < 5\text{ см}^{-1}$) и, судя по данным ИК-поглощения отдельных пирамид роста, примесный азот находится в основном в пирамидах роста $\{100\}$. В системе Ni—Mn—C появление таких кристаллов случайно. Сравнительно легко они получаются при специальных режимах синтеза. Секториальная окраска характерна также для кристаллов, синтезированных в обогащенной бором системе Ni—Mn—C.

Различия в значениях концентраций парамагнитного азота в разных пирамидах роста кристаллов третьей группы незначительны. Концентрация азота в этих кристаллах в соответствии с окраской существенно изменяется в направлении от центра роста к внешним слоям. На некоторых образцах этой группы разница между значениями α_{1135} для центрального участка и для участков у граней составляла $5\text{—}8\text{ см}^{-1}$, что в значениях концентрации азота в соответствии с полученным коэффициентом пропорциональности ($1,6 \cdot 10^{22}\text{ м}^{-2}$) равно $(0,8\text{—}1,2) \cdot 10^{25}\text{ м}^{-3}$.

Поскольку цвет является индивидуальной характеристикой данного кристалла и интенсивность окраски связана с количеством и характером распределения основных примесей в этом кристалле, по цвету можно судить качественно об условиях (или изменениях этих условий) синтеза в локальном участке реакционной зоны, а именно в месте образования данного кристалла. Так, однородная окраска кристаллов СА первой группы свидетельствует о том, что эти кристаллы росли в условиях небольшого пересыщения вблизи линии равновесия графит—алмаз при умеренных значениях p - T -параметров. Примеси азота в расплаве было достаточно много, приток расплава к граням растущего кристалла происхо-

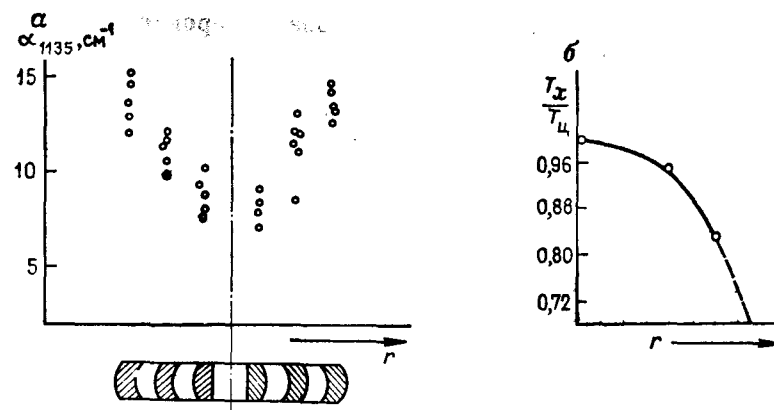


Рис. 157. График зависимости интенсивности однофононного поглощения (1135 см^{-1}) от положения кристалла в реакционной зоне (а) и распределение температуры в реакционной зоне (б):

T_x — температура в некоторой точке реакционного объема; T_c — то же, в центре реакционного объема.

Заштрихованы зоны положения кристаллов по высоте реакционного объема

дил равномерно. Все эти условия способствовали образованию кристаллов преимущественно кубооктаэдрического габитуса.

Установленная связь между концентрацией парамагнитного азота в монокристаллах СА и интенсивностью полосы поглощения 1135 см^{-1} в ИК-спектрах позволяет использовать ИК-спектроскопию для изучения распределения кристаллов в реакционной камере с различным содержанием азота. Был выполнен ряд опытов по синтезу в системе роста Ni—Mn—C в условиях, приближающихся к технологическим.

Результаты представлены на рис. 157, а в виде зависимости содержания парамагнитного азота в кристаллах от расстояния, на котором находится кристалл в реакционной зоне до центра спека. Нижняя часть рис. 157, а схематически изображает спек в разрезе. Заштрихованные участки соответствуют зонам отбора кристаллов. Из рисунка видно, что по мере удаления от центра камеры содержание парамагнитного азота в кристаллах возрастает. Было замечено, что кристаллы, отобранные на периферийном участке спека, характеризуются наибольшим развитием граней куба. Им же соответствуют максимальные значения α_{1135} .

Температура в периферийной части реакционной зоны была существенно ниже, чем в центре. Это было подтверждено непосредственными измерениями температуры в камере роста при синтезе алмазов в аналогичных условиях. Распределение температуры в реакционной зоне соответствует зависимости, приведенной на рис. 157, б. По оси абсцисс отложены отношения температур в точке замера к температуре в центре спека.

Особенности ЭПР и ИК-спектров алмазов, легированных изотопами ^{15}N и ^{61}Ni

При обсуждении спектра ЭПР азота в природных алмазах, описаны две слабые линии (с отношением интенсивностей к основным линиям ЭПР азота 1 : 200), обязанные изотопу ^{15}N , природное содержание которого составляет 0,65 %, а спин ядра $I = 1/2$, хотя и высказывались другие предположения о природе линий.

Для идентификации линий были исследованы кристаллы искусственного алмаза, выращенные по обычной методике при высоких давлениях и температурах, легированные изотопом ^{15}N . Изотоп вводился в шихту в виде нитрида марганца, который был получен путем прокаливания металлического марганца в токе газообразного азота, обогащенного ($\geq 90\%$) изотопом ^{15}N . При синтезе в качестве катализатора-растворителя использовалась смесь никеля и марганца. Были приняты специальные меры к исключению возможного попадания азота из воздуха как при синтезе, так и при получении нитрида марганца. Полученные кристаллы зеленого цвета имели размеры до $0,5 \cdot 10^{-3}$ м, и поэтому все исследования спектра ЭПР велись на порошкообразных образцах.

Обычно в искусственных и в некоторых разновидностях природных алмазов наблюдается спектр ЭПР дисперсного парамагнитного азота, изоморфно заместившего углерод, со следующими константами спин-гамильтониана (для основного изотопа ^{14}N):

$$\mathcal{H} = g_{iso} \beta H + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y),$$

где $S = 1/2$, $I = 1$; $g_{iso} = 2,0024 \pm 0,0002$; $A_{\parallel} = 40,8 \pm 0,2$; $B = A_{\perp} = 2324 \pm \pm 0,2$ А/м.

В алмазах, обогащенных изотопом ^{15}N (концентрация $\approx 10^{24}$ м $^{-3}$), рис. 158, а, соответствующие константы спин-гамильтониана, которые определялись по обычной методике для порошкообразных образцов, оказались равными: $g_{iso} = 2,0024 \pm 0,0005$; $A_{\parallel} = 58,1 \pm 0,5$; $B = A_{\perp} = (41,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ Т.

Нет оснований считать, что для изотопа ^{15}N изменяются величины вкладов в сверхтонкую структуру от $2s$ - и $2p$ -орбит. Поэтому исходя из тех же значений C_y^2 и C_p^2 , определяемых по отношениям $C_s^2 = A_{iso}/A_{iso}^*$ и $C_p^2 = B/B^*$ (где константы со звездочкой относятся к свободным атомам), можно рассчитать A_{\parallel} и A_{\perp} для изотопа ^{15}N . Для свободных атомов имеем $A_{iso} = 552 \cdot 10^{-4}$ Т и $2B = 34 \cdot 10^{-4}$ Т — для изотопа ^{14}N ; $A_{iso} = 775 \cdot 10^{-4}$ Т и $2B = 48 \cdot 10^{-4}$ Т — для изотопа ^{15}N . Тогда ожидаемые величины главных значений тензора СТС для изотопа ^{15}N равны $A_{\parallel} = 57,74 \cdot 10^{-4}$ Т и $A_{\perp} = 40,96 \cdot 10^{-4}$ Т. В пределах ошибки измерения они совпадают с приведенными выше экспериментальными значениями.

ИК-спектры алмазов, легированных изотопом ^{15}N , были получены с использованием спектрофотометра Leitz-III с призмой NaCl и микроосветителем. В однофоновой области спектра поглощения такого алмаза положения полос поглощения в изучен-

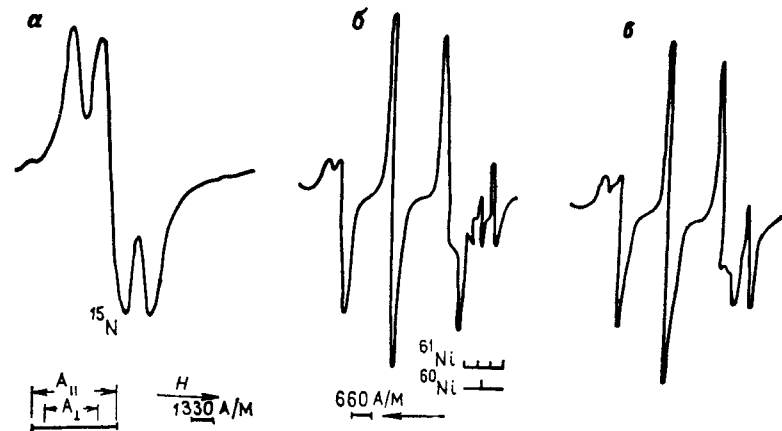


Рис. 158. Спектры ЭПР (а) в области $1000\text{--}1500$ см $^{-1}$ алмаза, обогащенного изотопом ^{15}N ; спектры ЭПР легированных изотопом ^{61}Ni (б) и обычных (в) синтетических алмазов

ных образцах (с точностью ± 3 см $^{-1}$) следующие: 1350, 1300, 1120, 1100, 1065 см $^{-1}$, тогда как в обычных алмазах (т. е. содержащих изотоп ^{14}N) положения полос такие: 1350, 1300, 1135, 1100 см $^{-1}$.

Кристалл идеального алмаза, который состоит из нейтральных атомов, не имеет электрического момента первого порядка, что приводит к запрету для процессов поглощения с участием одного колебания решетки. Однако, как уже отмечалось, в решетках типа алмаза в присутствии примесного атома оптически активными становятся все колебания. При этом, если в резонансных колебаниях участвует сам примесный атом, то частота и ширина резонансного поглощения убывают с возрастанием массы примеси, а высота пика увеличивается. Сдвиг полосы 1135 см $^{-1}$ до 1120 см $^{-1}$ (в алмазах, легированных изотопом ^{15}N) таков, что отношение этих частот равно корню квадратному из приведенных масс изотопов ^{14}N и ^{15}N (по отношению к основному изотопу ^{12}C).

Полоса 1350 см $^{-1}$ относится к так называемым истинно локальным колебаниям, т. е. к частотам нормальных колебаний кристалла, изменившимся при внедрении примесного атома (для алмаза рамановская частота $\omega_L = 1332$ см $^{-1}$). Из структурных примесей, попадающих в искусственные алмазы (в природных алмазах наблюдается полоса 1365 см $^{-1}$), кроме азота, обычно присутствуют никель и алюминий. Что касается полосы 1100 см $^{-1}$, то в алмазах с изотопом ^{15}N она представлена как полосой 1100 см $^{-1}$, так и полосой, сдвинутой в область 1065 см $^{-1}$. Следовательно, в обычных алмазах имеет место наложение полос двух различных типов, одна из которых относится также к резонансным колебаниям. Большой сдвиг свидетельствует о необходимости учета в этом случае ангармоничности колебаний.

Ранее уже обращалось внимание на то, что спектры поглощения алмазов приблизительно воспроизводят функцию распределения частот оптических колебаний алмаза. При этом было установлено, что поглощение в области частот 300—1300 см⁻¹ связано с наличием тех или иных примесей, хотя природа дефектов, ответственных за различные полосы, остается неясной. Ранее предполагалось, что за полосы 1100, 1215 и 1280 см⁻¹ ответственны ассоциации двух замещающих атомов азота, за полосы 1010, 1100, 1175 и 1330 см⁻¹ — дислокационные петли, ориентированные параллельно плоскости (111), а за полосы 1365, 1430 см⁻¹ — пластинчатые сегрегации атомов азота в плоскости (100). В исследованных нами образцах имеется асимметричная полоса в области 1280—1330 см⁻¹, которая, по-видимому, образуется в результате наложения полос 1280 и 1330 см⁻¹. Отсутствие сдвига у этих полос свидетельствует о том, что они не связаны с колебаниями, в которых участвуют атомы азота, а обусловлены какими-либо другими дефектами, например вакансиями атомов углерода (акцепторные дефекты), которые всегда присутствуют в азотсодержащих алмазах.

В синтетических алмазах, полученных в никельсодержащих системах, наблюдается при $T < 150$ К изотропный ($g_{iso} = 2,032 \pm 0,001$) спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) из одной линии (наряду с триплетом, обязанным дисперсному парамагнитному азоту). Ранее были высказаны различные предположения о природе этой линии. Во-первых, считалось, что наблюдаемый спектр обязан никелю Ni¹⁺ с конфигурацией 3d⁹ и эффективным спином $S = 1/2$ или Ni¹⁻ с конфигурацией 3d⁸ и связанной дыркой в валентной оболочке, подобно никелю в германии с эффективным спином также $S = 1/2$. Во-вторых, данная линия связывалась с междуузельным атомом углерода (система с $S = 1$ и $L = 1$ не является «хорошим» квантовым числом из-за слабой спин-орбитальной связи).

Изотропность спектра свидетельствует о проявлении эффекта Яна—Теллера, подобно тому, как это имеет место для спектра ЭПР никеля и германия. Однако в алмазе в отличие от германия, где уже при $T \leq 20,4$ К наблюдается анизотропия g -тензора, спектр вплоть до $T = 4,2$ К остается почти изотропным. Введение донорных примесей в алмазе (фосфор, азот) при прочих равных условиях приводит к уменьшению интенсивности линий ЭПР никеля. Это связано с тем, что последний образует два акцепторных уровня, так что интенсивность сигнала ЭПР будет прямо пропорциональна заполнению нижнего уровня и обратно пропорциональна заполнению верхнего.

Однако все приведенные до сих пор данные о природе изотопной линии $g = 2,032$ в алмазе являлись косвенными, поскольку содержание изотопа ⁶¹Ni в природных соединениях составляет 1,2 %. Поэтому были выращены (по обычному методу) кристаллы алмаза, обогащенные изотопом ⁶¹Ni (обогащение 86 %). Спектр ЭПР полученных кристаллов (все измерения проводились на по-

рошкообразных образцах при температуре 77 К) показан на рис. 158, б, а для сравнения на рис. 158, а приведен спектр ЭПР обычных алмазов.

Как известно, ядерный спин изотопа ⁶¹Ni равен $I = 3/2$, поэтому появление изотропной сверхтонкой структуры из четырех линий (слабая центральная линия обязана изотопу ⁶⁰Ni, а четвертая линия СТС накладывается на боковую компоненту спектра ЭПР донорного азота) указывает на связь наблюдаемого спектра ЭПР с примесью никеля. Величина СТС составляет $(6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ Т, а g -фактор равен $2,032 \pm 0,001$. Можно предполагать, что появление очень слабой дополнительной дублетной структуры $A = 2,7 \cdot 10^{-4}$ Т, обязано взаимодействию неспаренного спина с ядром изотопа ¹³C ($I = 1/2$, содержание 1,1 %). Наличие только одной пары линий обусловлено смещением никеля к одному (или двум) из четырех окружающих атомов углерода вследствие эффекта Яна—Теллера (см. рис. 158, б).

То, что наблюдаемые линии спектра ЭПР имеют небольшую полуширину ($\Delta H \approx 2 \cdot 10^{-4}$ Т по точкам перегиба) и с ростом температуры сильно уширяются (при $T > 150$ К спектр фактически не наблюдается), свидетельствует о сильной температурной зависимости частоты переориентации Яна—Теллера. Возможны два типа переориентации: инверсия и смещение вдоль любого из шести направлений, соответствующих трем ребрам куба (зеркально-поворотные оси четвертого порядка в правильном тетраэдре). Можно предположить, что тетраэдр, окружающий атом никеля, несколько искажен вследствие смещения одного или двух атомов углерода, а динамический эффект Яна—Теллера, который также, несомненно, имеет место, ведет к дополнительным искажениям (переориентации). Следует обратить внимание на различные интенсивности и полуширины линий ЭПР квартетной структуры, что связано с тем, что некоторые виды переориентации не изменяют g -фактор, и линии будут уширяться с различными скоростями при переходе от низких температур к более высоким.

Отсутствие крупных монокристалльных образцов, обогащенных изотопом ⁶¹Ni, не позволяет исследовать свойства анизотропного спектра ЭПР при низких температурах, когда должно происходить «замораживание» спектра. Это не дает возможность определить электронную конфигурацию никеля в алмазе.

Влияние внешних воздействий на физико-механические свойства алмаза

В настоящем разделе приводятся результаты исследования методами ИК-спектроскопии, фотолюминесценции (ФЛ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) синтетических монокристаллов алмаза. Отбирались полногранные кристаллы с зеркально гладкой поверхностью, достаточно прозрачные, что позволяло проводить исследования спектров поглощения. Кристаллы содержали небольшое коли-

чество металлических включений преимущественно в виде нитей и точек. Образцы всесторонне изучались до и после термообработки в течение 1—6 ч при 1870—2370 К и давлении 7,5—8,5 ГПа.

Как уже отмечалось, наиболее характерным структурным дефектом синтетических кристаллов алмаза являются дисперсные замещающие углерод атомы азота (С-центры), концентрация которых обычно составляет 10^{24} — 10^{25} м⁻³. В природных же кристаллах азот присутствует чаще всего в агрегированной форме — в виде А-центров с концентрацией до 10^{26} м⁻³. При изучении превращения С-центров в А-центры в результате отжига кристаллов концентрация одиночных замещающих атомов азота до (C_0) и после (C_t) термической обработки измерялась методами ЭПР и ИК-спектроскопии путем определения коэффициента поглощения наиболее интенсивной полосы соответствующей системы. Величины C_0 и C_t усреднялись для каждого кристалла из определенных двумя указанными методами. При этом методом ИК-спектроскопии контролировалось появление А-центров после термической обработки измерением коэффициента поглощения на частоте 1282 см⁻¹ (α_{1282}) с учетом наложения системы С-центров. Общее количество образцов, обработанных при различных температурах и продолжительности выдержки и исследованных методами ЭПР и ИК, составляло 52 кристалла.

Установлено, что обработка алмаза при 1870—2070 К продолжительностью до трех часов не приводит к заметным изменениям концентрации С-, а значит, и А-центров. Только при температурах обработки выше 2120 К происходят существенные изменения начальной концентрации С-центров с одновременным появлением А-центров. При этом концентрация С-центров максимально снижалась в пять раз, а коэффициент поглощения α_{1282} , обусловленный А-центрами, достигал 15 см⁻¹. Попытки описать изменения концентрации С- и А-центров в кристаллах при температуре обработки 2220 К в зависимости от длительности отжига уравнением, описывающим кинетику химических реакций $\frac{dC_t}{dt} = kC_t^n$,

(где k — константа скорости реакции; n — порядок реакции), не привели к успеху. Для характеристики процесса во времени было использовано выражение, предложенное Т. Авраами в 1953 г. при описании кинетики распада пересыщенных твердых растворов с образованием примесных кластеров на стадиях, лимитируемых диффузионными процессами, а не межатомными взаимодействиями:

$$(C_0 - C_t)/(C_0 - C_\alpha) = 1 - \exp(-kt^n),$$

где C_α — равновесная концентрация примеси в растворе (в данном случае азота) при данной температуре, k - и n -параметры.

Если $C_\alpha \ll C_0$, что в нашем случае хорошо выполняется, уравнение можно представить в виде:

$$C_0/C_t = \exp(kt^n).$$

Результаты экспериментов, проведенных при температуре обработки кристаллов 2220 К, представлены на рис. 159. Обработка данных показывает, что параметр n с высокой точностью равен $3/2$. Величина параметра n определяется формой выделений, образующихся в результате распада твердого раствора. Как показывают расчеты Ф. Хама, значение $n=3/2$ относится к случаям, когда

выделения имеют форму диска постоянного диаметра, пластины с постоянным отношением двух наибольших линейных размеров, цилиндра с постоянным и значительным отношением длины к диаметру, а также сферы. Теоретическое значение $n=3/2$ для сферических выделений было также получено в 1950 г. в работе К. Вейта. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при 2270 К параметр не меняет своего значения. Это дало основание предпринять попытку оценки энергии активации процесса превращения С-центров в А-центры. На рис. 159, б представлена зависимость $\ln k$ от величины, обратной температуре. Значение k при 2170 и 2320 К определялись из предположения, что параметр при этих температурах существенно не отличается от установленного для температур 2220—2270 К. Энергия активации процесса, определенная из графика, приведенного на рис. 159, оказалась равной $\approx 3,6$ эВ.

Исследование кинетики превращения С-центров в А-центры под действием температуры показало, что она хорошо описывается феноменологическим уравнением Авраами, которое широко используется для описания процессов распада твердых пересыщенных растворов. Величина параметра процесса n свидетельствует о сферической форме А-центров, или о прямоугольной и округлой формах пластин. Обращают на себя внимание более высокое значение энергии активации и низкая скорость процесса превращения С-центров в А-центры. Причиной этого могут быть прежде всего структурные отличия исследованных алмазов. В частности, включения металла-растворителя в зависимости от их количества, размеров и распределения могут заметно видоизменять процессы диффузии примесных атомов, являясь эффективными стоками избыточных вакансий. Это влияние может усугубляться тем, что в ходе термической обработки, как показали визуальные наблюдения, идут процессы миграции и агрегации включений металла в кристалле. Впрочем, исследование процессов превращения С-центров в А-центры при 1770 К в вакууме показали также существенно более низкие скорости реакции,

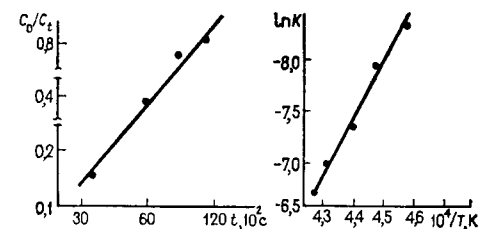


Рис. 159. Изменение концентрации азота, растворенного в синтетическом алмазе, от длительности отжига при 1950 °С (а) и зависимость постоянной скорости распада твердого раствора азота от температуры отжига кристаллов алмаза (б)

а энергия активации процесса образования А-центров при отжиге кристаллов синтетического алмаза до 2370 К была также оценена и составила $5 \pm 0,3$ эВ.

Применение метода ФЛ для исследования кристаллов алмаза представляет интерес в связи с существенно большей (не менее чем на два порядка) его чувствительностью по сравнению с методом ИК-спектроскопии, что особенно проявляется при малом ($\approx 1 \cdot 10^{-3}$ м) размере образца.

Методика изучения ФЛ заключалась в возбуждении ультрафиолетовым ОКГ типа ЛГИ-21 свечения кристаллов, охлажденных до 80 К. Спектры регистрировались спектрометром, собранным на базе ИСП-51. Все исследовавшиеся кристаллы в исходном состоянии не имели фотолюминесценции. Отжиг образцов вплоть до 2170 К в течение $7,2 \cdot 10^3$ с еще не приводил к образованию центров свечения, только в некоторых образцах наблюдалась слабая непрерывная полоса фотолюминесценции с максимумом 550—600 нм. Более высокие температуры в сочетании с увеличением длительности термообработки алмаза вызывали появление в спектрах фотолюминесценции характерных систем полос, обусловленных присутствием в алмазах оптически активных центров, приведенных в табл. 24. Обозначение наблюдавшихся центров свечения, их спектральное проявление (положение λ головных бесформенных полос) и модели центров приведены в табл. 25.

Как видно из табл. 24, впервые в синтетических алмазах под действием высоких температур наблюдалось образование центров S2, S3, H4 характерных для природных алмазов с В1-ОАЦ. Также зафиксировано образование S1-H3- и N3-центров при нагреве синтетических алмазов. Отжиг безазотных природных кристаллов алмаза (концентрация азота $C_N \leq 5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) при тех же параметрах обработки не приводит к образованию центров свечения.

Необходимо отметить, что почти все обнаруженные центры ФЛ являются производными от основных примесных дефектов (А, В1, С), возникающих при взаимодействии последних с радиационными или дислокационными дефектами. Следовательно, по центрам свечения можно судить о трансформациях и возникновении в алмазах основных оптически активных центрах свечения (ОАЦ) после термообработки.

Модели А- и С-центров обсуждались выше. Относительно В1-центров исследователи согласны только в вопросе участия азота при их образовании. По одной гипотезе В1-ОАЦ являются петлевыми дислокациями в плоскости (111), «стабилизированными» трехвалентными атомами азота, по другой предполагается, что В1-центр состоит из четырех атомов азота. Исследования эффектов диффузионного рассеяния рентгеновских лучей алмазами «чистого» типа III свидетельствуют о том, что В1-ОАЦ представляют собой сферические образования диаметром $\approx 8 \cdot 10^{-9}$ м.

Анализируя данные табл. 24 и 25, следует отметить наибольшее разногласия в интерпретации центров H4 и неубедительность

Таблица 24

Центры фотолюминесценции кристаллов синтетического алмаза

Номер кристалла	Температура обработки, Т, К	Длительность обработки, 10^3 с	Центры ФЛ
1	2170 2200 2270 2320	18 3,6 18 18	Ср: N3, S1, H3, 575 Нет С.: S2, S3, H4; ср. 793 С.: S2, S3, H4; сл. 793
2	2170 2220 2320	18 3,6 21,6	Оч. сл.: S3, H4 Сл.: S1, H3?, S3, H4 С.: S2; S3, H4; сл. 793
3, 4	2220	6	Сл. N3; ср.: S1, H3, 575
5, 6, 7	2220	7,2	Ср.: S2, S3; сл. 793
8	2220	9—9,9	Ср.: S2, S3, H4, 545
9, 10	2220	9—9,9	Ср.: S2, S3, H4, 545; оч. сл. N3

Примечание. Относительная интенсивность полос обозначена: сл. — слабая, ср. — средняя, с. — сильная, оч. сл. — очень слабая.

Таблица 25

Оптически активные центры свечения, спектральные характеристики и интерпретация

Центры ФЛ	λ , нм	Модели ОАЦ
N3	415,2	N3; N3V
H4	495,8	B1 + V = ~; N ₂ [111]; д/лH ₂ [111]
S3	496,7	VN ₂ VN?
H3	503,2	VN ₂ V
S1	503,4; 510,7	NV
S2	477,8; 489,1; 523,3	N ₂ VN
545 (N3b)	545	N ₂ V
575,5	575,5	I _n [100]
793	793	—

Примечание. N, N₂, N₃ — соответственно 1, 2, 3 изоморфных атомов азота, занимающих в решетке соседние положения; V — вакансия; I_N[100] V — межузельный атом азота в плоскости [100] рядом с вакансией; λ — положение главных полос.

моделей центров S2 и S3. Их взаимосвязь с B1-центром, как и с ОАЦ-793, показана во многих работах. Кроме того, заметим, что N3 и 545-ОАЦ, являясь дополнительными, состоят из трех атомов азота и могут быть фрагментами более крупных пластинчатых образований — B2. На это указывают данные о корреляции между интенсивностью полосы поглощения 1360—1380 см⁻¹, относящейся к B2-центру, и поглощениями N3-центра в радиочастотном и видимом диапазоне спектра.

Оптически активный центр B2 является одним из наиболее характерных дефектов структуры природных алмазов и представляет собой, согласно данным электронной микроскопии, пластинчатые образования в плоскостях {100} кристаллической решетки алмаза размером (2—10) · 10⁻⁸ м и толщиной в несколько межплостных расстояний (≈ 3 · 10⁻⁹ м). Концентрация этих дефектов достигает 10²¹ м⁻³. Обычно они сопровождаются дислокационными петлями, расположенными в плоскостях (111) и образующихся в результате захлопывания скопления вакансий. То обстоятельство, что B2-дефекты присутствуют не во всех разновидностях природных алмазов, а в синтетических кристаллах вообще отсутствуют, привело некоторых авторов к выводу о том, что они являются ростовыми дефектами. Несмотря на то, что B2-центры характерны только для азотсодержащих алмазов, их образование связывают также с внедренными атомами углерода и вакансиями.

Результаты исследований фотолюминесценции термообработанных синтетических алмазов свидетельствуют о том, что увеличение температуры ($T \geq 2220$ К) и продолжительности отжига способствует усилению интенсивностей полос фотолюминесценции, т. е. увеличению концентрации соответствующих ОАЦ. Однако даже при максимальных условиях обработки кристаллов относительная интенсивность полос S2 в сравнении с интенсивностью этой же полосы фотолюминесценции природного алмаза чистого типа III с высокой концентрацией B1-центра (коэффициент поглощения $\alpha_{B1,1175} \sim 30$ см⁻¹) на 1,5—2 порядка слабее.

При фиксированных условиях обработки алмазов возникают вполне определенные наборы центров фотолюминесценции (см. табл. 24), а именно при сравнительно низких температурах отжига синтетических алмазов возникают преимущественно простые ОАЦ: S1, N3, N3, 575,5 и только иногда более сложные, связанные с B1-ОАЦ: S3 и H4. При увеличении температуры обработки выше 2220 К или при возрастании продолжительности отжига образуются ОАЦ-S2, S3, 793 и H4. При этом системы N3 и 575, как правило, очень слабы. Отжиг при экстремальных условиях всегда приводит к образованию в алмазе ОАЦ, производных от B1-центров.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии исследовались три группы синтетических алмазов, подвергнутых термообработке под давлением: обычные кристаллы с содержанием азота $C \approx 10^{24}$ м⁻³, кристаллы практически безазотные — $C \leq$

$\leq 10^{23}$ м⁻³, выращенные с использованием металлического растворителя, содержащего Ti и In; алмазы содержащие азот в виде B-N-комплексов.

Установлено, что отжиг при указанных температурах в течение 2—3 ч обычных кристаллов, содержащих азот в виде одиночных парамагнитных атомов (C-центров), приводит к появлению в их структуре большого количества дисперсных образований с размерами не более (7—10) · 10⁻⁹ м и концентрацией $\approx 10^{21}$ м⁻³ (рис. 160, а), по форме идентичных образованиям типа плейтлитс (дефекты типа B2-центров) в природных алмазах. Несомненно, что форма этих образований коррелирует с физическим смыслом параметра n . Кроме того, эти образцы содержат дислокационные петли размером (3—10) · 10⁻⁸ м с плотностью до 10¹⁵ м⁻³, являющиеся результатом захлопывания дискообразных скоплений вакансий (см. рис. 160, б). Увеличение длительности отжига до 5—6 ч приводит к росту концентрации дислокационных петель до $\approx 10^{21}$ м⁻³. Важно отметить, что связь дефектов этих двух типов с процессом сегрегации атомов азота подтверждается в нашем случае тем, что такие дефекты не обнаруживались в отожженных образцах с незначительным содержанием азота в исходном состоянии.

В кристаллах, содержащих азот в виде B—N-комплексов, после отжига образовывались преимущественно дислокационные петли. Для всех термообработанных кристаллов наблюдалось значительное возрастание плотности дислокаций и дефектов упаковки. Характерно, что практически все дислокации содержат большое число ступенек и перегибов, образующихся, как правило, в результате взаимодействия их с вакансиями (см. рис. 160, в). В образцах подвергшихся обработке в течение 5 ч при 2370 К и давлении 8,5 ГПа наблюдаются дислокационные петли размерами (3—7) · 10⁻⁸ м, т. е. тех же размеров, что и при обработке в течение 1 ч. Однако в некоторых образцах, длительность обработки которых не превышала 2 ч, наблюдаются и вытянутые петли размером до 1 · 10⁻⁷ м, подобно ранее описанным для уральских алмазов.

Поскольку дискообразные скопления вакансий в алмазе в первом приближении можно рассматривать как своеобразные микropоры, выявленные особенности структурных дефектов в термообработанных кристаллах алмаза полезно рассмотреть с точки зрения теории движения пор в твердом теле. Например, узкий интервал изменения размеров этих дефектов по объему кристалла объясняется тем, что поры, имеющие радиус R меньше или значительно больше наиболее вероятного для данных p - T -условий, будут особенно часто испытывать столкновения и постепенно исчезать. В свою очередь, скорость изменения радиуса поры определяется скоростью поверхностной диффузии D_s вакансий, величиной градиента их концентрации и локальным градиентом температуры, который для алмаза может на 1—2 порядка быть больше градиента температуры по кристаллу из-за сильного различия в коэффициенте теплопроводности матрицы и поры. Действи-

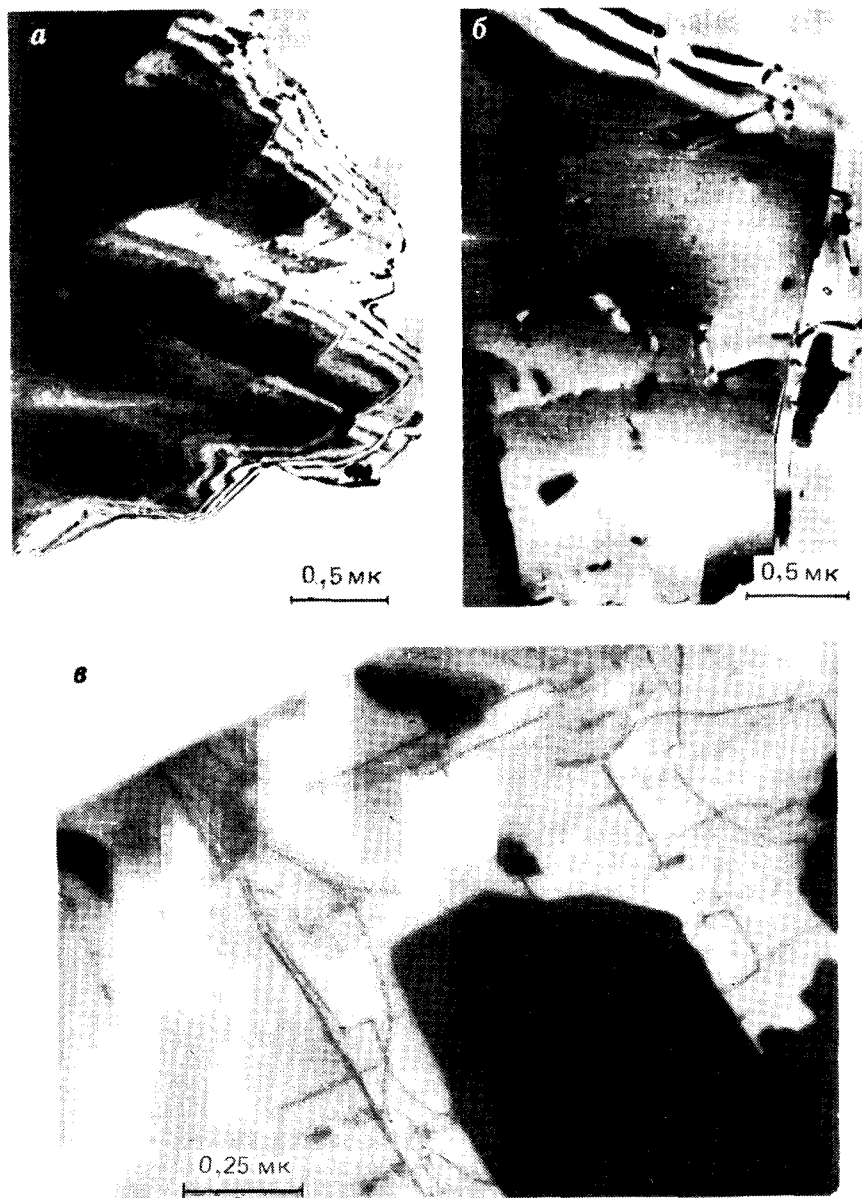


Рис. 160. Дисперсия выделения типа B_2 -центров (а), дислокационные петли в синтетическом алмазе после термообработки в течение 165 мин при 1950°C (б) и дислокации в тех же кристаллах (в)

тельно, если для одномерного случая x — точка разрыва в величине коэффициента теплопроводности (k), то из условия непрерывности теплового потока следует:

$$k[(x-0), t] \frac{\partial T[(x-0), t]}{\partial x} = k[(x+0), t] \frac{\partial T[(x+0), t]}{\partial x}.$$

Для случая, когда тело имеет форму стержня;

$$k_a \frac{\partial T_A}{\partial x} \approx k_d \frac{\partial T_d}{\partial x}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{\partial T_d}{\partial x} \approx \frac{k_A}{k_d} \frac{\partial T_A}{\partial x},$$

где обозначение А и д относятся соответственно к матрице (алмаз) и диску (пора).

Учитывая, что теплопроводность алмаза в 3—4 раза выше, чем у меди при комнатной температуре, можно предположить значительную величину локальных градиентов температуры. Следует, однако, учитывать, что с ростом температуры $\frac{\partial T_d}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial T_A}{\partial x}$ из-за уменьшения k_A и приближения его по величине к k_d . Кроме того, скорость v поступательного движения поры определяется коэффициентом объемной диффузии D_v вакансий и градиентом температуры. Следовательно, при $\bar{v} \ll \frac{dR}{dt}$ пора будет расти и приближаться к дискообразной форме, при $\bar{v} \approx \frac{dR}{dt}$ пора будет вытянута, и при $v \gg \frac{dR}{dt}$ (условия высоких температур, $D_v \approx D_s$) пора будет выходить на поверхность кристалла.

Последний случай отражает условия обработки кристаллов при максимальных температурах, когда вакансии успевают выйти на поверхность алмаза или скоагулировать раньше, чем азот успеет образовать крупные сегрегации (плейтелиты), так как подвижность атомов азота в алмазе без присутствия активных вакансий невелика даже при высоких температурах. Таким образом, для образования в алмазе дефектов преимущественно в виде B_2 -центров необходимо следующее: малая скорость коагуляций вакансий и выхода их на поверхность кристалла, сохранение во времени достаточно большой концентрации активных вакансий, обеспечивающих заметную подвижность атомов азота. Очевидно, такие условия могут реализоваться для кристаллов с определенным набором структурных дефектов в исходном (послеростовом) состоянии при обработке умеренной (не выше 2170 K) температурой в течение интервала времени на несколько порядков большего, чем нами изучавшийся.

Обобщая изложенные результаты, можно заключить, что процесс образования в алмазе агрегированных форм примесного азота (А-центров) за счет растворенного атомарного азота (С-центров) лучше всего описывается в рамках модели распада пересыщенных твердых растворов в соответствии с теорией Хэма и, следовательно, предполагает довольно активное протекание

диффузионных процессов. Такой механизм процесса, промежуточных (существующих только на начальных стадиях) двух- и трехатомных центров свидетельствуют о том, что А-центры не являются парой азотных атомов и тем более ростовыми дефектами, как это предполагается в ряде работ. Низкие скорости реакции перехода С-центров в А-центры связаны скорее всего с тем, что процесс лимитируется диффузией и, следовательно, является весьма чувствительным к реальной структуре кристаллов, в частности, к насыщению вакансиями. Не исключено также, что они наряду с азотом принимают участие в образовании А-центров.

Экспериментальные данные позволяют полагать, что процесс агрегирования примесного азота может развиваться двумя путями: при низких температурах (<2220 К) происходит образование А-центров, двух- и трехатомных центров $H3$, $N3$, что указывает на возможности формирования В2-центров; при более высоких температурах наряду с А-центрами образуются только сложные центры $S2$, $S3$, $H4$ и, возможно, $B1$.

Полученные данные об особенностях реальной структуры природных алмазов свидетельствуют о том, что и в природном кристаллообразовании алмаза имеют место постгенетические термические воздействия, близкие к исследованным в данной работе. Учитывая характер природных процессов, вряд ли можно предполагать меньшие температуры и давления в период роста, чем в послеростовой период. Это приводит к выводу, что нижняя температурная граница природного алмазообразования для большинства алмазов составляет 1770—1870 К.

Монокристаллы, подвергнутые термобарической обработке, с известным соотношением С- и А-центров были использованы для изучения влияния условий отжига на некоторые прочностные параметры алмаза (исследования проведены во ВНИИАЛМАЗе Ю. А. Ключевым и др.).

Для определения таких прочностных параметров, как твердость H и критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} (трещиностойкость), использовалась методика, предложенная в 1965 г. В. Дайером. В соответствии с ней значение K_{Ic} определяется по протяженности радиальных трещин c вокруг отпечатков твердости. Величина K_{Ic} описывается эмпирической зависимостью:

$$K_{Ic} = \frac{0,2H \sqrt{a} \ln 4,5 c/a}{\Phi},$$

где a — половина длины диагонали отпечатков индентора Викерса; Φ определяется соотношением

$$\Phi = 0,6 \ln \frac{3E}{\sigma_T (4 + \nu)} + 0,28 = \frac{H}{\sigma_T},$$

где σ_T — предел текучести; ν — коэффициент Пуассона.

С меньшей точностью выражение для K_{Ic} можно записать так:

$$K_{Ic} = \frac{p}{\beta c^{3/2}},$$

где β — эмпирический коэффициент; p — нагрузка на индентор.

Твердость определялась по формуле

$$H = \frac{p_1 \sin \theta}{2a^2},$$

где θ — угол заточки индентора; a — диагональ отпечатка.

Выбор величины нагрузки p и режимов вдавливания индентора осуществлялся экспериментально. При этом результаты измерений свидетельствуют о том, что для точности измерений a и c величина нагрузки на индентор должна быть максимально большой. Однако при этом возрастает значение a/c , что в свою очередь увеличивает погрешность определения K_{Ic} (примерно до 35—40 %). После проведения методических измерений величина нагрузки на индентор была выбрана $\approx 9H$. При этом точность измерения K_{Ic} составляла не более +20 %.

Измерения размеров отпечатков и радиальных трещин производились посредством окуляр-микрометра с точностью $\pm 0,5$ мкм. Микровдавливанию проводилось на микротвердомере ПМТ-3, переоборудованном для приложения больших нагрузок.

Рентгенографическое исследование показало, что совершенство кристаллического строения монокристаллов синтетического алмаза после термообработки в некоторых случаях существенно нарушается. Это скорее всего связано с нарушением гидростатических условий в камере высокого давления, вследствие чего может происходить пластическая деформация кристаллов. Поэтому для исследования механических свойств были отобраны только алмазы, совершенство кристаллического строения которых претерпело наименьшие изменения. Результаты измерений приведены в табл. 26.

Таблица 26

Результаты измерения твердости и трещиностойкости кристаллов алмаза, подвергнутых термобарической обработке

Условия термообработки	Нагрузка, Н	Твердость, ГПа	Трещиностойкость K_{Ic} , МН м ^{3/2}	Степень преобразования С-дефектов в А-дефекты, %
$P = 8$ ГПа; $T = 2100$ К; $t = 18\ 000$ с	8,7	105	14	51
$P = 8$ ГПа; $T = 2250$ К; $t = 7200$ с	8,7	92	15	50
$P = 8$ ГПа; $T = 2300$ К; $t = 1800$ с	8,7	84	12	10

Как видно из приведенных данных, твердость алмаза после термической обработки существенно не изменяется, однако трещиностойкость K_{Ic} возрастает почти в два раза по сравнению с необработанными синтетическими алмазами (твердость ≈ 90 ГПа и $K_{Ic} = 7$ МН/м^{1.5}). Из таблицы также видно, что при превращении около половины С-дефектов в А-дефекты значения K_{Ic} для этих синтетических алмазов превышают среднее значение трещиностойкости природных алмазов смешанного типа, которое составляет 11 МН/м^{1.5}.

Наряду с этим изучалось влияние термобарической обработки на электрическое сопротивление монокристаллов алмаза. Сопротивление образцов определялось мостом Р4053 или с помощью измерителя малых токов ИН Т-0,5. Установлено, что нелегированные и легированные бором (р-тип проводимости) кристаллы не изменяют своего сопротивления до температуры 2070 К при длительности отжига до 2 ч. В то же время электрическое сопротивление легированных A_s -образцов (n-тип проводимости) с увеличением температуры отжига с 1770 К до 2120 К и при длительности ее воздействия 2 ч увеличивается на два-три порядка (до 10^{11} — 10^{13} Ом·м), но не достигает еще уровня нелегированных ($\sim 10^{16}$ Ом·м). Возможно, отсутствие в природе кристаллов алмаза с электронным типом проводимости и объясняется низкой термической стойкостью соответствующих электрически активных дефектов.

Влияние отжига при температурах 970—1370 К на механические и магнитные свойства кристаллов алмаза*

При изготовлении алмазного инструмента кристаллы синтетического алмаза обычно подвергаются воздействию высоких температур, что обычно приводит к снижению их механических свойств и, как следствие, к снижению работоспособности инструмента. Применение синтетических кристаллов алмаза для армирования буровых коронок, где требования к механическим свойствам алмаза особенно высоки, выделяет задачу исследования прочностных свойств и термостойкости кристаллов в ряд особо важных.

Оценка качества алмазных порошков и зерен согласно ГОСТ 9206—80 проводится в основном по величине разрушающей нагрузки (показатель прочности), которая в общем случае сильно зависит от макро- и микродефектов поверхности и объема кристаллов, а также других морфологических характеристик. В частности, В. А. Калининым в 1972 г. установлено, что при наличии в алмазе дефектов в виде больших включений и микротрещин его разрушающая нагрузка снижается на 28—45 %. Одновременно Н. Ф. Кирова определила, что средняя удельная прочность октаэдрических кристаллов на 15 % выше, чем у переходных форм, и на 25 % выше, чем у кубических.

* Раздел составлен по экспериментальным данным А. Ф. Вязанкина.

Таблица 27

Классификация кристаллов синтетического алмаза по морфологическим признакам

Число полногранных кристаллов, %	Число кристаллов, имеющих форму, %	Число кристаллов с минимальным содержанием включений и других дефектов объема и поверхности, %	Номер группы
Не более 10	От куба до кубооктаэдра 50	— —	1 2
	От кубооктаэдра до октаэдра 50	— —	3 4
	От куба до кубооктаэдра 50	30	5
		30	6
		30	7
		30	8
Не более 30	От кубооктаэдра до октаэдра 50	30	9
		30	10
		30	11
		30	12
	От куба до кубооктаэдра 50	30	13
		30	14
		30	15
		30	16
Более 30	От кубооктаэдра до октаэдра 50	30	17
		30	18
		30	19
		30	20

Примечание. Число черных и непрозрачных кристаллов составляет 30 % во всех случаях.

В результате специального исследования зависимости механической прочности синтетического алмаза от определенного комплекса морфологических характеристик разработана классификация кристаллов по морфологическим признакам (табл. 27) и определены зависимости разрушающей нагрузки кристаллов различных фракций от номера группы по классификации (табл. 28). Из таблиц видно, что с увеличением номера группы (т. е. с улучшением морфологических характеристик) возрастает и показатель прочности кристаллов. Это обстоятельство позволяет использовать данную классификацию для первичной оценки качества алмазных порошков и зерен.

Из результатов работ В. А. Гаргина, Н. Н. Белянкиной и др., проведенных в 1980—1981 гг., в которых изучалось влияние отжига в различных средах (воздух, инертный газ, вакуум) на раз-

Таблица 28

Зависимость разрушающей нагрузки кристаллов различных фракций от номера группы по морфологической классификации

Номер группы	Средняя разрушающая нагрузка (в усл. ед.) для кристаллов размером (в м)			
	200/160·10 ⁻⁶	315/250·10 ⁻⁶	500/400·10 ⁻⁶	630/500·10 ⁻⁶
1	1,0	2,3	3,9	5
5	1,3	2,7	4,2	5,3
10	2,0	3,8	5,2	6,5
15	2,6	4,5	6,0	7,5
20	3,2	5,4	6,8	8,5

рушающую нагрузку синтетического алмаза, следует, что характер зависимости показатель прочности — температура отжига при длительности выдержки до $1,5 \cdot 10^3$ °C мало меняется от состава среды. Это позволило ограничиться проведением в вакууме отжига ($6,6 \cdot 10^{-3}$ Па) длительностью 300 с. Установлено, что воздействие высокой температуры на монокристаллы алмаза может приводить к следующим эффектам: 1) образованию сколов, связанным с наличием внутренних напряжений и включений в кристаллах; 2) плавлению металлических включений и их миграции по объему алмаза с образованием микро- и макротрещин и последующим выходом расплавленного металла на его поверхность; 3) изменению цвета и прозрачности кристаллов. Специальные эксперименты по отжигу при температуре 1220—1370 К образцов, состоящих из кристаллов, однородных по морфологическим признакам, выявили отсутствие закономерной связи между исходной разрушающей нагрузкой и ее применением после отжига. Это в еще большей степени справедливо для реальных партий алмаза, которые представляют собой неоднородную по морфологическим признакам совокупность кристаллов (табл. 29, 30).

Обобщая приведенные результаты, можно сделать вывод о том, что исходная разрушающая нагрузка не может быть использована для объективной характеристики качества кристаллов алмаза, которое должно отражать их работоспособность в соответствующем инструменте. В то же время совершенно ясно, что применение двойного критерия — исходной разрушающей нагрузки (одного из показателей прочности) и относительного ее снижения при нагреве до определенной температуры (один из показателей термостойкости) может существенно повысить объективность оценки качества кристаллов в партии. Что касается режима отжига при определении показателя термостойкости, то этот режим должен соответствовать условиям изготовления инструмента, который армируется алмазами данной партии, или условиям, обеспечивающим минимальную ошибку измерений.

К характеристике термостойкости различных партий алмазного сырья можно подойти и несколько иначе. Ясно, что процессы

Таблица 29

Изменение разрушающей нагрузки для кристаллов после их отжига при $T = 1073$ К длительностью 300 с

Фракция	Исходная разрушающая нагрузка P_0 , Н	Относительное снижение P_0 после отжига, %
630/500	135	23
	78	0,5
	151	1,5
	312	2,5
	133	23
800/630	185	3,4
	86	1,8
	103	3
	169	9
1000/800	204	16

Таблица 30

Изменение разрушающей нагрузки для кристаллов после их отжига при $T = 1220$ К длительностью 300 с

Фракция	Исходная разрушающая нагрузка P_0 , Н	Относительное снижение P_0 после отжига, %
630/500	149	32
	321	20
	105	12
	86	15
	69	24
800/630	146	30
	205	19
	183	12
1000/800	189	68
	364	52

Таблица 31

Изменение разрушающих нагрузок алмазных порошков различных фракций и их массы вследствие отжига и последующего рассева в зависимости от температуры отжига на воздухе в течение $1,8 \cdot 10^3$ с

Фракция	Исходная разрушающая нагрузка P_0 , Н	Эффективная разрушающая нагрузка, 10^6 Н/м ²	Температура отжига T , К	Изменение массы $\Delta m/m$, %	Разрушающая нагрузка после отжига P_1 , Н	Относительное изменение разрушающей нагрузки $P_0 - P_1/P_0$, %
500/400	106	530	1070	8	59	44
500/400	106	530	1170	14	49	54
500/400	106	530	1270	31	25	76
630/500	84	262	1070	13	62	26
630/500	84	262	1170	21	55	35
630/500	84	262	1270	40	23	73
800/630	102	235	1070	7	76	26
800/630	102	235	1170	18	58	43
800/630	102	235	1270	42	31	70
1000/800	123	152	1070	15	85	31
1000/800	123	152	1170	39	42	66
1000/800	123	152	1270	60	24	80

возникновения сколов, миграции включений, образования трещин и раскалывания кристаллов зависят от температуры и длительности отжига. При соответствующих условиях это должно приводить к снижению размеров алмазных зерен и переходу их в более низкие фракции после последующего за отжигом отсева партии. Ясно также, что отсеиваемая масса должна быть тем больше, чем значительнее дефектность кристаллов партии. При этом отжиг проводят на воздухе, поскольку процесс окисления алмаза зави-

Таблица 32

Изменение разрушающей нагрузки и массы пробы фракции 800/630 ($P_0 = 102$ Н) в зависимости от длительности отжига при температуре 1270 К

Длительность отжига, 10^3 с	Разрушающая нагрузка после отжига P_1 , Н	Изменение разрушающей нагрузки $P_0 - P_1/P_0$, %	Изменение массы $\Delta m/m$, %	Разрушающая нагрузка для кристаллов, сохранивших форму P (Н)
0,3	57	44	13	156
0,6	46	55	15	128
1,2	33	68	45	235*
1,8	30	71	42	140*

* Результаты, полученные для выборки из наиболее сохранившихся кристаллов.

сит от состояния поверхности и, таким образом, содействует увеличению кристаллической массы, переходящей в низкие фракции.

Для выявления возможных закономерностей был проведен отжиг на воздухе партий алмазов фракции 500/400, 630/500, 800/630 и 1000/800 при 1070, 1170 и 1270 К в течение $1,8 \cdot 10^3$ с. Длительность отжига была выбрана исходя из того, что масса образующихся осколков и кристаллов со сколами, отсеивающихся в более низкие фракции, чем исходная партия, была бы соизмеримой с исходной массой партии. Результаты измерений представлены в табл. 31. В ней приведены также значения эффективной разрушающей нагрузки исходных проб, под которой понимается величина P_0/S , где S — усредненная площадь поперечного сечения зерна (в круговом приближении этого сечения). Данный показатель позволяет при необходимости сравнивать прочность кристаллов разных фракций.

Что касается режима отжига при определении показателя термостойкости $\Delta m/m$, то этот режим должен отвечать условиям изготовления инструмента, который армируется алмазами данной партии, или условиям, обеспечивающим минимальную ошибку измерения. Определение разрушающей нагрузки и массы проб после отжига при 1270 К (см. табл. 31) показало, что термообработка длительностью 1,2—1,8 с уже не приводит к заметному изменению величин $\Delta m/m$ и разрушающих нагрузок. Поэтому для оценки показателя термостойкости $\Delta m/m$ можно рекомендовать отжиг длительностью $1,5 \cdot 10^3$ с при температуре 1270 К.

В табл. 32 приведены значения разрушающей нагрузки для наиболее термостойких кристаллов, сохранивших форму, гладкую поверхность граней и прозрачность. Видно, что разрушающая нагрузка для таких кристаллов остается сравнительно высокой (230—140 Н), и это вновь свидетельствует о доминирующем влиянии макродефектов в кристаллах на их качество. Полученные данные, кроме того, обнаруживают принципиальную возможность выделения кристаллов с высокими показателями прочности и

Таблица 33

Разрушающая нагрузка кристаллов до и после магнитной сепарации и содержание немагнитной группы в исходных партиях кристаллов

Фракция	Исходная разрушающая нагрузка P_0 , Н	Содержание немагнитной группы m_n/m , %	Разрушающая нагрузка магнитной группы P_m , Н	Разрушающая нагрузка немагнитной группы P_n , Н
630/500	92	28	92	92
630/500	130	34	140	128
630/500	122	44	121	124
630/500	64	10	—	69
500/400	52	135	48	64

термостойкости путем отжига исходной партии алмазов при температуре 1270—1370 К длительностью около $1,2 \cdot 10^3$ с. Выход таких кристаллов невелик (до 5—10 % в зависимости от исходного качества партии), а остальная масса кристаллов со значительной потерей прочности переходит в более низкие фракции, образуя сколы. Экономическая целесообразность такого способа выделения кристаллов повышенного качества требует специального обоснования, в том числе с учетом работоспособности соответствующего алмазного инструмента.

Рассмотрим влияние отжига на магнитные характеристики кристаллов. Как отмечалось выше, известен сравнительно простой способ разделения (или сепарации) кристаллов на группы по содержанию в них металлических ферромагнитных включений. Способ основан на оценке магнитных свойств алмаза, которые зависят от количества металлических включений. Для определения возможности применения магнитной сепарации для выделения кристаллов с повышенной прочностью и термостойкостью была проведена магнитная разбраковка партий кристаллов алмаза фракций 630/500 и 500/400, отличающихся исходной разрушающей нагрузкой.

Магнитная сепарация проводилась на приборе УЭМ-1Т при напряженности магнитного поля между клиновидными полюсами магнита $3,2 \cdot 10^5$ А/м. Кристаллы разделялись на две группы — магнитные (удаляемые полем с предметного столика) и немагнитные (остающиеся на предметном столике). Применение метода магнитного резонанса к немагнитной группе кристаллов не обнаружило в них ферромагнитных включений. Измерялись массы и разрушающие нагрузки кристаллов до сепарации P_0 , магнитных P_m и немагнитных P_n групп. Результаты приведены в табл. 33. Из нее видно, что для первых трех партий кристаллов фракции 630/500 разрушающая нагрузка для немагнитной группы практически не отличается от исходной P_0 . Более того, для партии с $P_0 = 130$ Н, разрушающая нагрузка для кристаллов магнитной группы несколько выше, чем для немагнитных. Следовательно, использо-

ванный режим магнитной сепарации не обеспечивает выделения из партии алмазов группы кристаллов с повышенным показателем прочности.

Для оценки термостойкости магнитных и немагнитных групп кристаллов проводился их отжиг в вакууме при 1270 К в течение 600 с. Установлено, что термообработка магнитных алмазов приводит к образованию мелких сколов, трещин и выходу по ним металлических включений, которые в виде мелких шариков располагаются вдоль линии трещин. На отожженных немагнитных кристаллах эффекты, связанные с выходом металлических включений по трещинам, выражены в меньшей степени, но образуются сколы большего размера. При этом относительное снижение массы $\Delta m/m$ за счет отжига кристаллов, например, фракции 630/500 составило 9 % для магнитных и 14 % для немагнитных.

Полученные результаты объясняются тем, что ферромагнитная часть металлических включений в кристаллах, которая учитывается только при магнитной сепарации, может сильно варьировать относительно их общего количества. Поэтому в магнитную группу попадают алмазы с малым общим количеством включений, содержащих ферромагнитные фазы, что приводит к достаточно высоким средним показателям прочности и термостойкости кристаллов. В свою очередь немагнитная группа содержит осколки, в которых обычно присутствует мало включений, и кристаллы с большим количеством неферромагнитных включений, что сопровождается снижением прочности и термостойкости алмазов этой группы. Ясно, что усреднение указанных дефектов по группам может дать непредсказуемый результат сепарации, который в общем случае зависит также от морфологических характеристик кристаллов исходной партии.

Общей характерной особенностью для подавляющего большинства алмазов, а также образцов сплавов является переход их в антиферромагнитное состояние после отжига в интервале температур 1020—1170 К и при наличии максимумов намагниченности после термообработки при 820—1020 К (рис. 161, а).

Количественное соотношение и обменное взаимодействие ферромагнитных фаз во включениях определяют индивидуальные особенности магнитных свойств каждого монокристалла алмаза в целом. Поэтому около 20 % кристаллов из общего числа исследованных не подчиняются вышеописанным закономерностям. В частности, одни кристаллы (около 3—5 %) сохраняют магнитный момент после ступенчатого отжига до 1220 К, а в других (≈ 15 —17 %) не выявляется характерный максимум намагниченности после термообработки при 890 К.

Некоторые из установленных нами экспериментальных фактов не укладываются в рамки сложившихся представлений. Например, у большей части кристаллов синтетического алмаза ферромагнетизм не восстанавливается даже после нескольких циклов нагрева выше температуры 1170 К. Очевидно, если бы происходил распад ферромагнитных соединений, в которых присутствует фер-

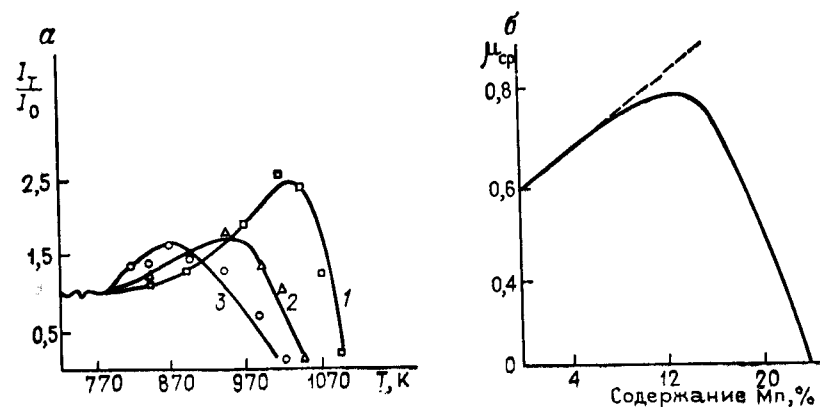


Рис. 161. Кривые намагниченности синтетических алмазов и сплавов (а) и значения среднего магнитного момента для неупорядоченных сплавов Ni—Mn (б) (расчетные величины отвечают сплошной кривой).

1 — нелегированные алмазы; 2 — алмазы, легированные бором; 3 — сплав Ni—Mn, легированный бором.

I_0 и I — соответственно намагниченность до и после термообработки

ромагнитный элемент Ni, то в любом случае должно было бы наблюдаться восстановление магнитных свойств кристаллов независимо от тех изменений, которые претерпевает ферромагнитное соединение до распада.

Отсутствие какой-либо зависимости магнитных свойств от температуры отжига для небольшой группы алмазов не может быть объяснено с точки зрения фазовых превращений во включениях. Это указывает на более сложный характер физико-химических процессов, протекающих во включениях при нагреве, и объясняется особенностями сплавов. Для упорядочивающихся сплавов, к которым относятся и Ni—Mn соединения, средний магнитный момент на атом сплава с любым состоянием упорядочения можно вычислить по формуле

$$\bar{\mu}_{\text{ср}}(P_{bb}) = [1 - n_b - z^2 n_b P_{bb} P_{ba} \lambda_a(P_{bb}) \lambda_b(P_{bb})] \mu_a + [n_b - z n_b P_{bb} \lambda_b(P_{bb})] \mu_b,$$

где P_{bb} , P_{ba} — вероятности окружения атомов сорта b атомами сорта b и a соответственно; n_b — концентрация атомов сорта b ; z — координационное число; $\lambda_a(P_{bb})$, $\lambda_b(P_{bb})$ — коэффициенты, зависящие от состояния сплава и характеризующие степень неколлинеарности антипараллельных моментов в парах ($a-b$) и ($b-b$), соответственно; μ_a и μ_b — магнитные моменты атомов сорта a и b соответственно в магнетоках Бора μ_B ; a и b — Ni и Mn компоненты соответственно.

На рис. 161, б сплошной кривой изображена зависимость среднего магнитного момента на атом неупорядоченного Ni—Mn сплава, вычисленного по формуле для $\mu_a = 0,6 \mu_B$; $\mu_b = 3,2 \mu_B$.

Пунктирная прямая соответствует правилу простого смещения, не учитывающему влияние пар ($b-b$), т. е. антиферромагнитно взаимодействующих атомов Mn.

Таким образом, на основе положений, развитых в феноменологической теории магнетизма, можно удовлетворительно объяснить экспериментальные результаты по исследованию влияния отжига на магнитные свойства синтетических алмазов, полученных в системе Ni—Mn—графит.

Закалкой алмазов от температуры синтеза во включениях фиксируется не только фазовый состав кристаллизационной среды, но и локальное распределение компонентов в них. По данным рентгенографического анализа, включения в синтетических алмазах представляют из себя поликристаллические образования, сопряженные с решеткой матрицы. Это вызывает значительные неоднородности в распределении внутренних напряжений по объему включения. Последнее обстоятельство играет важную роль в формировании магнитных свойств включений, так как нарушения однородности напряжения создают высокий потенциальный барьер для смещения границ доменов при намагничивании материала.

Термообработка при достаточно высокой температуре способствует релаксации напряжений во включениях, и, таким образом, позволяет направленно изменять магнитные свойства синтетических алмазов.

Рентгенографические исследования нескольких образцов алмаза, отожженных в интервале температур 870—1070 К, показывают, что при отжиге активизируются процессы упорядочения сплавов во включениях с образованием твердого раствора Ni и Mn. Поскольку процесс упорядочения зависит как от температуры, так и от продолжительности отжига, можно заключить, что увеличение намагниченности после отжига при 990 К обусловлено начальной стадией процесса формирования упорядоченного соединения, и при этом средний магнитный момент на атом сплава возрастает по правилу простого смещения (см. пунктирную линию на рис. 161, б). По мере выравнивания распределения во включении усиливается влияние антиферромагнитной компоненты обменного взаимодействия между атомами Mn и магнитный момент сплава уменьшается (см. сплошную кривую линию на рис. 161, б). Выравниванию распределения марганца во включениях способствует сравнительно высокий коэффициент диффузии атомов Mn в Ni—Mn сплавах. Для бипарных сплавов системы Ni—Mn известно, что в интервале температур 1070—1270 К коэффициент диффузии Mn в 2—3 раза выше, чем Ni, а коэффициент взаимодиффузии экспоненциально возрастает с увеличением атомного содержания Mn в соединении до 35 %. Следовательно, экспериментально установленные особенности изменения магнитных свойств синтетических алмазов, содержащих включения Ni—Mn-соединений, определяются диффузионными процессами в этих сплавах и зависят как от концентрации атомов Mn в сплаве, так и от степени неоднородности исходного состава по объему соединения.

Это определяет существенную зависимость магнитных свойств синтетических алмазов и проб сплавов шихты от температурной предыстории исследуемых образцов. Действительно, магнитные моменты сплавов Ni—Mn и Ni—Mn—C, полученных путем плавного снижения температуры, на два порядка меньше по сравнению с магнитными моментами сплавов, полученных при прочих равных условиях, но в закалочном режиме охлаждения.

Смещение максимумов намагниченности образцов сплавов относительно максимумов намагниченности алмазов (см. рис. 161), вероятно, объясняется влиянием алмазной матрицы, окружающей включение, и объемного фактора.

Таким образом, совокупность магнитных свойств Ni—Mn-сплавов с учетом условий синтеза и температурной предыстории синтетических алмазов, полученных в системе Ni—Mn—графит, позволяет удовлетворительно объяснить ряд особенностей в изменении их намагниченности при термообработке. Отсутствие максимума намагниченности после отжига при 970 К у ряда кристаллов алмаза свидетельствует об однородности (по объему) входящих во включения различных Ni—Mn-сплавов. Сохранение магнитного момента у части образцов после высокотемпературного отжига указывает на недостаток Mn во включениях.

Вероятно, влияние ТМО сказывается в том, что анизотропные по форме домены магнитной фазы, присутствующие в ферромагнитном включении, во внешнем однородном магнитном поле выстраиваются по направлению поля. Охлаждением образца в магнитном поле до комнатной температуры эта упорядоченная ориентация «замораживается», и в веществе создается одноосная магнитная анизотропия. В упорядочивающихся сплавах типа Ni—Mn образование одноосной магнитной анизотропии обусловлено направленным упорядочением атомов в соединении.

Следует отметить, что помимо термомагнитной обработки для оценки количества ферромагнитных включений в кристаллах алмаза возможно использование метода ЭПР. Учитывая сравнительно нетрудоемкость проведения таких измерений и их информативность, изучались возможности применения данного метода не только для определения содержания примесей, но и для оценки механических свойств кристаллов синтетического алмаза. Основной задачей было нахождение параметров, позволяющих характеризовать кристаллы по содержанию в них включений, поскольку именно они являются одним из основных дефектов, определяющих прочность кристаллов.

Ферромагнитный резонанс на кристаллах алмаза при использовании ЭПР-спектрометра дает широкие полосы, причем форма спектров сложна, что не позволяет проводить количественные оценки. При ЭПР-измерениях было замечено, что с увеличением дефектности кристаллов (в частности, с увеличением содержания включений) наблюдаются уширение линий парамагнитного азота. Так, для немагнитных кристаллов, отсепарированных на сепараторе УЭМ-1Т, полуширина линий ЭПР дисперсного азота состав-

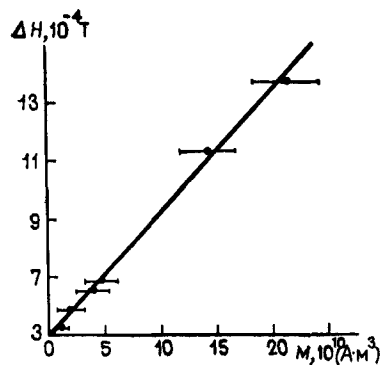


Рис. 162. Уширения линии ЭПР дисперсного азота кристаллов синтетического алмаза в зависимости от их магнитного момента

Для уточнения этой связи кристаллы алмаза фракции 630/500 были разделены по величине магнитного момента. Величина магнитного момента определялась по величине тока, проходящего через обмотку электромагнита, при котором происходит отрыв кристалла от полюса магнита. Наблюдались изменения уширения линии N_d ЭПР в зависимости от магнитного момента кристаллов, т. е. между этими величинами имеют место корреляции. Сама по себе указанная зависимость еще не дает возможности для определения содержания ферромагнитных включений, так как их магнитный момент определяется суммарной массой и величиной намагниченности, а также формой.

Но такая зависимость указывает на принципиальную возможность корреляционных связей между прочностными свойствами и уширением линии N_d . Поскольку состав включений, их свойства (в том числе и магнитные), кинетика захвата в процессе роста и распределение по кристаллу определяются условиями роста, такие взаимозависимости будут заведомо различными для алмазов, росших в неодинаковых условиях, и, следовательно, закономерностей общего характера в данном случае получить нельзя. Однако должна наблюдаться корреляция между уширением линии N_d ЭПР и показателями качества кристаллов, получаемых в определенном процессе синтеза после проведения их обработок с целью повышения однородности распределения по качеству (рис. 162).

Для проверки вышеприведенных соображений использовалась партия кристаллов фракции 500/400 с разрушающей нагрузкой 72 Н. Из партии были выделены пробы кристаллов с разрушающей нагрузкой 106, 250 и 340 Н и сняты спектры ЭПР. Полуширины линий ЭПР дисперсного азота для этих проб составили соответственно $(15, 12 \text{ и } 10) \cdot 10^{-4} \text{ Т}$, т. е. действительно с уменьше-

ляет $(9-10) \cdot 10^{-4} \text{ Т}$, тогда как для магнитных $(25-30) \cdot 10^{-4} \text{ Т}$. Исходя из этого, была сделана попытка найти связь между уширением линии ЭПР дисперсного азота N_d и интенсивностью полос ферромагнитного резонанса. Оказалось, что наблюдается явная тенденция к возрастанию уширения линии парамагнитного азота с увеличением интенсивности ферромагнитного резонанса (т. е. с возрастанием концентрации ферромагнитных включений). Сравнительно большой разброс экспериментальных данных объясняется тем, что измерения проводились на пробах кристаллов широкого диапазона фракций и полученных в различных физико-химических условиях.

нием разрушающей нагрузки уширение линии парамагнитного азота ЭПР возрастает. В кристаллах с полушириной линии $1 \cdot 10^{-3} \text{ Т}$ содержание включений мало (делать заключение о полном их отсутствии оснований нет); основными факторами, определяющими прочность кристаллов, являются другие свойства (габитус и ориентация кристаллов при разрушении, содержание мелко-дисперсных включений и примеси азота и пр.).

Из полученных результатов следует, что величина полуширины линии ЭПР дисперсного азота может быть в принципе использована как спектроскопический критерий при оценке качества кристаллов алмаза, однако практическое использование данного критерия, безусловно, требует дополнительных данных.

Глава 20

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

За последние годы в нашей стране и за рубежом расширяются работы по созданию монокристаллов алмаза, родственных ему материалов (алмазоподобных углеродных пленок, поликристаллов и композитов) и изучению свойств этих материалов с целью использования в нетрадиционных для алмаза областях техники. К настоящему же времени по сути дела такие практически важные свойства алмаза, как стойкость к агрессивным средам, теплопроводность, а также возможность изготовления на его основе широкозонного полупроводникового материала, еще не нашли применения в технике.

Теплопроводность и диэлектрические свойства алмаза

Наряду с широко известными уникальными абразивными характеристиками, алмаз обладает и замечательной теплопроводностью, причем не столько по абсолютной величине, сколько по ее температурной зависимости. Достаточно сказать, что теплопроводность монокристалла алмаза при комнатной температуре в пять раз выше, чем у меди. Это позволяет рассматривать алмаз как наиболее перспективный материал для изготовления теплоотводящих элементов малогабаритных полупроводниковых приборов. Поэтому были проведены исследования по влиянию температуры на теплопроводность монокристаллов алмаза. Для измерения отбирались кристаллы кубооктаэдрической формы с размером ребра кубических граней около $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, практически не содержащие макровключений металла-растворителя (образцы 7, 8 в табл. 34), а также удлиненные кристаллы кубического габитуса с размерами смежных ребер около $(0,4 \text{ и } 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ м}$, содержащие отдельные металлические включения пластинчатой формы (образцы 5 и 6 см, табл. 34). Интервал измерения температуры составлял от 290 до 630 К, т. е. включал в себя реальный диапазон рабочих температур полупроводниковых приборов. Погрешность измерения теплопроводности 12—15 %.

Таблица 34

Теплопроводность монокристаллов синтетического алмаза при различных температурах

Номер образца	Содержание парамагнитного азота, 10^{24} м ³	Температура измерения, Т, К	Теплопроводность, Вт (м·к)	Номер образца	Содержание парамагнитного азота, 10^{24} м ³	Температура измерения, Т, К	Теплопроводность, Вт (м·к)
5		301	437	7	3	308	837
		361	420			381	790
		444	424			536	576
6	3,5	310	476	8	3,5	320	970
		477	426			434	616
		638	422			631	535

Примечание. Измерения теплопроводности проводились в Институте сверхтвердых материалов АН УССР по методике Т. Д. Осининской и Б. А. Цендровского.

Из табл. 34 видно, что величина теплопроводности наибольшая у образцов с минимальным количеством включений. Более сильную температурную зависимость теплопроводности для образцов 7 и 8 по сравнению с образцами 5 и 6, по-видимому, можно объяснить различной их морфологией и, в частности, ориентацией металлических включений. Прямой корреляции между содержанием парамагнитного азота в кристаллах (в изученном диапазоне его концентрации) и их теплопроводностью не обнаружено. Можно заключить, что в алмазах более существенное влияние на теплопроводность, чем парамагнитный азот при его содержании до $5 \cdot 10^{24}$ м⁻³, оказывают комплексная форма этой примеси, а также включения и структурные примеси металлов, например, никеля. Поэтому при отборе кристаллов алмаза, обладающих высокой теплопроводностью, требуется предварительная оценка их дефектности. Очевидно, что задача определения качества кристаллов алмаза является актуальной и при применении алмаза в других областях техники и электроники.

К сожалению, экспрессный способ магнитного контроля дефектности алмазов пондермоторным методом не всегда пригоден для классификации синтетических алмазов по качеству, так как экспериментально установлено, что часть макровключений в объеме кристаллов не проявляет ферромагнитных свойств. Поэтому с точки зрения контроля общей дефектности алмазов наиболее универсальным представляется метод измерения диэлектрических параметров кристаллов в СВЧ диапазоне — метод малых возмущений. Причем применение резонаторов с типом волны E_{010} наиболее целесообразно при изучении объектов, содержащих ферромагнитные включения, так как при этом упрощается математический аппарат для обработки экспериментальных данных и повышается точность измерений.

Однако резонансные методы обладают некоторыми методическими недостатками и ограничениями, которые сужают область

их применения при исследовании диэлектрических свойств порошковых материалов и монокристаллических тел произвольной формы.

Для устранения одного из таких недостатков, а именно требования полной засыпки измерительной кюветы резонатора порошковым материалом в количестве не более $(4-6) \cdot 10^{-4}$ кг алмаза, был разработан метод определения диэлектрических параметров небольших (до $2 \cdot 10^{-5}$ кг алмаза) навесок исследуемых порошков.

Основу метода составляют экспериментально полученные зависимости диэлектрической проницаемости смеси $\epsilon_{\text{изм}}$ воздух — твердая фаза от объема смеси V_0 и изменение объемного содержания k вещества в навеске от числа частиц в ней k :

$$V_0 = m e^{n \epsilon_{\text{изм}}} + c;$$

$$k + k_0 e^{-\frac{\alpha}{N-1}} + \frac{1}{N} k_{\text{max}},$$

где m , n , c — коэффициенты, определяемые опытным путем; k_0 и k_{max} — соответственно коэффициент заполнения при полной загрузке измерительной кюветы по высоте резонатора и его максимальное значение $k_{\text{max}} = 1$; α — размерный коэффициент; N — число частиц твердой фазы в навеске.

Расчет диэлектрической проницаемости порошковых материалов определенной зернистости осуществлялся по формуле Винера. Контрольные измерения диэлектрических параметров единичных кристаллов и порошков алмаза, кварца и фторопласта, проведенные при комнатной температуре на частоте 3360 МГц в полом цилиндрическом резонаторе с типом E_{010} показали удовлетворительное согласие полученных данных и приведенных в литературе.

Для объяснения экспериментально полученных результатов по изучению зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ от условий выращивания и термообработки синтетических алмазов привлекались известные положения, развитые в релаксационной теории поляризуемости гетерогенных систем.

1. Диэлектрическая проницаемость неоднородной среды, к которой следует отнести и большинство кристаллов синтетического алмаза, определяется количеством инородных частиц в объеме кристаллов, но зависит и от абсолютного значения вещества включений.

2. Изменения $\text{tg } \delta$ подчиняются закономерности: значение тангенса угла потерь агрегата всегда лежит между наибольшим и наименьшим значениями углов потерь, составляющих агрегат компонентов.

Кроме того, следует учесть, что при измерениях в СВЧ диапазоне диэлектрические параметры материалов определяются быстро протекающими электрическими процессами в них, зависящими в основном от структуры и состава вещества. Поэтому в бездефектных кристаллах алмаза с совершенной структурой диэлек-

трическая проницаемость и потери обусловлены только электронной составляющей поляризации и явлениями последействия, так как алмаз — типично ковалентный кристалл.

Присутствие в объеме кристаллов металлических, изолированных от внешней по отношению к алмазу среды включений искажает внутрикристаллическое поле, возбуждаемое в алмазе внешним электромагнитным полем резонатора. Причем величина и степень искаженности поля в локальных участках алмазной матрицы, прилегающих к дефектам, обусловлены и эффектами поляризации, связанными со скоплением заряда на границах включений и других структурных неоднородностях. Поэтому в переменном электрическом поле во включениях происходят процессы перераспределения этих зарядов, вызывающие появление дипольных моментов у электропроводящих частиц и их осияции, совпадающие с частотой приложенного к алмазу внешнего электрического поля. Величина дипольного момента частицы определяется не только размерами и формой, но и электрофизическими свойствами вещества частицы, в частности, электропроводностью. Поэтому такого типа включения на алмазах в первом приближении можно рассматривать как квазиупругие диполи, релаксационные процессы, в которых (отражая степень совершенства структуры частиц) изменяют однородность внутрикристаллического поля в алмазах.

Следовательно, индивидуальные особенности диэлектрических параметров отдельных кристаллов синтетического алмаза определяются количественным содержанием дефектов в объеме кристаллов, их природой, структурой, размерами, формой и отражают локальные условия алмазообразования. Очевидно, этим объясняется зависимость диэлектрических свойств алмазов от условий выращивания. Как правило, все исследованные кристаллы алмаза были получены в закалочном режиме охлаждения ($\sim 33^\circ\text{C}$ в 1 с) от температуры синтеза. Следовательно, можно полагать, что состав включений и неоднородное распределение компонентов среды кристаллизации в них зафиксированы при закалке.

На рис. 163 представлены результаты исследования зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ от условий выращивания. Параметры синтеза: температуру T , давление p и продолжительность циклов выращивания t — контролировали методами, описанными в гл. 15. Из анализа кривых (см. рис. 163) следует, что диэлектрическая проницаемость алмазов в большей степени зависит от температуры синтеза и в меньшей от p и t . На $\text{tg } \delta$ существенное влияние оказывает давление и сравнительно слабое — продолжительность процесса синтеза.

Увеличение ϵ с повышением температуры синтеза может быть обусловлено увеличением количества или размеров включений в алмазах и возрастанием дипольного момента электропроводящих частиц в них.

Экспериментальные результаты убедительно указывают на второй вариант, так как увеличение количества и размеров электропроводящих частиц в изолирующей среде должно сопровож-

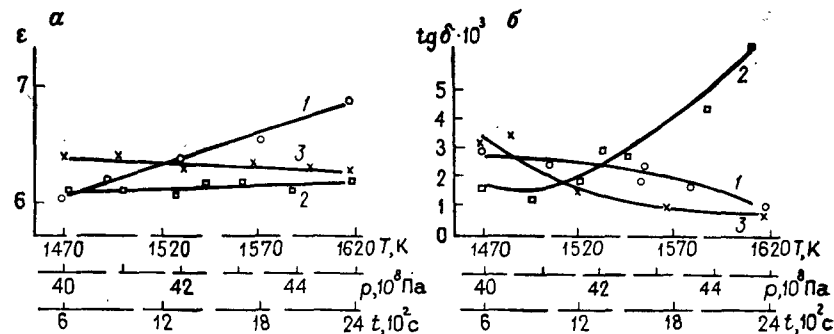


Рис. 163. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла потерь (б) синтетических алмазов от температуры (1), давления (2) и продолжительности циклов выращивания (3)

даться увеличением потерь неоднородной системы, но на опыте этого не наблюдается. Поэтому приращение ϵ с повышением T синтеза, очевидно, обусловлено изменением электрофизических параметров включений, определяющих электрический момент квазиупругих диполей.

Такое изменение электрофизических свойств включений в алмазах с ростом T , возможно, связано с активизацией диффузионных процессов в объеме включений и перераспределением компонентов в них.

С увеличением давления в реакционном объеме, как отмечалось в гл. 17, интенсивность кристаллизации возрастает, и следовательно, повышается общая дефектность кристаллов, поскольку интенсивность захвата включений растущим алмазом и скорость его роста взаимосвязаны. Поэтому наблюдается увеличение $\text{tg } \delta$ с ростом p , а ϵ , как видно из рис. 163, практически не изменяется. Такая зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ от p позволила полагать, что наряду с увеличением удельной объемной дефектности кристаллов алмаза с повышением давления в зоне кристаллизации возрастает объемная неоднородность включений, вследствие чего в переменном электрическом поле постоянной частоты их дипольные моменты уменьшаются.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных по изучению зависимости диэлектрических свойств синтетического алмаза от условий его выращивания подтверждает правомерность вывода о том, что для получения высококачественных монокристаллов требуется устойчивое поддержание p - T -параметров синтеза в течение всего цикла выращивания.

С точки зрения практических применений синтетического алмаза особый интерес представляет изучение диэлектрических свойств кристаллов в зависимости от условий термообработки, так как позволяет выявить границы термической устойчивости механических и электрофизических свойств алмаза.

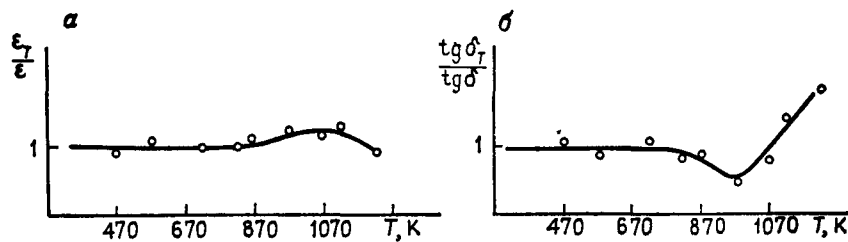


Рис. 164. Относительное изменение диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла потерь (б) порошков синтетического алмаза зернистостью 630/500 мкм от температуры отжига в вакууме $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па:

ϵ и ϵ_T — диэлектрическая проницаемость до и после отжига; $\text{tg } \delta$ и $\text{tg } \delta_T$ — тангенс угла потерь алмазов до и после отжига

В послеростовой период изменения диэлектрических параметров синтетических алмазов при термообработке, очевидно, обусловлены в основном изменением электрофизических свойств включений и термостойкостью самих кристаллов алмаза.

Экспериментально установлено, что ступенчатый высокотемпературный отжиг (до 1220 К с выдержкой 300 с) специально отобранных высококачественных диэлектрических кристаллов синтетического и природного алмаза практически не влияет на их диэлектрические характеристики. Для большинства же алмазов, синтезированных в системе металл — графит, наблюдается широкий максимум для ϵ и минимум для $\text{tg } \delta$ при отжиге в интервале температур 820—1220 К (рис. 164). «Размытость» экстремумов в зависимостях ϵ и $\text{tg } \delta$ от температуры отжига обусловлена тем, что процесс гомогенизации состава включений при отжиге в больших партиях порошков алмаза охватывает широкий температурный интервал из-за индивидуальных особенностей формы, размеров и фазового состава включений в отдельных кристаллах. Следует отметить, что именно в этом температурном интервале отжига синтетических алмазов наблюдаются изменения магнитных свойств кристаллов (см. гл. 9).

Электрофизические свойства полупроводникового алмаза

Алмаз представляет собой широкозонный (ширина запрещенной зоны для неперпендикулярных переходов 5,5 эВ) полупроводник, у которого атомы примеси могут образовывать энергетические уровни в запрещенной зоне вблизи валентной (акцепторные примеси), или вблизи зоны проводимости (донорные примеси). В природе не обнаружены кристаллы алмаза с электронным типом проводимости, а ответственной за проводимость p -типа таких кристаллов является примесь бора.

Накопленные результаты исследований процесса кристаллизации и электронных свойств алмаза позволяют отнести полупро-

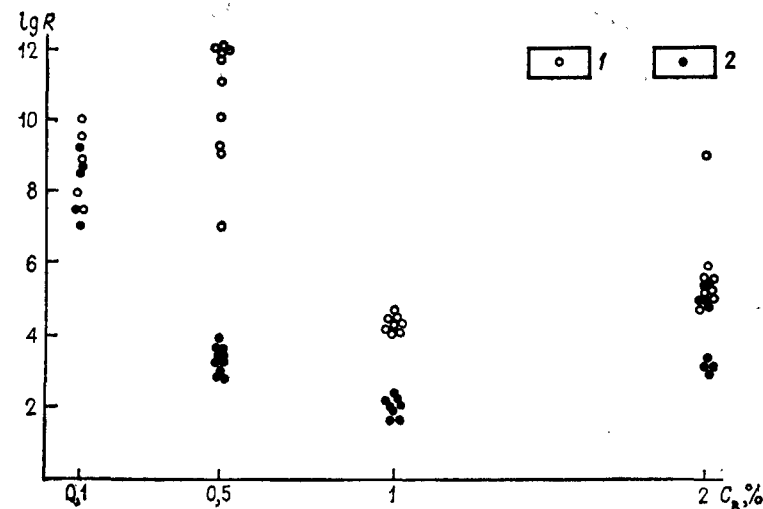


Рис. 165. Зависимость величины сопротивления пирамид нарастания куба (1) и октаэдра (2) от содержания бора в шихте

водниковый алмаз к одному из самых перспективных материалов для электронной техники.

Рассмотрим основные из этих результатов. На основе данных по изучению процессов кристаллизации алмаза в присутствии различных примесей были получены образцы легированных монокристаллов. Размеры кристаллов, состояние поверхности и совершенство внутреннего строения обеспечивают возможность изучения комплекса их электрофизических свойств в связи с условиями роста, оценить перспективу использования алмаза в электронной технике.

Установлено, что технологические добавки к растворителю таких элементов, как In, Ga, Sn, Cu и Ti (массовое содержание которых составляет 0,5—5 %), не влияют на электросопротивление образующихся монокристаллов алмаза, которое в этом случае имеет порядок не менее 10^{14} Ом·м. Наиболее существенное влияние на электрофизические характеристики алмаза оказывает примесь бора. Кристаллы, легированные бором, обладают p -типом проводимости, и их сопротивление в зависимости от условий роста может изменяться в широких пределах. При изучении морфологии было установлено, что бор в отличие от азота интенсивнее захватывается пирамидами роста граней октаэдра, чем куба. Поэтому интерес представляет выяснение степени анизотропии сопротивления кристаллов, легированных бором. На рис. 165 показано, что наибольшей анизотропией (разница в электросопротивлении пирамид роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ достигает 5—6 порядков) обладают образцы, полученные в среде с массовым содержанием бора 0,5 %. Сближение значений сопротивления для различных

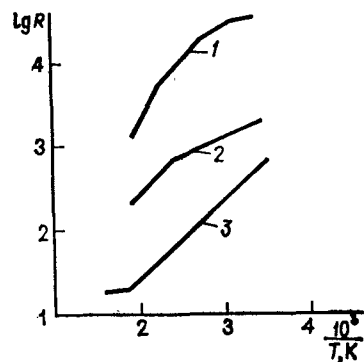


Рис. 166. Графики температурной зависимости сопротивления кристаллов, легированных бором: Массовое содержание примесей в шихте, %: 1 — In 3 + B 0,5; 2 — B 0,5; 3 — Ti 2 + In 3 + B 0,5

а на отдельных образцах наблюдается даже его рост. Это связано, по-видимому, с насыщением алмаза примесью бора и повышенной интенсивностью образования электрических нейтральных В—N-комплексов в таких кристаллах, поскольку содержание парамагнитного азота в них уменьшается, хотя скорость роста кристаллов сравнительно велика, что должно способствовать захвату азота алмазом. Таким образом, степень анизотропии сопротивления легированных бором кристаллов может быть обусловлена как преимущественным его захватом гранями октаэдра, так и повышенной концентрацией компенсирующей примеси азота в пирамидах роста граней куба.

При введении в исходную среду, кроме бора, добавок индия образуются кристаллы, сопротивление которых на один-два порядка выше по сравнению с образцами, росшими только из борсодержащей шихты (рис. 166). Поскольку скорость роста кристаллов в среде с массовым содержанием In до 3 %, примерно вдвое меньше, чем без этой добавки, увеличение сопротивления образцов можно объяснить прямо пропорциональной зависимостью коэффициента захвата примеси бора алмазом от скорости роста.

Следовательно, кинетика и механизм процессов захвата примесей бора и азота во многом сходны. Это находит подтверждение в снижении до 2—3 порядков степени анизотропии сопротивления кристаллов, росших в среде с массовым содержанием B 3—0,5 %, а также в самом факте образования В—N-комплексов в алмазе.

Введение (кроме бора и индия) титана в исходную шихту в количествах, обеспечивающих отсутствие линий азота в спектрах ЭПР кристаллов, приводит к снижению сопротивления образцов не менее чем на два порядка (см. рис. 166). Очевидно, что в этом случае повышение электропроводности алмаза обуслов-

кристаллографических направлений в образцах при повышенном содержании бора в растворителе можно объяснить достижением близких к предельным концентрациям бора в алмазе, а при малом неравномерным распределением бора в объеме металлического расплава при росте кристаллов, что качественно подтверждается значительным разбросом значения сопротивления от образца к образцу. С повышением массового содержания бора в среде кристаллизации от 0,1 до 1 % сопротивление алмаза закономерно снижается. Дальнейшее увеличение количества бора до 2,0 % масс. слабо влияет на падение сопротивления,

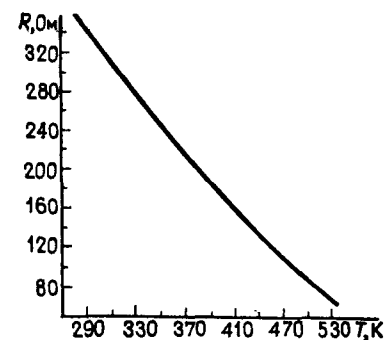


Рис. 167. График температурной зависимости сопротивления кристалла, легированного бором



Рис. 168. Графики температурных зависимостей сопротивления образцов, легированных мышьяком в присутствии в шихте Ti и In: Массовое содержание As, %: 1 — 0,01; 2 — 0,14; 3 — 1,0

лено отсутствием или слабо выраженной компенсацией акцепторной примеси бора атомами азота. Важно отметить, что легированные бором кристаллы, полученные в Ti и In-содержащей среде, отличаются наименьшим из всех исследованных образцов разбросом величины сопротивления и минимальной (в пределах одного порядка) разницей этой величины для пирамид $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. По-видимому, анизотропия сопротивления алмаза в этом случае связана только с избирательной адсорбцией бора различными гранями, так как рост его происходил в условиях, практически исключавших захват примеси азота.

Особенностью температурной зависимости сопротивления монокристаллов алмаза, легированных бором, является то, что для большинства изученных образцов наблюдается плавное и непрерывное изменение сопротивления с температурой в достаточно широком ее интервале при отсутствии явлений гистерезиса. Причем наилучшую повторяемость результатов (разброс не превышает 3 %) имеют кристаллы с сопротивлением до 10^5 Ом·м (рис. 167). Оценка энергий активации уровней, обеспечивающей электропроводность алмаза, по зависимости $\lg R = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (см.

рис. 166) показала, что при повышенных температурах их значения составляют от 0,16 до 0,35 эВ, а в низкотемпературной области — 0,015—0,08 эВ.

С увеличением количества бора в исходной шихте значение энергии активации для высокотемпературной области уменьшается. Снижение эффекта компенсации при введении в шихту с бором титана также приводит к уменьшению величины энергии активации, как уже отмечалось, к повышению проводимости образцов. Другая особенность температурной зависимости сопротивления легированных бором кристаллов заключается в резком из-

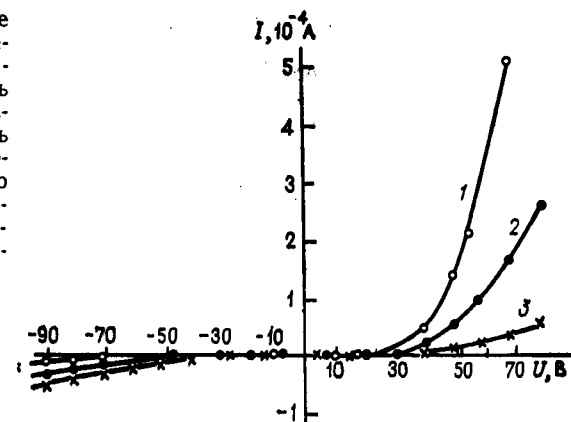
ломе кривой при переходе из области высоких температур к низким, когда сопротивление изменяется на несколько порядков. Это явление можно рассматривать как экспериментальное доказательство примесной (прыжковой) проводимости, наблюдающейся обычно в сильно легированных и компенсированных полупроводниках. Характер изменения сопротивления с температурой в нашем случае, видимо, свидетельствует о нескольких механизмах, участвующих в создании проводимости. Например, проводимость с изменением степени компенсации акцепторов может наблюдаться при взаимодействии нейтральных и ионизированных акцепторных центров (туннельный эффект).

При изучении кристаллов алмаза, полученных из шихты, содержащей As, установлено, что влияние этой примеси на полупроводниковые свойства образцов устойчиво проявляется только при одновременном присутствии в шихте Ti и технологических добавок, обеспечивающих скорость роста кристаллов не более $1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с. Очевидно, такие условия, при которых формируются практически безазотные кристаллы (см. гл. 18), и способствуют образованию в них электрически активных дефектов с участием атомов мышьяка. Легированный мышьяком в процессе роста алмаз обладает *n*-типом проводимости и удельным сопротивлением при 300 К от 10^7 до 10^9 Ом·м. На образцах с большим сопротивлением определить тип проводимости известными способами не удается. На рис. 168 наблюдаются отчетливая корреляция между сопротивлением кристаллов и содержанием легирующей примеси в шихте, а также слабая анизотропия проводимости пирамид роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. На температурных зависимостях сопротивления кристаллов *n*-типа проводимости имеются пологие участки, соответствующие энергии активации 0,008—0,03 эВ в низкотемпературной области и 0,25—0,58 эВ в высокотемпературной, что также можно объяснить наличием примесной зоны.

На отдельных образцах, легированных As, наблюдаются электрому на кривых $\lg R = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в интервале температур 100—200 К. Такие эффекты обычно связывают с рассеянием свободных носителей заряда при температурах, отвечающих переходу от примесной проводимости к собственной. Однако переход в алмазе от проводимости через мелкие уровни к проводимости через глубокие, когда энергия активации увеличивается на 2—3 порядка, формально повторяет модель перехода от примесной к собственной проводимости в полупроводнике. Рассеяние свободных носителей заряда, обеспечивающее сильную зависимость их подвижности от температуры, происходит в данном случае, по-видимому, на ионизированных примесях и других дефектах, концентрация которых в изучавшихся образцах значительна.

Кристаллы с электронной проводимостью имеют существенно большее сопротивление по сравнению с образцами *p*-типа, легированными бором, при одинаковом содержании соответствующих примесей в шихте. Так как сильного различия в глубине залегания

Рис. 169. Вольт-амперные характеристики *p-n*-переходов, полученных наращиванием *p*-слоя на часть поверхности затравки *n*-типа (1), *n*-слоя на часть поверхности затравки *p*-типа (2) и *n*-слоя на всю поверхность затравки *p*-типа с последующей механической раскороткой перехода (3)



донорных и акцепторных уровней не наблюдается, то разница в сопротивлении, по-видимому, обусловлена ограниченной возможностью вхождения донорной примеси As в решетку алмаза. Учет основных факторов взаимозаместимости (электроотрицательности и эффективного атомного радиуса) позволяет заключить, что для В и N в отличие от As выполняются условия для изоморфного замещения атомов углерода в решетке алмаза.

Действительный анализ особенностей примесного состава, электрофизических и оптических характеристик легированных As монокристаллов алмаза [25] позволили предположить, что атом As располагается в междоузлии в дивакаисии ($vAsv$). При этом реализуется структурно-примесный дефект, образующий многозарядный донорный центр. Как уже отмечалось в гл. 6, электрически активный центр, связанный с As, проявляет термическую стойкость до 1770 К. Этот факт хорошо согласуется с рассматриваемой моделью центра. Действительно, температура отжига одиночных вакансий в алмазе соответствует температуре, при которой становится заметной агрегация парамагнитного азота, осуществляемая по механизму диффузии. Электрически активный многозарядный центр типа $vAsv$, видимо, также меняет конфигурацию под действием температуры с образованием более стабильного электрически нейтрального дефекта.

Изучавшиеся *p-n*-переходы были получены путем наращивания на полупроводниковый синтетический алмаз одного типа проводимости алмазного слоя противоположного типа проводимости. Полупроводниковые слои толщиной $(0,1—0,2) \cdot 10^{-3}$ м обладали сопротивлением $10^6—10^9$ Ом·м в случае легирования As и $10^4—10^6$ Ом·м при введении в шихту бора. Установлено, что *p-n*-переходы обладают ярко выраженными выпрямляющими свойствами в диапазоне напряжений от -100 до $+100$ В (рис. 169), а коэффициент выпрямления достигает величины $5 \cdot 10^4$.

Выпрямляющий эффект несколько слабее для *p-n*-переходов, полученных наращиванием *n*-слоя на затравку с *p*-типом про-

димости. Это связано с появлением примеси бора в среде кристаллизации в результате предварительного растворения затравочного кристалла. Следует также отметить влияние на характеристики p — n -перехода способа его раскоротки.

Большие значения напряжения отсечки (30—40 В) можно объяснить высоким последовательным сопротивлением слоев (особенно n -слоя), а также большой высотой потенциального барьера, возникающего в p — n -переходе на алмазе.

Изучение оптических свойств полупроводниковых монокристаллов показало, что край полосы поглощения при скорости их роста не более $1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с соответствует диапазону длин волн от 240 до 350 нм и зависит от типа и концентрации примеси. В ИК спектрах кристаллов, легированных бором, наблюдались полосы поглощения с максимумами 2,3—2,8 мкм, которые связывают с одиночными атомами бора, а также системы полос 7,8 и 7,4 мкм, обусловленные примесью азота в комплексной и парамагнитной формах соответственно.

Кристаллы, легированные As, при скорости их роста не более $1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с и удельном сопротивлении не более 10^8 Ом·м по данным ИК поглощения не содержат азота ни в одной из известных форм, а в их спектрах проявляется центр, связанный с As, характеризующийся системой полос 2,1—2,7 мкм (0,58—0,45 эВ).

При изучении фотоэлектрических свойств алмаза установлено, что легированные электрически активными примесями кристаллы в отличие от нелегированных являются фоточувствительными в ближней ультрафиолетовой, видимой и ИК областях. На спектральной зависимости фототока кристаллов, легированных бором, имеются максимумы в областях 440—450, 480, 500—520, 540, 620—640, 800 нм, что согласуется с данными, полученными на природном полупроводниковом алмазе. С увеличением содержания бора в шихте фототок соответствующих образцов возрастает, и проявляются два основных максимума в области 800 и 1400 нм, которые, возможно, и имеют примесную природу. Остальные пики фототока, как правило, связывают с присутствием различных структурных дефектов. Показано также, что большинство образцов n -типа проводимости имеют максимальную фоточувствительность при длине волны возбуждающего света 450 нм. С увеличением содержания As в шихте фотопроводимость кристаллов возрастает, основной максимум сохраняет свое положение и появляется ряд новых при длинах волн 900 нм и более.

Электролюминесценция синтетических полупроводниковых алмазов при их возбуждении переменным полем напряжением 600—100 В отличается стабильностью, сравнительно высокой интенсивностью и достаточной для измерения ее характеристик длительностью. По характеру спектрального распределения свечения изучавшиеся образцы делятся на две группы. В первую входят кристаллы n -типа проводимости с удельным сопротивлением не менее 10^9 Ом·м, легированные As, скорость роста которых не превышала $1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с. Для этой группы характерна сине-голубая

люминесценция, характеризующаяся широкой полосой с одним или двумя максимумами около 420—480 нм и неразрешенного максимума в зеленой области спектра. Во вторую группу входят кристаллы p -типа проводимости, легированные бором, а также часть образцов, легированных As, с удельным сопротивлением около 10^7 Ом·м, скорость роста которых составляла не менее $5 \cdot 10^{-3}$ м/с. Для второй группы характерны максимумы свечения около 500—535 нм и значительный фон в желто-оранжевой области.

Для кристаллов как первой, так и второй группы установлена экспериментальная зависимость яркости свечения от приложенного напряжения, что позволяет объяснить возбуждение центров свечения механизмом ударной ионизации.

Из анализа экспериментальных и литературных данных следует, что электролюминесценция изучавшихся кристаллов обусловлена электронно-дырочной рекомбинацией донорно-акцепторных пар различного пространственного разделения. Эти центры в значительной степени подвержены влиянию и примесных и структурных дефектов, в связи с чем наблюдаются вариации спектров от образца к образцу. Этим же объясняется и тот факт, что выход люминесцирующих образцов из общего количества кристаллов составляет не более 80 %.

При изучении диэлектрических свойств полупроводниковых синтетических алмазов установлен ряд особенностей в зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ от степени легирования кристаллов электрически активными для алмаза примесями В и As. Диэлектрические потери в полупроводниковых кристаллах более чем на порядок выше, чем в нелегированных образцах, и зависят от массового содержания легирующих элементов в шихте. Причем при равных добавках В и As в шихту потери легированных As кристаллах меньше, чем в «боровых». Как отмечалось выше, это может быть следствием различной интенсивности захвата В и As растущими кристаллами. При массовом содержании бора в исходной шихте более 0,5 % $\text{tg } \delta$ возрастает настолько, что превышает граничные значения потерь ($\text{tg } \delta \approx 2 \cdot 10^{-1}$), допустимых при измерениях методом малых возмущений. Кроме того, при добавках бора до 0,1 % в шихте наблюдается значительное (до 7,5—8) увеличение ϵ по сравнению с нелегированными кристаллами ($\epsilon = 5,6 \div 5,8$). Присутствие As в исходной шихте практически не влияет на диэлектрическую проницаемость алмаза.

Такое anomальное увеличение диэлектрической проницаемости легированных бором кристаллов, вероятно, связано с увеличением ионной составляющей поляризации, которая может быть обусловлена присутствием в таких образцах сложных В—N-комплексов.

В пользу такого предположения свидетельствуют результаты изучения диэлектрических свойств кристаллов, выращенных в присутствии комплекса В+Ti. Введение в шихту при синтезе наряду с бором титана снижает значение диэлектрической проницаемости

алмаза до уровня нелегированных образцов, а $\lg \delta$ в таких кристаллах практически соответствует $\lg \delta$ алмаза, полученного в присутствии одного бора в шихте.

Согласно данным, приведенным в гл. 17 и 18, Ti играет роль добавки, снижающей содержание азота в алмазе. Очевидно, это и является причиной уменьшения ϵ кристаллов, полученных в присутствии комплекса B+Ti. Приращение $\lg \delta$ при введении B и As в алмаз обусловлено увеличением потерь в кристаллах, связанных с ростом электропроводности образцов.

На основе синтетических полупроводниковых монокристаллов алмаза уже в настоящее время возможно изготовление макетных образцов некоторых перспективных для электронной техники приборов и устройств. К ним относятся: малогабаритный резистор объемно-поверхностного действия в широком диапазоне сопротивлений с температурным его уходом не более 2 %, в интервале 210—670 К и рассеиваемой мощностью не менее 0,5 Вт; малоинерционный термодатчик с температурным коэффициентом сопротивления до 200 Ом/градус в интервале от 210 до 670 К, устойчивый к агрессивным средам; люминесцентный источник света с выходом, например, голубого свечения до 20 %; теплоотводящее устройство на основе монокристалла алмаза с пониженным содержанием азота и других ростовых дефектов для малогабаритных полупроводниковых приборов с эффективностью большей по сравнению с медными теплоотводами.

Глава 21

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫДЕЛЕНИЯ АЛМАЗОВ ИЗ СПЕКОВ В РАСПЛАВЕ СОЛЕЙ

В последние годы достигнуты значительные успехи в области промышленного производства синтетических алмазов. Несмотря на многолетний опыт промышленного синтеза алмазов, проблемы выделения кристаллов из продуктов спекания по-прежнему актуальны. Это в основном связано с тем, что неуклонно возрастающее производство синтетических алмазов приводит к выбросу в окружающую среду значительных количеств вредных и токсических веществ.

Используемая на большинстве заводов технология извлечения алмазов из продуктов синтеза трудоемка, малоэффективна, связана с применением большого количества ручного труда и не позволяет достигать высокой степени очистки кристаллов от примесей, ухудшающих работоспособность алмазов в инструменте. В связи с этим актуальное значение приобретают исследования по созданию принципиально новых, высокоэффективных технологических процессов выделения алмазов из спеков практически без использования токсических материалов.

В процессе проведения работы по изучению продуктов превращения металлов, а также остаточного графита в нитратно-щелочном

расплаве были использованы различные методы и среди них: элементный, рентгеноструктурный, ИК-спектроскопии, химический, спектральный и др.

Эти методы позволили установить основные продукты превращений в расплаве, не переводя его в водорастворимое состояние. Применение комплексного исследования дало возможность определить структурно-химические превращения графита в расплаве.

Экспериментальная часть процесса изучалась на специально сконструированной установке групповой печи, состоящей из ячеек с тигелями емкостью 0,01—0,012 м³. Работа групповой печи при проведении спекания управляется и контролируется разработанной системой автоматического регулирования заданной температуры. После сплавления охлажденная масса расплава растворяется водой и водорастворимые компоненты спека отделяются от алмазов. Алмазосодержащая суспензия переносится в стакан, в котором выщелачиваются продукты спекания раствором соляной кислоты. Выделенные алмазы передаются на классификацию.

Превращения металлов-катализаторов в нитратно-щелочном расплаве

Принципиальной основой применяемого метода извлечения алмазов из спеков являются окислительно-восстановительные процессы, протекающие при термохимическом сплавлении дробленных спеков и реакционной шихты при последовательном нарастании температуры. Наблюдаемые превращения происходят как во всей расплавленной массе, так и на его поверхности в различные этапы времени.

При определении химизма протекающих превращений необходимо знать характеристику исходных и конечных продуктов реакции. Получение исчерпывающей информации по исходным продуктам не встречает затруднений. Установление продуктов реакции проводилось на основании свойств элементов и главным образом экспериментальных данных. Для объяснения механизма процесса представляется целесообразным разделить процесс на отдельные стадии и при этом рассмотреть отдельно процессы окисления металлов Ni, Mn, Fe и других, входящих в состав спека, а затем неалмазного углерода (не перешедшего в алмаз графита). Задача несколько упрощается тем, что в процессе термохимических реакций металлы как более активные компоненты спека проходят стадию окисления раньше, чем графит. Их активное взаимодействие с реакционной смесью (KNO_3 , KOH , Fe_2O_3) начинается после образования расплава (при температуре ~ 520 К). Этот процесс продолжается до температуры 693—723 К в зависимости от состава спека и соотношения реакционных компонентов. По мере взаимодействия цвет расплава меняется от светло-голубого до интенсивно-синего, который не исчезает до переработки отработанного расплава.

Таблица 35

Зависимость изменения плотности плава от условий обработки спеков

Плотность плава, охлажденного до 298 К, кг/м ³	Температура плава, К	Длительность достижения заданной температуры, с/6·10	ΔT , К	Изменение плотности плава $\Delta\rho/\Delta T$, кг/м ³ ·К
1,8472	823	95	10	0,00013
1,8495	813	90	40	0,00022
1,8371	773	87,5	25	0,000284
1,8300	748	82,5	25	0,000596
1,8151	723	80	50	0,000802
1,7750	673	76	20	0,001465
1,7457	653	70		

На начальных этапах исследования представлялось важным оценить физическое состояние среды, в которой последовательно накапливаются продукты реакции. С этой целью была определена температурная зависимость плотности расплава. Пробы расплава объемом 10^{-5} м³ отбирались при различных температурах, вплоть до состояния в режиме сплавления, охлаждались до 298 К и взвешивались. Одновременно отмечалась длительность достижения данной температуры. Результаты измерений представлены в табл. 35.

По результатам табл. 35 построена графическая зависимость плотности расплава от температуры. Плотности расплава, отобранного при более низких температурах (640 К и ниже), не принимались во внимание из-за значительного загрязнения проб графитом.

При изучении температурной зависимости изменения плотности расплава (рис. 170) прослеживаются два этапа преобразования системы: первый — до 723 К — характеризуется наибольшей скоростью изменения плотности расплава — $1,6 \cdot 10^{-5}$ кг/м³ К. На втором этапе (в пределах температур 723—773 К) скорость изменения плотности расплава еще более понижается до величины $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ К, что почти в 3 раза меньше, чем на первом этапе растворения спека.

Выявленная взаимосвязь параметров растворения алмазосодержащих спеков с аддитивным свойством расплава (плотностью) может служить контролирующим показателем в случае отклонения режима сплавления от заданных параметров; неправильной загрузки реагентов и т. д. Наряду с общей характеристикой, свидетельствующей о растворении металлов в плаве, важным показателем этого процесса явля-

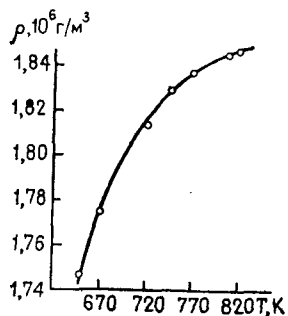
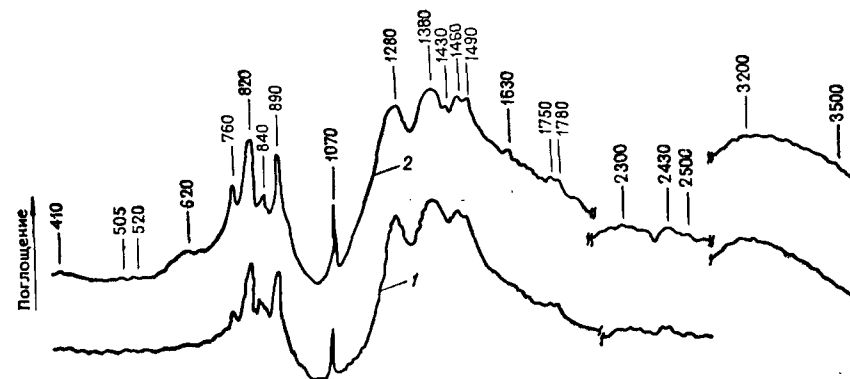
Рис. 170. График зависимости изменения плотности плава ρ от температуры

Рис. 171. ИК-спектры поглощения твердых образцов плава, полученных при значениях температур, равных 500 (1) и 550 °C (2).

Цифры — частоты волн, см⁻¹

ется обнаружение групп атомов, комплексов, сопровождающих превращение, и в связи с этим определение степени окисления металлов на различных стадиях. К сожалению, химико-аналитические методы в ряде случаев дают суммарную картину окисления металлов, что связано со сложностью состава спекаемой массы и продуктов реакции.

Для получения наиболее достоверных результатов необходимо было изучить все возможные группы атомов в плаве, не переводя его в водорастворимое состояние. С этой целью пробы плава, отобранные при различной температуре, а также возгона охлаждались до комнатной температуры и исследовались методом ИК-спектроскопии. Снятие ИК спектров поглощения проводилось методом прессования таблеток с КВч. ИК спектры поглощения образцов плава, полученных при различных температурах (820 и 770 К), представлены на рис. 171.

Спектры поглощения, изображенные на рис. 171, незначительно различаются между собой по интенсивности поглощения, что связано с относительной близостью температур, при которых были отобраны пробы плава для исследования. Анализ проб при более низких температурах не учитывался из-за значительных искажений полос поглощения примесными частицами графита, микронными фракциями алмазов.

Интерпретация полос проводилась в приближении групповых частот, основанном на предположении, что колебания отдельной группы атомов относительно независимы от основной части молекулы. В соответствии с полученными данными на ИК-спектрах поглощения можно выделить валентные колебания следующих основных групп атомов: CO_3^{2-} (780, 820, 1070, 1380, 1460 см⁻¹); NO_3^- , NO_2^- (820, 840, 890, 1070, 1280, 1380, 1460, 1490, 2300, 2430, 2500 см⁻¹); NH_3^- -комплекс (820, 840, 1070, 1380, 1750, 1780, 3200 см⁻¹); OH^- (620, 810, 1630, 3200, 3500 см⁻¹); окисленные

продукты марганцы MnO_4^- —(MnO_2) (410, 520; 760, 820, 890, 1070 см^{-1}); $\text{Me}-\text{O}$ (760, 820, 890, 1070 см^{-1}); перекисные группы — $\text{O}-\text{O}-$ (880, 1380, 1430 см^{-1}). При этом в группу окисленных соединений Mn входит $\text{K}_3\text{Mn}^{5+}\text{O}_4$.

При анализе возможных областей тех или иных групп обращает на себя внимание тот факт, что часть из них, как и следовало ожидать, содержалась в исходных продуктах, таких как O_3^- , OH^- ; другая часть — следствие глубоких преобразований исходных продуктов реакционной шихты и компонентов спека. Среди них группы: CO_3^{2-} , MnO_4^- (MnO_2) и NH_3 -комплекс, перекисные цепочки ($-\text{O}-\text{O}-$), оксидные соединения и соответствующие комплексы с ионами окисленных металлов Ni , Mn , Fe и др.

Общим для всех выявленных групп атомов является некоторое смещение полос относительно спектров индивидуального вещества, которое может быть обусловлено несколькими факторами и, в частности, эффектом координации, который определяет величину частоты в данном образовании. Величину смещения полосы, обусловленную координацией, можно использовать как меру прочности координационной связи [10]. Кроме того, смещение полос может быть вызвано эффектом гидратации, ионизационной изомерией, а также геометрической (цис- и транс-) или координационной изомерией.

Рассмотрим некоторые особенности положения отдельных выявленных групп (полос поглощения) и возможные соединения, которые могут содержаться в реакционной среде, например карбонатную группу или комплекс, содержащий CO_3^{2-} . Возникновение карбонатного иона в изучаемой среде может быть связано частично с поглощением углекислоты воздуха щелочью, а также поглощением щелочью продукта полного окисления графита CO_2 при его выделении с образованием карбоната K_2CO_3 , а также комплексных ионов, таких, как, например, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2]$ и др.

Наблюдаемые ИК-спектры карбонатов и их комплексов характеризуются следующими полосами поглощения: 760, 820, 1070, 1380 и 1460 см^{-1} .

Появление нитрогрупп и нитрокомплексов в изучаемой системе закономерно. В результате взаимодействия исходных реагентов происходит образование NO_2^- -групп по схеме: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{KOH} + 3\text{KNO}_3 = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Другая часть нитратных ионов KNO_3 расходуется на окисление металлов и графита до различной степени восстановления азота (+5): $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{K}^{+5}\text{NO}_3 = \text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4 + 2\text{K}^{+3}\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Нитрогруппы, наблюдаемые на спектрах поглощения, характеризуются полосами валентных колебаний: 1280, 1380, 1460, 1490 см^{-1} и деформационных колебаний: 820, 840, 890, 1070 см^{-1} , а также полосами поглощения 2300, 2430, 2500 см^{-1} , происхождение которых связывают с образованием комплекса, содержащего катионы нитрония $[\text{NO}_2]^+ : [\text{NO}_2]^+ + [\text{NO}_3]^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{N}_2\text{O}_5$. Необходимо отметить, что в этой области могут лежать также составные частоты и обертоны

основных колебаний. При вхождении нитрогруппы в комплексные соединения и металлами спека (Mn , Fe , Ni и др.) полосы поглощения несколько сдвигаются.

Образование аминогрупп в исследуемой системе может быть объяснено частичным течением реакции: $4\text{Mn} + 3\text{KNO}_3 + 5\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{K}_2\text{MnO}_4 + 3\text{NH}_3$, происходящей лишь при плавлении смеси. Проведенный анализ газов не установил аммиака. Так как в щелочном расплаве NH_3 не растворяется и в то же время ИК-спектры поглощения содержат полосы, ответственные как за $[\text{NH}_4]^+$ (твердая фаза), так и за NH_3 -комплекс, то это служит доказательством того, что образуются аминокомплексы. Ионы $[\text{NH}_4]^+$ характеризуются полосами 830, 1050, 1350 см^{-1} (наблюдаемые 820, 840, 1070, 1380 см^{-1}). Частоты валентных колебаний в аминокомплексах занимают промежуточное положение между частотами NH_3 -комплекса (полосы 1750, 1780, 3200 см^{-1}) и ионами $[\text{NH}_4]^+$, и поэтому связь в аминном комплексе является частично ионизированной. Полосы валентных колебаний NH_3 в комплексах обычно шире, а их частоты лежат обычно ниже, чем в случае свободной группы NH_3 [12]. Частоты валентных колебаний чувствительны также к замене аниона. Аминные комплексы никеля имеют ярко-васильковую окраску. По-видимому, интенсивно синий цвет расплава и его возгона определяется не только соединениями Mn^{+5} и Mn^{+3} , но и дополнен соединениями $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$.

Помимо аминных комплексов, не исключено образование более стабильных комбинированных нитроаминных комплексов. Спектры нитроаминных комплексов можно интерпретировать как результат наложения спектров $\text{Me}-\text{NO}_2^-$ и $\text{Me}-\text{NH}_3$ -групп. Полосы могут взаимно перекрываться, и, кроме того, между этими группами могут существовать значительные взаимодействия. Среди нитроаминных комплексов не исключено образование следующих из них: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Ni}(\text{NO}_2)_4]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \times \times [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ (координационная изомерия). Однако нитроаминные комплексы нестабильны и постепенно превращаются в нитрокомплексы даже при сравнительно небольшом нагревании ($>470^\circ\text{K}$).

Рассмотрим аква- и гидрокомплексы. Полосы поглощения кристаллизационной воды, отвечающие антисимметричному и симметричному валентным колебаниям комплекса OH^- , лежат в интервале 3550—3200 см^{-1} , а отвечающие деформационному колебанию $\text{H}-\text{OH}-$ 1600—1630 см^{-1} в интервале 1600—1630 см^{-1} . Если спектр исследовать при высоком разрешении, то наблюдается тонкая структура этих полос. Кристаллизационная вода поглощает также в низкочастотной области (600—1000 см^{-1}). Например, типичный аквакомплекс $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{OH})_4]$ характеризуется полосой, наблюдаемой вблизи 810 см^{-1} . Однако спектры гидрокомплексов изучены недостаточно. Полосы валентных колебаний OH^- располагаются вблизи 3200—3500 см^{-1} , а деформационных колебаний $\text{Me}-\text{OH}$ вблизи 1000 см^{-1} .

Образование оксидных и перекисных групп имеет важное значение при рассмотрении химизма процесса. Валентные колебания Me—O проявляются вблизи 760, 890 и 1070 см^{-1} . Например, для MnO_2 (MnO_4^-) наблюдаются полосы 410, 520, 820, 840, 890 см^{-1} . Обнаружение ионов MnO_4^- подтверждает протекание окислительно-восстановительного процесса, связанного с окислением марганца до Mn^{+4} , Mn^{+5} , Mn^{+6} или Mn^{+7} . К числу окисных соединений металлов можно отнести продукты типа шпинели, например никель-марганцевая шпинель $\text{Ni}[\text{MnO}_2]$ или $[\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}(\text{Co})]_3\text{O}_4$. Образование их и осаждение на алмазных частицах во многом защищает их от окисления.

Среди других групп на спектрах поглощения наблюдаются полосы, характерные для перекисей щелочных металлов: K—O—O—K . Полосы валентных колебаний 880, 1300, 1430 см^{-1} свидетельствуют о возможном присутствии иона —O—O— (перекисной цепочки).

Исходя из полученных результатов, можно достаточно достоверно интерпретировать образование различных продуктов превращения металлов-катализаторов. Среди них преимущественное положение занимают нитраты, карбонаты, манганаты, комплексные соединения, содержащие связанный аммиак, перекисные цепочки, гидроксильные группы и др. Вместе с тем полученные данные позволяют представить основные превращения, происходящие при термохимическом окислении металлов: марганца, никеля, железа и др., которые, в свою очередь, могут явиться основой для расчета материальных затрат, связанных с практическим осуществлением процесса.

Химические превращения металлов

Основываясь на результатах изучения продуктов превращения в расплаве солей щелочных металлов, представим преобразования по каждому из металлов Mn , Ni , Fe .

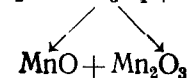
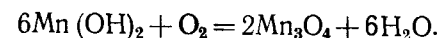
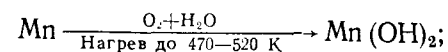
Превращения марганца. В основном состоянии ^{55}Mn имеет структуру внешних электронных слоев $3d^5 4s^2$, $4d^5 5s^2$, $5d^5 6s^2$ и потенциально пятивалентен.

Окисление марганца предполагает перевод его в состояние максимальной валентности в щелочной среде. Первоначально дадим предварительную оценку поведения марганца в различных средах. Суммарному переходу марганца по схеме: $\text{Mn}^{+7} + 7e^- = \text{Mn}^0$ отвечают следующие окислительно-восстановительные потенциалы в кислой и щелочной средах: кислая — +0,76 В, щелочная — —0,21 В.

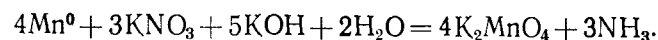
Из этих данных видно, что окисление до высших валентностей у Mn осуществляется легче в щелочной, чем в кислой среде. Наиболее типичные валентные переходы для марганца характеризуются приводимыми ниже значениями потенциалов (в В).

Степень окисления	0	+2	+4	+7
Кислая среда	—1,19	+1,23	—	+1,69
Щелочная среда	—1,55	—0,05	—	+0,59

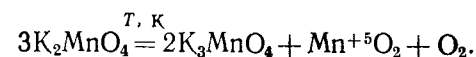
Сравнение валентных переходов Mn в кислой и щелочной среде свидетельствует в пользу щелочной среды. Находясь в продукте синтеза в мелкоизмельченном состоянии, марганец при нагревании в щелочном расплаве в присутствии окислителя быстро окисляется по схеме



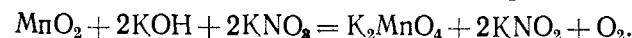
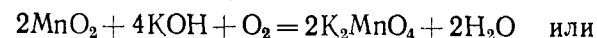
Этот период характеризуется интенсивным кипением расплава и окрашиванием его в бледно-голубой цвет, обусловленный вероятным образованием Mn^{3+} . Иногда в качестве побочной реакции может протекать непосредственное взаимодействие с нитратно-щелочной смесью:



По мере дальнейшего нагревания плава при температуре 520—720 К происходит термическое разложение манганата калия по уравнению

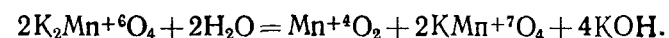


В этот период плав интенсивно голубеет. Можно считать, что синий расплав MnO_2 в KOH содержит смесь Mn^{+3} и Mn^{+5} . Одновременно снова происходит реакция синтеза Mn^{+6} :

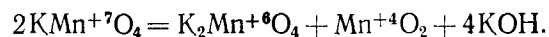


Таким образом, в расплаве одновременно присутствует несколько валентных форм марганца, имеющих тенденцию к достижению максимальной валентности в этих условиях +5 и +6. Соединения марганца в высших степенях окисления проявляют окислительные свойства. Образование этих соединений в расплаве играет особую роль при окислении графита при более высоких температурах (670—870 К) и предотвращает образование окиси углерода, являясь селективным катализатором для перевода окиси углерода в двуокись.

По окончании процесса сплавленная масса растворяется водой, при этом манганаты самопроизвольно распадаются по схеме

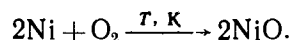


Образование перманганата обнаруживается по характерному фиолетовому окрашиванию и по анализу раствора. При температуре раствора выше 370 К KMnO_4 распадается в растворе:

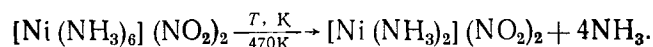


Превращения никеля. В основном состоянии атомы никеля имеют следующее строение внешних электронных оболочек $3d^8 4s^2$. Суммарному переходу никеля по схеме $\text{Ni}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$ отвечают окислительно-восстановительные потенциалы в кислой и щелочной средах: кислая — 0,23 В, щелочная — 0,72 В. Эти данные свидетельствуют о том, что окисление в щелочной среде предпочтительно.

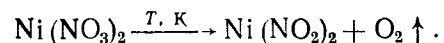
В отличие от марганца никель при нормальных условиях является металлом средней химической активности. Однако, находясь в исходном продукте в раздробленном состоянии, при нагреве плава нитратно-щелочной смеси его взаимодействие протекает с образованием окисной поверхностной пленки по схеме



При избытке едкой щелочи (>50 % от общей массы) может образовываться гидроксоль $\text{K}_2[\text{Ni}^{+2}(\text{OH})_4]$ или $\text{K}_2^{+2}\text{NiO}_2$. Процесс окисления никеля ускоряется при одновременном присутствии едкой щелочи и окислителя с образованием аминонитратных комплексов различного состава, которые претерпевают значительные изменения. Например, аминонитратный комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \times (\text{NO}_2)_2$ при подогреве выше 470 К распадается с выделением свободного аммиака:



В противоположность аминным, нитратные и нитритные комплексы отличаются стабильностью. Особой прочностью обладает нитритный комплекс, для которого характерно вхождение валентной группы NO_2^- во внутреннюю сферу: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_2)_4]$ или $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ и др. Вместе с тем при нагревании плава выше 770 К нитратные соединения никеля способны отщеплять часть кислорода с образованием нитритов:

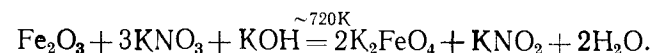


Такой ход разложения характерен только для никеля. Наряду с нитрит-нитратными комплексами никеля в исследуемой системе могут образовываться и карбонатные комплексы (двойные соли), и их координационные изомеры, такие, как $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO}_3)_4]$ синего цвета. Последовательные превращения ионов никеля и марганца можно наблюдать и визуально по нарастанию интенсивности ок-

раски расплава, которая постепенно становится ярко-синей в области температур 670—745 К.

Превращения железа. Реакционная способность железа обусловлена строением его внешней электронной оболочки $3d^6 4s^2$. Окислительно-восстановительные потенциалы железа, отвечающие переходу $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$, равны —0,44 В в кислой среде, —0,88 В в щелочной среде и показывают преимущественные условия окисления никеля в щелочной среде по сравнению с кислой.

Кроме указанных выше продуктов Ni и Mn в процессе преобразования системы происходят реакции между железом (содержащимся в виде примесей к металлам Ni и Mn), оксидом железа и реакционной смесью с образованием сильного окислителя K_2FeO_4 — феррата калия — более сильного, чем KMnO_4 :



Известны производные Fe^{+5} , которые образуются в присутствии перекисных групп: $\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{K}_3\text{Fe}^{+5}\text{O}_4$, но их наличие в исследуемой системе не подтверждено.

При взаимодействии карбонатов щелочных металлов образуются ферриты калия KFeO_2 : $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 + 2\text{KFeO}_2$. В ферритах общего типа $\text{Me}^{2+}(\text{FeO}_2)_2$ в качестве металлов Me^{2+} могут быть Fe, Mn и Ni. При различной комбинации окисных соединений Ni, Mn и Fe могут образовываться продукты $[\text{Mn}(\text{MnO}_2)_2]$, $[\text{Ni}(\text{FeO}_2)_2]$, $[\text{Mn}(\text{FeO}_2)_4]$ и др., которые трактуются как двойные оксиды и установлены методом инфракрасной спектроскопии. Благодаря существованию в исследуемой среде подобных соединений, кристаллы алмазов, по-видимому, защищены от окисления.

Количественная характеристика превращений

Для количественной характеристики окислительно-восстановительных процессов, сопровождающих окисление металлов в нитратно-щелочной среде, целесообразно использовать величины электродных потенциалов. По величине нормальных электродных потенциалов можно определить ЭДС окисления металлов Ni, Mn и Fe. В этом случае ЭДС является количественной мерой превращения.

Зная окислительно-восстановительные потенциалы, можно предвидеть, в каком направлении пойдет процесс. Окислительно-восстановительное превращение может протекать в требуемом (выбранном) направлении при условии, что ЭДС имеет положительное значение. Преимущественное течение имеет та реакция, у которой наибольшая разность потенциалов. Исходя из этого положения, дадим оценку протекания реакции по величине и знаку ЭДС для металлов Mn, Ni и Fe (при их концентрации 1 моль).

Из приведенных в табл. 36 данных видно, что все реакции протекают в выбранном направлении с различным преимуществом. Для характеристики протекающих реакций необходимо

Таблица 36

Определение направления реакций окисления металлов Mn, Ni и Fe

Уравнение окислительно-восстановительного процесса	Электродные потенциалы пар $E_{ок}$, В	ЭДС реакции, В	$\lg k_p$	k_p
$2Mn + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_2$	$Mn^0/Mn^{+2} = -1,05$; $O_2/4OH^- = +0,401$	1,451	49,1	$10^{49,1}$
$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = K_2MnO_4 + 2H_2O$	$Mn^{+4}/Mn^{+6} = +0,59$; $O_2^{-2}/2H_2O = +1,77$	1,18	40	10^{40}
$MnO_2 + 2KOH + 2KNO_3 = K_2MnO_4 + 2KNO_2 + O_2$	$Mn^{+4}/Mn^{+6} = +0,59$; $N^{+5}/N^{+3} = +0,94$	0,35	11,9	$10^{11,9}$
$Ni + K_2O_2 = K_2NiO_2$	$Ni^0/Ni^{+2} = -0,72$; $O_2^{-2}/O^{-2} = +0,82$	1,54	52,2	$10^{52,2}$
$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$	$Fe^{+3}/Fe^{+6} = 1,07$; $O_2^{-2}/2H_2O = +1,77$	0,7	35,6	$10^{35,6}$

знать не только направление процесса, но и полноту его протекания, для определения которой используем зависимость

$$\lg k_p = \frac{(E_{ок}^0 - E_{восст})n}{0,059},$$

где k_p — константа равновесия; n — число электронов при превращении восстановительной формы в окислительную.

Сопоставление полученных результатов по $\lg k_p$ и k_p (см. табл. 36) показывает, что константа равновесия для всех изученных реакций довольно значительна. Это значит что равновесие для изученных реакций наступит тогда, когда произведение концентраций продуктов реакций станет в 10^n раз больше произведения концентраций продуктов, вступивших в реакцию. Ввиду больших значений k для рассмотренных уравнений реакций протекают необратимо.

Окисление графита

При обработке алмазосодержащих спеков различными методами наиболее сложную задачу представляет окисление графита, не перешедшего в алмаз.

Графит — слоистый полимер углерода, в слое которого каждый атом с sp^2 -гибридизацией связан с тремя соседними σ -связями, один электрон находится в π -связи в пространстве между базисными плоскостями. В каждом слое атомы углерода образуют сетку гексагенов с расстоянием между атомами, равным $1,417 \times 10^{-10}$ м. Расстояние между слоями в элементарной ячейке в направлении оси c составляет $(3,356-3,44) \cdot 10^{-10}$ м. В слое графита атомы углерода связаны полуторными (1,53) связями.

Как известно, графит — один из инертных материалов по отношению к химическим реакциям с другими элементами и соединениями. Он стоек к действию большинства кислот за исключением хромовой, хлорной, концентрированной серной, азотной. Графит — один из немногих материалов, стойких к действию растворов плавиковой и фосфорной кислот при любых температурах. Он взаимодействует с расплавами металлов, щелочей, а также с солями, обладающими сильным окислительным действием: $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, KNO_3 , K_2MnO_4 , а также солями 3- и 5-валентного марганца.

При высоких температурах (670—870 К) в присутствии сильных окислителей графит претерпевает окислительные превращения, которые в конечном счете приводят к образованию газообразных продуктов. При более низких температурах (570—670 К) могут образовываться слоистые соединения графита, в которых еще сохраняется слоистый каркас углеродных сеток. Среди слоистых соединений графита большую группу составляют продукты, содержащие калий и другие щелочные металлы. Так, расплавленный металлический калий поглощается графитом с образованием при 670 К продуктов приблизительного состава C_8K , $C_{16}K$, $C_{24}K$, $C_{36}K$. Атомы калия, внедряясь между базисными плоскостями графита, увеличивают расстояние между ними до $(5,40-5,65) \times 10^{-10}$ м [31]. Внедрение атомов щелочных металлов в кристаллическую решетку графита вызывает разрыхление материала. В ряде случаев графит выступает донором электронов в так называемых графитовых солях. Известны синие соли графита, и среди них особой стабильностью обладают нитрат графита $C_{24}^{+}NO_3^{-}$, который характеризуется расстоянием между слоями углеродных атомов $8 \cdot 10^{-10}$ м [31]. Существует мнение, что нитрат графита можно рассматривать в качестве некоторого промежуточного продукта, возникающего при одновременном действии температуры и окислителя с образованием предельно окисленного продукта.

Образование оксидных соединений графита сопровождается последовательным изменением окраски от голубой к васильковой и зеленой и далее желтоватой. Более низкие формы окисленного графита имеют голубой цвет [31]. Изучение процесса окисления графита применительно к изучаемому объекту имеет большое значение, так как при этом процессе получают вещества, поддающиеся исследованию, которые помогают раскрыть сущность происходящих превращений.

Для понимания преобразований, связанных с окислением графита, происходящих в изучаемой системе, представляется важным рассмотреть взаимное влияние различных факторов (соотношения и роли компонентов шихты, температуры, времени, окисных катализаторов и др.) на степень очистки синтетических алмазов от примесей. С целью более полного учета влияния реакционной среды, температуры, продолжительности обработки на количество углерода в выделенных алмазах было составлено уравнение рег-

рессии для параметров оптимизации y (остаточного графита в выделенных алмазах) с учетом его нелинейной части. В безмерной системе уравнение регрессии имеет вид:

$$y = 1,79 - 0,20x_1 - 0,24x_2 - 0,63x_3 - 0,46x_4 + 0,35x_1x_2 + 0,02x_1x_3 + 0,22x_1x_4.$$

Анализ этого уравнения показывает, что взаимное влияние факторов x_1x_2 (KNO_3 и KOH), x_1x_4 (KNO_3) и других на параметр оптимизации y соизмеримо с воздействием основных факторов (x_1 — KNO_3 ; x_2 — KOH ; x_3 —температура; x_4 —продолжительность процесса). Для построения графических зависимостей используем уравнение регрессии в натуральном масштабе:

$$y = 93,0867 - 2,5278x_1 - 1,1300x_2 - 0,0405x_3 - 0,1220x_4 + 0,0389x_1x_2 + 0,0003x_1x_3 + 0,0037x_1x_4.$$

Номограмма (рис. 172), построенная по уравнению регрессии, дает возможность определить необходимые параметры в процессе ведения эксперимента при различных условиях (изменения температурного и временного режима, изменения состава реагентов), а также позволяет вести процесс таким образом, чтобы в выделенных из спеков алмазах содержалось минимальное количество примесей. Для понимания содержания остаточного (примесного) углерода в алмазах необходимо выбрать такие условия, при которых x_1 (KNO_3) и x_2 (KOH) имели бы разные знаки, т. е. при работе на различных уровнях (верхнем и нижнем или наоборот). В противном случае при одинаковых уровнях значимости x_1 и x_2 значение y будет возрастать, что приведет к ухудшению качества выделенных кристаллов. Аналогичная зависимость соблюдается и для взаимного влияния других факторов: x_1x_4 ; x_1x_3 .

Характерной особенностью номограммы y — x_4 , построенной с учетом нелинейной части уравнения, является различная степень наклона кривых, построенных на различных уровнях. Так, наклон кривой на верхнем уровне значительно меньше, чем на нижнем. Из приведенной графической зависимости следует, что для уменьшения содержания примесей графита в алмазах необходимо увеличить содержание окислителя x_1 — KNO_3 или поднять температуру, сократив время.

В том случае, когда обрабатываются марки алмазов с высоким содержанием графита, во избежание перегрева количество окислителя можно выбирать на основном уровне. При снижении расхода дефицитного KOH наилучший результат получается при использовании окислителя при массовой доли 27 %, едкого калия — 50 %, к сплавляемой массе, содержащей, кроме этого, продукт синтеза и оксид железа, при температуре режима обработки 810—830 К.

Для установления температурной последовательности превращения графита, отобранного на различных стадиях окисления, об-

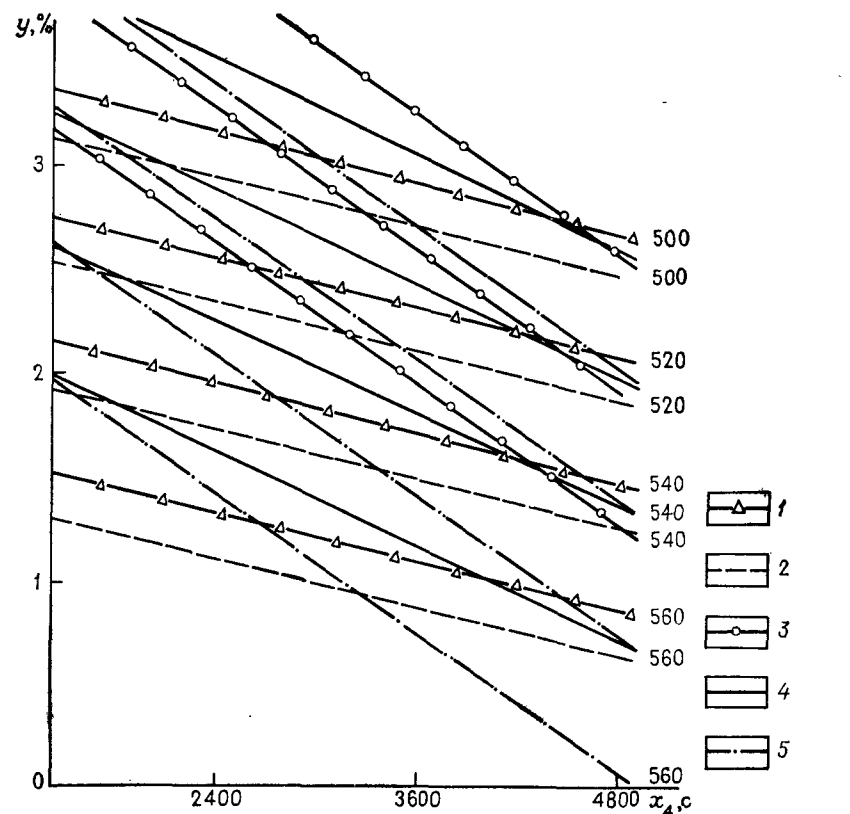


Рис. 172. График зависимости степени очистки алмазов от примесей графита (y) при изменении содержания реакционного состава (x_1 , x_2), режима обработки (x_3) и продолжительности обработки (x_4).

Реакционный состав, %: 1 — $x_1=30$; $x_2=56$ ($x_1+x_2=+1$); 2 — $x_1=27$; $x_2=53$ ($x_1+x_2=0$); 3 — $x_1=24$; $x_2=50$ ($x_1+x_2=-1$); 4 — $x_1=30$; $x_2=50$ ($x_1=+1$; $x_2=-1$); 5 — $x_1=24$; $x_2=56$ ($x_1=-1$; $x_2=+1$). Цифры на графике — x_3 , К

разцы исследовались комплексным методом с применением рентгеноструктурного, элементного анализов, а также ИК-спектроскопии. С этой целью пробы графита были отобраны при растворении сплавленной массы, выдержанной при разной температуре, отделялись от алмазов, промывались и высушивались. Изменения количественных соотношений в структуре графита наиболее полно отражают результаты элементного анализа (табл. 37).

Из табл. 37 видно, что, несмотря на некоторый разброс данных по содержанию золы, четко прослеживается уменьшение содержания углерода с ростом температуры. При разрушении значительной части графитового вещества уменьшается содержание водорода, и при прочих равных условиях растет содержание кислорода. Из сопоставления данных следует, что температура 723 К является критической для разрушения графита в этих условиях.

Таблица 37

Результаты элементного анализа образцов графита на различных стадиях окисления

Температура обработки, К	Навеска, 10 ⁻⁶ кг	Выход, 10 ⁻⁶ кг		Массовое содержание, %			Зола, 10 ⁻⁶ кг
		CO ₂	H ₂ O	С	Н	О	
590	4,7	15,72	0,29	91,27	0,69	8,04	0,15
630	3,62	11,62	0,15	90,16	0,46	9,38	0,11
670	5,15	15,22	0,13	80,65	0,28	19,07	0,61
720	5,02	12,02	0,11	65,62	0,25	34,43	0,3
770	5,64	12,89	0,11	62,51	0,22	37,27	0,5
810	5,09	11,37	0,09	61,23	0,20	38,57	0,53

Предельный состав кислородного производного графита отвечает формуле C₈O₄H₂, но практически такой состав не достигается, образуются окисленные структуры типа C₁₃O₅H₂.

В качестве критерия изменения структуры графита при различных температурах использовали межплоскостное расстояние $d(002) \cdot 10^{-10}$ м, которое определялось рентгенографическим методом. По полученным данным была построена кривая изменения межплоскостного расстояния $d(002)$ от температуры обработки спека в расплаве (рис. 173). Из представленной зависимости можно видеть, что в интервале температур 720—770 К графит полностью теряет трехмерную упорядоченность структуры и в дальнейшем, как следует из элементного анализа, разрушается, что выражается в уменьшении массового содержания углерода до 61 %. Изменения содержания углерода нанесены на тот же график, который позволяет установить корреляционную связь изменения структуры графита, полученную различными методами, на пути к его полному окислению.

Для определения характера различных кислородсодержащих групп были сняты ИК-спектры растворимой в хлороформе части графитов (рис. 174), окисленных при различной температуре по сравнению с исходным графитом. Идентификация полос ИК-спектров поглощения растворимой в хлороформе части графитов после опытов для различного положения полос приведена ниже.

I. В области 720 и 730 см⁻¹ (эти полосы присутствовали в ИК-спектрах растворимой в хлороформе части графитов и до опытов) — (CH₂)_n n > 4.

II. В области 750, 820 и 880 см⁻¹ — бензольное или нафталиновое кольцо с различной степенью замещения.

III. В области 1000—1160 см⁻¹ (преимущественно 1100 см⁻¹) — валентные колебания групп С=О: 1) ароматических эфиров; 2) алициклических эфиров.

IV. В области 1160—1350 см⁻¹ (преимущественно 1225—1280 см⁻¹) фенольные структуры.

V. В области 1205—1250 см⁻¹ (преимущественно 1225 см⁻¹) — фенольные группы.

Рис. 173. Графики изменения содержания углерода (1) и структуры графита (2) от температуры обработки

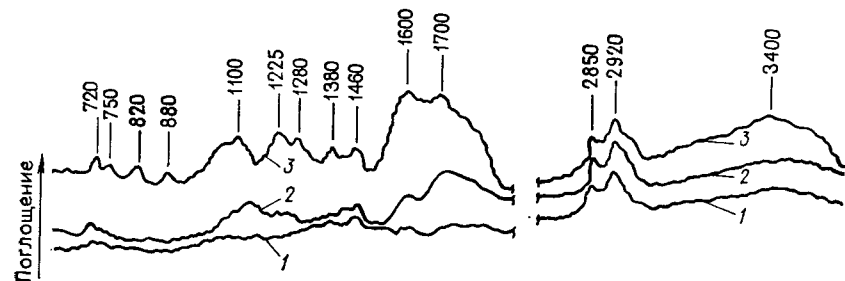
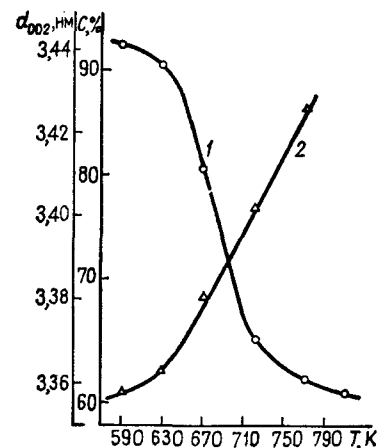


Рис. 174. ИК-спектры поглощения растворимой части графитов, окисленных при различных температурах:

1 — исходный графит; 2 — при температуре 770 К; 3 — при температуре 810 К. Цифры — частоты волн, см⁻¹

VI. В области 1380—1460 см⁻¹ (полосы присутствовали в ИК-спектрах и до опытов) — валентные колебания групп CH₃, CH₂.

VII. В области 1600—1700 см⁻¹ — карбоксильная или карбонильная группа: 1) колебания С=С связи в структуре графита; 2) С=С ароматики, интенсивность усилена кислородсодержащими группами; 3) колебания групп С=О в хилатных гидроксидных соединениях, 4) колебания гидроксидов СО...НО, связанных гидроксильной связью; 5) колебания эфирных цепей или ароматического каркаса, возбужденного эфирными связями.

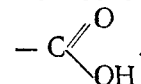
VIII. В области 2850—2920 см⁻¹ (эти полосы присутствовали в ИК-спектрах и до опытов) — валентные колебания групп CH₃, CH₂.

Сопоставление соотношений интенсивности и положения полос поглощения свидетельствует о том, что воздействие реакционной среды при температуре более 720 К приводит к заметному росту кислородсодержащих функциональных групп (комплексов). Среди них следует отметить рост интенсификации максимума поглоще-

ния избирательных полос в области 1600 и 1700 см⁻¹, который связан с ростом кислородсодержащих групп и среди них: колебание группы С=О в хелатных гидроксидных соединениях; связи С=С в ароматической структуре графита, усиленной кислородсодержащими группами; эфирных цепей или ароматического каркаса, возбужденного эфирными связями; карбоксильных групп или карбонильных групп и т. д.

В области 1160—1350 см⁻¹ обнаружены фенольные структуры. Отмеченные выше кислородсодержащие группы не обнаружены в растворимой части исходного графита.

Приведенные данные показывают, что в реакциях, протекающих по окислительно-восстановительному механизму в условиях нарастающих температур, происходит образование функциональных кислородсодержащих групп различного вида. Так, при наличии окислительной среды значительное влияние на появление функциональных кислородсодержащих групп на поверхности графита оказывает степень измельчения графита, которая в условиях нагрева (до 670 К) реакционной смеси обуславливает резко выраженное образование карбонильных С=О и карбоксильных групп



При дальнейшем нагреве (при температуре >670 К)

в окислительной среде наблюдается предпочтительное формирование фенольных групп (—ОН). Интенсивное жидко- и газовой фазное окисление графита при температуре ~770 К приводит к формированию более сложных функциональных групп типа хиноидных на основе взаимодействия более простых карбоксильных, карбонильных и других групп [28].

Таким образом, регулируя содержание кислорода в реакционном объеме при нагревании, можно изменять в широких пределах как общее содержание кислородсодержащих групп, так и вид функциональных групп, влияющих на устойчивость графитовой фазы структуры.

Кислородные производные графита проявляют слабо выраженный кислотный характер. Они обладают также окислительными свойствами. В связи с наличием окислительных свойств высказывалось предположение [28], что основной формой нахождения кислорода в окисленном графите являются перекисные группы —О—О—, связывающие отдельные слои углеродных атомов друг с другом. Такая трактовка не противоречит и кислотным свойствам окисленного графита.

Таким образом, проведенные исследования продуктов превращения графита показали, что поверхность порошка графита неоднородна и может быть активирована вследствие различных процессов: механической активации, связанной с дроблением монолитного графита до фракций различного размера, которая приводит к частичному разрушению графита, выходу структурных дефектов в зону разрушения углерод-кислородных и других комплексов; термохимической активации графита, связанной с проте-

канием основных процессов преобразования реакционного состава, имеющей преобладающее значение.

Принимая во внимание неравноценность поверхностных атомов графита в соответствии с данными ИК-спектроскопии, можно предположить образование нескольких типов поверхностных окислов углерода в зависимости от числа остаточных валентностей различных атомов углерода. Некоторые авторы считают [28], что наиболее прочными углерод-кислородными комплексами являются кетонный и кетонный комплексы. Для удаления кетонных групп в форме окислов необходима весьма значительная энергия для разрыва С—С связей (~259 кДж) при температуре ~2370 К. Кетонный комплекс менее прочен и при 770 К и выше разрушается с отрывом от поверхности окислов углерода (преимущественно в виде СО₂).

На основании изучения окисленных продуктов графита, отобранных при различной температуре, можно констатировать, что процесс окисления сложный, многостадийный, протекающий во времени. Полному окислению графита с выделением газообразных продуктов предшествует образование кислородных соединений как на поверхности углеродных сеток, так и на их периферии. Образование нестойких окисных соединений различного состава на поверхности базисных сеток интенсифицирует окисление, так как при их распаде образуются дефекты в структуре, способствующие дальнейшему окислению графита. При высоких температурах 700—810 К графит может окисляться как по краям углеродной сетки, так и по всей базисной поверхности. Такие процессы сопровождаются перестройкой связей $sp^2 \rightarrow sp^3$ и выделением газообразных продуктов СО₂.

Кинетические особенности окисления графита, не перешедшего в алмаз

В процессе исследования скорость окисления графита определяли по количеству окисленного графита за единицу времени. С этой целью пробы выделенных из плава алмазов, содержащих остаточный графит, промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались. Неалмазный углерод (графит) удаляли хромовой смесью. Количество графита в пробе алмазов устанавливали по разности. Сопоставление скорости окисления графита при различных параметрах осуществлялось по убыли в массе графита, содержащегося в спеках после синтеза алмазов. Результаты исследований по определению скорости окисления графита приведены в табл. 38. По представленным данным получены кинетические кривые окисления графита, не перешедшего при синтезе в алмаз, отображающие суммарный процесс окисления углерода по основным и побочным реакциям в диапазоне температур 590—820 К.

На основании полученных данных была построена кинетическая кривая (рис. 175) в координатах α — τ , где τ — продолжи-

Температура сплавления, К	Продолжительность сплавления от начала опыта		Количество выделенных алмазов (из 0,4 кг спека), 10 ⁻³ кг	Содержание графита				$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha/\Delta\tau$	$\Delta\alpha/\Delta T$	$\Delta\alpha/\Delta Tm$
	Время дости- жения задан- ной темпера- туры, с/60	Время выдерж- ки, с/60		В спеке пос- ле синтеза $C_{исх} \cdot 10^{-3}$ кг	В алмазах после спла- вления $C_{ост} \cdot 10^{-3}$ кг	Степень окисления α %					
813	90 ¹⁵⁰	60	50,2145	69,7855	0,7393	98,9407	0,2394	0,0478	0,01197	0,00068	
793	85 ¹⁴⁵	60	42,6898	77,3102	1,0041	98,7013	3,6778	2,4519	0,1839	0,0317	
773	83,5 ^{143,5}	60	40,4630	79,5370	3,9582	95,0235	15,1580	3,0316	0,3032	0,0381	
723	78,5 ^{138,5}	60	44,4027	75,5973	15,2211	79,8655	33,0972	6,6194	0,6619	0,0875	
673	73,5 ^{133,5}	60	37,3104	82,6896	44,0171	46,7683	26,9788	4,4965	0,6744	0,0543	
633	67,5 ^{127,5}	60	45,1131	74,9969	60,0671	19,7895	14,9726	1,4970	0,3743	0,01999	
593	57,5 ^{117,5}	60	44,0483	75,9517	72,2932	4,8169					
813	90 ¹³⁰	40	44,2235	75,7765	2,1635	97,1448					
813	90 ¹¹⁰	20	44,3181	75,6819	3,9813	94,7394					
813	90	—	43,9813	76,0187	10,7813	85,8175					

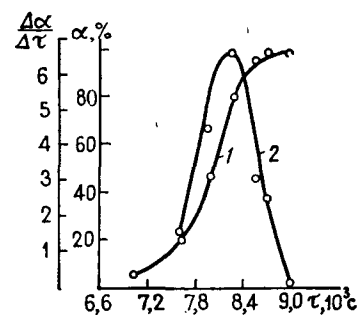


Рис. 175. Графики зависимости степени окисления графита (1) и $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau}$ (2) от продолжительности сплавления (τ)

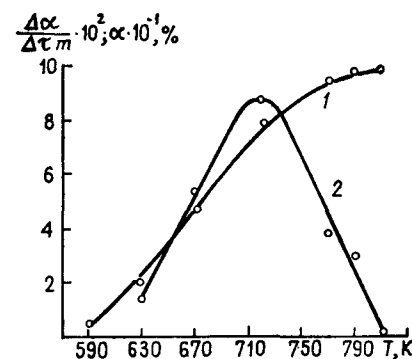


Рис. 176. Графики изменения степени окисления графита (1) и $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau \cdot m} \cdot 10^2$ (2) от температуры сплавления (T)

тельность времени от начала опыта, включающая время достижения заданной температуры плюс время выдержки (в с).

Степень окисления графита $\alpha = (C_{исх} - C_{ост})/C_{исх}$, где $C_{исх}$ — содержание графита в спеке после синтеза (в кг); $C_{ост}$ — содержание графита в алмазах после сплавления (в кг). Массовая доля окисленного графита (в %) будет составлять $\frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{исх}} \cdot 100$.

s-Образный вид кривой 1 является характерной особенностью последовательных реакций, сопровождающих окисление графита, что согласуется с данными элементного и рентгеноструктурного анализов. Несмотря на то, что доля окисленного углерода возрастает, изменение ее в единицу времени неравномерно, и наибольший прирост $\frac{\Delta\alpha}{\Delta T}$ приходится на область температур до 720 К.

Последующее снижение $\frac{\Delta\alpha}{\Delta T}$ обусловлено главным образом уменьшением концентрации углерода в расплаве (см. рис. 175).

Температурная зависимость изменения степени окисления графита в координатах $\alpha - T$ и $\frac{\Delta\alpha}{\Delta Tm} - T$ приведена на рис. 176. Расположение экспериментальных точек на кривой 1 отражает последовательное окисление графита в температурном интервале 593—813 К. На сложный характер протекающих превращений указывает неравномерное приращение $\frac{\Delta\alpha}{\Delta T}$ с температурой.

Первоначально при температуре до 673—723 К приращение $\frac{\Delta\alpha}{\Delta T}$ возрастает в 1,8 раза относительно граничных условий окисления графита (593 К). После прохождения максимума доля

окисленного графита уменьшается при 773 К в 2 раза и при 793 К в 3,5 раза против начальных условий, что во многом связано с резким уменьшением содержания графита в расплаве.

Эта зависимость свидетельствует о том, что скорость многостадийного процесса с различными скоростями отдельных стадий определяется скоростью наиболее медленной стадии. Изменение приведенной скорости окисления графита от температуры, представленное на рис. 176 (кривая 2), подтверждает закономерность, приведенную на рис. 175 (кривая 2).

Исследование скорости окисления графита в различных временных интервалах и при различной температуре затруднено протеканием экзотермической реакции и значительными перепадами температур. В связи с этим изучение изменения степени окисления графита от продолжительности выдержки при постоянной температуре (813 К) проводили в условиях пониженной концентрации углерода в расплаве солей щелочных металлов. Экспериментальные данные, приведены в табл. 38, указывают на замедление скорости реакции углерода с расплавом во времени.

Немаловажное влияние на кинетику окисления графита в расплаве солей оказывают не только условия режима сплавления, но и соотношения исходных реагентов, фракционный состав шихты и продукта спекания и другие факторы.

Способность едкой щелочи взаимодействовать с углеродом используется в решении некоторых практических задач. Так, одна из них предполагает применение едкой щелочи или соды для получения металлического натрия при прокаливании с углем: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} + 1009,8 \text{ кДж} = 3\text{CO} + 2\text{Na}$. В этой связи использование щелочи в реакционном составе шихты для одновременного окисления металлов и графита вполне обоснованно. Гидроксид калия реагирует не только с продуктами окисления металлов, растворяет карбиды металлов, но и участвует частично в сопутствующих реакциях: $\text{KOH} + \text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и др.

Перекисные соединения частично образуются при прохождении активного кислорода, полученного после разложения KNO_3 , через расплав гидроксида, и обнаруживаются в ИК-спектрах поглощения. Не исключено, что на ранних стадиях процесса в интервале температур 600—620 К едкая щелочь усиливает адсорбцию графитом активных кислородных комплексов. Этот температурный период реакции характеризуется закипанием реакционной среды до 660—690 К. В этом случае имеет преимущественное течение следующей реакции: $2\text{C} + 2\text{KOH} + 2\text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Повышение температуры расплава выше 690 К приводит к резкому увеличению скорости окисления графита. Это по существу процесс хемосорбции, сопровождающийся выделением большого количества тепла в виде теплового потока. Проведенные калориметрические измерения интегральной молярной теплоты хемосорбции графита указали величину 293 кДж/моль. При этих условиях становится возможным непосредственное окисление угле-

рода азотнокислым калием по схеме: $4\text{KNO}_3 + 5\text{C} = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{N}_2$.

Активный характер течения этого процесса возможен главным образом при избытке KNO_3 и недостатке KOH . Поэтому при подборе соотношения $\text{KNO}_3 : \text{KOH}$ принимали во внимание условия, исключающие выброс реакционного состава из рабочего тигля. Одновременно нужно учитывать, что подобное течение реакции может носить лишь локальный характер, так как в области температур 720—770 К исходный KNO_3 претерпевает значительные изменения, связанные с его разложением (сопровождающиеся образованием нитрита калия и кислорода) при более низких температурах.

Попытка значительно увеличить содержание гидроксида калия в расплаве уменьшает долю окислителя, что приводит к неполному окислению графита и увеличивает количество остаточного углерода в выделенных алмазах. Немаловажную роль в процессе окисления графита оказывает катион щелочи. Так, эксперименты, проведенные с гидроксидом натрия NaOH , показали, что окисление графита заканчивается при ~870 К и при 810—830 К, если использовать гидроксид калия KOH . Полученная зависимость (рис. 177) наглядно иллюстрирует различие в действии катиона щелочи в процессе окисления графита. При использовании NaOH в реакционном составе процесс затормаживается на всем протяжении режима обработки. При выдержке режима при 813 К степень очистки алмазов от остаточного графита превышает аналогичный показатель для среды с KOH в пять раз. Для достижения значения по массовому содержанию остаточного углерода в алмазах 0,18 % к массе спека NaOH -содержащий состав должен быть нагрет еще на 370 К. Это приводит к увеличению энергетических затрат на 30 % по сравнению с затратами при использовании KOH -содержащего состава. Помимо этого достижение цели осложняется возможным ухудшением качества выделенных кристаллов, связанным с повышением температуры режима более 870 К.

Наблюдаемое явление находит свое объяснение, исходя из различной каталитической активности ионов калия и натрия при окислении графита подобно тому, как это наблюдалось в случае окисления алмаза. Каталитическое действие расплава щелочи при окислении графита, по-видимому, также связано с участием ионов калия и натрия в образовании промежуточных комплексов алко-

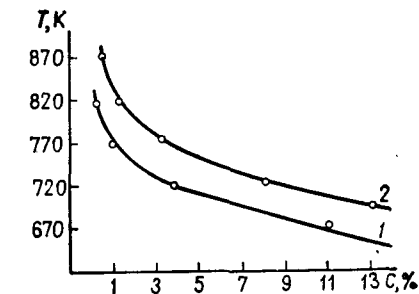


Рис. 177. Влияние катионной части гидроксида на степень очистки алмазов от примесей графита при различных температурах: 1 — при использовании KOH ; 2 — при использовании NaOH

голятного типа ($\equiv\text{C}-\text{O}-\text{K}$) между ионами и поверхностными гидроксильными группами, локализирующими ненасыщенные валентности поверхностных атомов графита, как это имело место в случае окисления алмаза.

Образование каталитического комплекса с ионами калия приводит, по-видимому, к более благоприятному ослаблению связей в графите, и процесс идет с большей скоростью, чем в присутствии ионов натрия. Кроме указанных причин, ограничивающих применение гидроксида натрия, нужно учитывать его повышенную гигроскопичность и летучесть, ухудшающие условия труда и санитарно-гигиеническую обстановку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архипов Р. Т., Варфоломеева Т. Д., Попова С. В.* К вопросу о возникновении зародышей и механизм действия металлических катализаторов в процессе синтеза искусственного алмаза. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 1, с. 55—57.
2. *Балицкий В. С.* Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М., Недра, 1978.
3. *Берман Р.* Теплопроводность твердых тел. М., Мир, 1979.
4. *Брэгг У., Кларингбум Г.* Кристаллическая структура минералов. М., Мир, 1967.
5. *Валяшко В. М.* Полные фазовые диаграммы водно-солевых систем. М., Автореф. докт. дисс. 1982, с. 37.
6. *Влияние условий роста на добротность и спектры внутреннего трения кристаллов искусственного кварца.* /М. Г. Бондаренко, А. Ф. Везанкин, А. А. Фотченков и др. — В кн.: Синтез минералов и экспериментальные исследования. М., 1981, с. 60—64.
7. *Волошин А. В.* Тонкая структура главных плоскостей кристаллов α -кварца. — В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, 1978, с. 26—42.
8. *Вонсовский С. К.* Магнетизм. М., Наука, 1971.
9. *Головицын С. К., Штеренлихт Л. М., Романов Л. Н.* Температурное поле в аппаратуре гидротермального синтеза. — В кн.: Синтез монокристаллического минерального сырья. М., 1982, с. 67—69.
10. *Карпетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. М., Химия, 1975.
11. *Контактные свойства марганецсодержащих бинарных расплавов и их влияние на степень превращения графита в алмаз.* /Ю. В. Найдич, В. М. Первертайло, О. Б. Логинова и др. — В кн.: Сверхтвердые материалы. Вып. 1, Киев, 1979, с. 5—8.
12. *Корчагин А. П., Штеренлихт Л. М., Миль А. А.* Стойкость перлитных сталей в условиях гидротермального синтеза минералов. — В кн.: Физико-химическая механика материалов. Вып. 1, Киев, 1985, с. 189—194.
13. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М., Наука.
14. *Лейпунский О. И.* Об искусственных алмазах. — Успехи химии, 1939, т. 10, № 8, с. 40—43.
15. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов. М., Мир, 1974.
16. *Малова Д. Г., Фельдман Э. Б.* Напряженное состояние цилиндра под действием местных осесимметричных радиальных нагрузок. — Вестник машиностроения, 1975, № 9, с. 36—39.
17. *Малова Д. Г., Фельдман Э. Б., Венцовский Б. К.* Исследование напряженного состояния толстостенного цилиндра, находящегося под действием осесимметричных осевых нагрузок. — Химическое и нефтяное машиностроение, 1975, № 2, с. 7—9.
18. *Мейльман М. Л., Самойлович М. И.* Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М., Атомиздат, 1977.
19. *Методика рентгеновского исследования фазового состава включений в монокристаллах синтетического алмаза.* /Ю. А. Детчуев, Б. И. Заднепровский, В. А. Лаптев и др. — Заводская лаборатория, 1979, № 7, с. 624—625.
20. *Никитин В. И., Штеренлихт Л. М., Тимофеев А. Г.* Стойкость корпусных сталей против коррозионного растрескивания. — Тр. ЦКТИ, вып. 211, 1984, с. 34—44.
21. *Орлов Ю. Л., Бульбенков Н. А., Мартовицкий В. П.* Сферокристаллы алмаза — новый тип природных монокристаллов, имеющих волокнистое строение. — Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 3, с. 703—707.
22. *Пайка и сварка графита.* /Л. Т. Аникин, В. С. Дергунова, Г. А. Кравецкий и др. М., Металлургия, 1978.
23. *Получение и исследование синтетических полупроводниковых алмазов с различным типом проводимости.* /В. П. Бутузов, В. А. Лаптев, В. А. Преснов, Ю. М. Ротнер. — Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 2, с. 328—330.

24. Получение и исследование p - n -переходов на основе синтетических полупроводниковых алмазов. В. А. Лаптев, В. П. Бутузов, Ю. М. Ротнер и др. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 5, с. 1021—1024.
25. Ройтбурд А. Л. Особенности развития фазовых превращений. — В кн.: Проблемы современной кристаллографии. М., 1975, с. 345—369.
26. Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Хаджи В. Е. О радиационно-стимулированной диффузии щелочных ионов и протонов в кварце. — В кн.: Кристаллография, т. 17, вып. 1, М., 1972, с. 184—188.
27. Современная кристаллография. Т. 3. /А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др. М., Наука, 1980.
28. Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Хакимова Д. К. Углерод и его взаимодействия с металлами. М., Металлургия, 1978.
29. Фельдман Э. Б., Малова Д. Г., Румянцев О. В. Расчет на прочность и экспериментальное исследование напряженного состояния обтюратора двойного конического затвора сосудов высокого давления. — Химическое и нефтяное машиностроение, 1971, № 1, с. 10—13.
30. Физические исследования кварца. М., Недра, 1975.
31. Цинобер Л. И., Балакирев В. Г. Структурно-геометрический анализ модели границы бразильского двойника α -кварца. — Докл. АН СССР, т. 259, 1981, с. 846—850.
32. Чернов А. А. Теория устойчивости гранных форм роста кристаллов. — В кн.: Кристаллография, т. 16, вып. 4, М., 1971, с. 842—863.
33. Штеренлихт Л. М., Хаджи В. Е. К вопросу создания укрупненной футерованной аппаратуры. — В кн.: Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М., 1982, с. 35—37.
34. Штеренлихт Л. М., Шапошников А. А., Романов Л. Н. Аппаратура и методы гидротермального выращивания синтеза кристаллов. — В кн.: Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М., 1984, с. 34—37.
35. Штеренлихт Л. М., Шапошников А. А., Романов Л. Н. Аппараты гидротермального синтеза. — В кн.: Синтез монокристаллического минерального сырья. М., 1982, с. 63—67.
36. Cox R. T. EPR of an $S=2$ center in amethyst quartz and its possible identification as the d^4 ion Fe^{4+} . Solid State Phys., 1976, 9, p. 3355—3361.
37. Davies G. The nitrogen aggregate in diamond its symmetry and possible structure. — J. Phys. C: Solid St. Phys., 1976, v. 9, L, p. 537—542.
38. Donnay I. D., Le Page Y. Z. The vicissitudes of the lowquartz crystal sifting or the pitfalls of Enantiomorphism. Acta Cryst., 1978, vol. A 3n, p. 584—594.
39. Evans T., Zengdu Qi. The Kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond. Prac. R. Soc. London, 1982, A. 381, p. 159.
40. Fracture toughness determinations by indentation. A. G. Evans et al. J. Am. Ceram. Soc., 1976, v. 59, № 7—8, p. 371.
41. Grimm H., Dorner B. On the mechanism of the α - β phase transformation of quartz. J. Phys. Chem. Solids, 1975, v. 36, p. 407—413.
42. Kennedy C. S., Kennedy G. C. The equilibrium boundary between graphite and diamond. — J. Geophys. Res., 1976, v. 81, N 14, p. 2467—2470.
43. Mc Laren A. C., Osborn C. F., Sanders I. A. X-ray topographic study of dislocations in synthetic quartz. Phys. Stat. Sol. (a), 1971, 4, 235.
44. Transformation of the state of nitrogen in diamond. R. M. Chrenko et al. Nature, 1977, v. 270, N 5633, p. 141.
45. Yokota M., Narada R., Metani H. Interdiffusion in solid solution of the Ni-Mn binary alloy system. — J. Jap. Inst. Metals, 1979, 47, N 9, p. 783—799.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Часть I. СИНТЕТИЧЕСКИЙ КВАРЦ	4
Глава 1. Разработка отечественной технологии получения синтетических кристаллов кварца. М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер	4
Глава 2. Основы технологии гидротермального синтеза кварца. М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер, О. П. Комаров	19
Глава 3. Точечные дефекты синтетического кварца. М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер	52
Глава 4. Реальная структура синтетического кварца (дислокации, двойники, включения). М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер, Л. А. Гордиенко	81
Глава 5. Диэлектрические, механические и оптические свойства синтетического кварца. М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Циндер, С. В. Колдиева	130
Глава 6. Особенности механизмов роста кристаллов синтетического кварца. М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер	150
Глава 7. Разработка методов гидротермального синтеза ювелирных разновидностей кварца. М. И. Самойлович, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер	175
Часть II. АППАРАТУРА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА	198
Глава 8. Общее устройство аппаратов гидротермального синтеза. Л. М. Штеренлихт, Л. Н. Романов	198
Глава 9. Несущие сосуды аппаратов синтеза. Л. М. Штеренлихт	207
Глава 10. Прочностные расчеты несущего сосуда. Д. Г. Малова	223
Глава 11. Коррозия и защита от нее. Л. М. Штеренлихт	249
Глава 12. Теплотехника аппаратов гидротермального синтеза. Л. М. Штеренлихт	272
Глава 13. Эксплуатация аппаратов гидротермального синтеза. Л. М. Штеренлихт, Л. И. Романов	287
Часть III. СИНТЕЗ АЛМАЗА	301
Глава 14. Термодинамические особенности прямого превращения графита в алмаз и кристаллизация алмаза из пересыщенного раствора углерода. М. И. Самойлович, Н. Г. Санжарлинский	301
Глава 15. Аппаратура для синтеза алмаза. М. И. Самойлович, Б. И. Заднепровский	317
Глава 16. Физико-химические параметры и их роль в процессе кристаллизации алмаза в системе расплав металла—углерод. М. И. Самойлович, Н. Г. Санжарлинский, В. И. Заднепровский	336
Глава 17. Исследование процессов спонтанного зарождения и непрерывного роста алмазов в системе металл—графит. М. И. Самойлович, Н. Г. Санжарлинский, В. А. Лаптев	368
Глава 18. Внешняя и внутренняя морфология синтетических монокристаллов алмаза. М. И. Самойлович, В. А. Лаптев, Б. И. Заднепровский	390
Глава 19. Исследование реальной структуры синтетического алмаза спектроскопическими методами. М. И. Самойлович, В. А. Лаптев, Ю. А. Детчев	412
Глава 20. Основные физико-технические свойства синтетических монокристаллов алмаза. М. И. Самойлович, В. А. Лаптев, Ю. А. Детчев	449
Глава 21. Физико-химические основы выделения алмазов из сплавов в расплаве солей. Н. И. Петрова	462
Список литературы	485