

на правах рукописи



ТОМАС Виктор Габриэлевич

**СВОБОДНЫЙ РОСТ НЕСИНГУЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

НОВОСИБИРСК
2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук
Асхабов Асхаб Магометович, профессор, академик РАН

доктор физико-математических наук,
Волошин Алексей Эдуардович, профессор

доктор геолого-минералогических наук,
Димитрова Ольга Владимировна

Ведущая организация:

Институт экспериментальной минералогии им. ак. Д.С. Коржинского
РАН, г. Черногловка

Защита состоится **3 марта 2022 года в 11 часов** на заседании диссертационного совета Д003.067.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского Отделения РАН (в конференц-зале).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3
Факс: 8 (383) 333-21-30, 333-27-92
e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИГМ СО РАН <http://www.igm.nsc.ru>, раздел «Образование».

Автореферат разослан «24» декабря 2021 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.Г.-М.Н.

О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований. Вопросы о механизме роста кристаллов несингулярными поверхностями и, в целом, проблема регенерации кристаллов, привлекают внимание исследователей уже более столетия (Вульф, 1895; Артемьев, 1915; Шубников, 1935; Хонигман, 1961; Асхабов, 1979). Несмотря на обширную эмпирическую базу по этому вопросу, до недавнего времени не существовало единой теории, способной количественно описать процессы роста таких поверхностей, что говорит об актуальности ее разработки. Эта теория будет полезна и для исследований в области генетической минералогии в силу того, что морфологические формы регенерировавших кристаллов, в сравнении с формами кристаллов, растущих в квазистационарных условиях, оказываются существенно более информативными (Асхабов, 1979). Кроме того, промышленное выращивание кристаллов, по экономическим соображениям, часто сопряжено с ростом на затравки, параллельные несингулярным поверхностям. Наличие теоретической базы по рассматриваемому вопросу будет способствовать оптимизации ростовых процессов и повышению качества выращенного материала.

Основная цель данной диссертационной работы состоит в разработке физической модели роста несингулярных поверхностей, адекватно описывающей реальные ростовые процессы. Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. На модельных кристаллах проверить и дополнить имеющиеся эмпирические данные по росту несингулярных поверхностей, сконцентрировав внимание на кинематике роста таких поверхностей и эволюции их фронта роста. Эта задача предполагала решение объемных вспомогательных подзадач:
 - оптимизация процессов роста таких кристаллов, направленная на возможность получения количественно воспроизводимых результатов;
 - разработку методик определения скоростей роста различных одновременно растущих кристаллических поверхностей и, собственно, измерение скоростей роста различных кристаллографических направлений на модельных кристаллах.
2. Исследовать тонкие детали внутреннего строения сформированных пирамид роста таких поверхностей, обусловленные специфическим механизмом их роста.
3. На базе предыдущих исследований и собственных результатов предложить физическую модель роста несингулярных поверхностей.

4. Оформить физическую модель в виде вычислительной программы для компьютера, провести численное моделирование изучаемых процессов и сопоставить результаты с результатами реальных экспериментов по росту несингулярных поверхностей с целью проверки качественного и количественного соответствия модели реальному росту.
5. Продемонстрировать применимость предлагаемой физической модели для описания других вопросов реального кристаллогенеза.

Материалы и методы. Работа базируется на фактическом материале более 3000 гидротермальных экспериментов по росту кристаллов берилла и корунда в области давлений до 3кбар и температур до 700°C, свыше 300 экспериментов по регенерации кристаллов алюмокалиевых квасцов в низко-температурных водных растворах и порядка 200 численных экспериментов. В процессе исследований созданы авторские методики проведения гидротермального роста кристаллов и способы сбора и обработки экспериментальных данных.

При изучении выращенных кристаллов использовались традиционные и современные методы, включая гониометрический, рентгенофазовый, методы инфракрасной спектроскопии, оптической и конфокально-оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, электронно-зондовый микроанализ, масс-спектрометрический анализ и химический анализ составов методами «мокрой» химии. Инструментальные исследования были проведены на приборных базах Аналитического центра ИГиМ СО РАН, ИТПМ СО РАН, ИФП СО РАН, лабораторий НГУ, МГУ, МФТИ и Института Йозефа Стефана (Словения).

Структура диссертационной работы. Работа состоит из Введения, шести глав, Заключения и списка использованной литературы. Общий объем диссертации составляет 300 листов формата А4, текст диссертации сопровождается 107 иллюстрациями и 17 таблицами. Библиография включает 259 наименований.

В главе 1 обсуждается история развития понятия свободной энергии кристаллических поверхностей и методов ее оценки. Критически рассматриваются интерпретации накопленного эмпирического материала и используемой терминологии. На базе такого рассмотрения формулируются задачи исследований. Глава 2 представляет информацию о методах роста кристаллов и исследований выращенного материала. Особое внимание уделяется ростовым методикам, содержащим ряд оригинальных решений.

В третьей главе автор представляет собственные экспериментальные данные об эволюции растущих несингулярных поверхностей кристаллов

берилла и корунда и рассматривает факторы, влияющие на этот процесс. Эти результаты сопоставляются с данными других исследователей, вычленяются общие для регенерирующих кристаллов различных веществ закономерности, на которых базируется наша физическая модель. В главе 4 мы рассматриваем тонкие детали строения и состава кристаллического вещества в пирамидах роста несингулярных поверхностей корунда и берилла, сопоставляем специфику строения таких пирамид роста с особенностями ростового процесса.

Пятая глава является центральной в нашей работе. В ней формулируется физическая модель роста несингулярных поверхностей и поясняется механизм ее функционирования, излагаются алгоритмы оформления модели в виде компьютерных программ, позволяющих проводить численные эксперименты. Автор, сопоставив результаты численных и реальных экспериментов, демонстрирует адекватность предлагаемой модели.

Глава 6 приводит пример применения используемых моделью подходов к решению других задач кристаллогенеза. Кроме того, в эту главу мы включили материалы, являющиеся прямым следствием изложенных в предыдущих главах результатов и обладающих самостоятельной ценностью.

Защищаемые положения

1. Грани наиболее быстрорастущих, возможных для данных ростовых условий, простых форм, не проявляющиеся в виде плоских участков на регенерирующих шарах, но фиксирующиеся в огранке субиндивидов, могут расти плоским фронтом при условии точной параллельности протяженной затравочной пластины этим граням.
2. Объем, сформированный растущей несингулярной поверхностью кристалла, представляют собой совокупность большого числа кристаллографически параллельных друг другу пирамид роста граней, ограняющих субиндивиды. По границам этих пирамид роста развиваются плоские краевые дислокации, порождающие системы напряжений, оптически различимые в виде так называемых свилей. Эти напряжения приводят к появлению локальных нарушений стехиометрии в областях, близких к таким границам, и образованию по границам наноразмерных включений посторонних фаз.
3. Причиной формирования макроскопически шероховатого фронта роста несингулярной поверхности, состоящего из большого числа субиндивидов, является наличие на такой поверхности к моменту начала ее роста исходных и новообразованных микроскопических выступов и углублений.

4. Движущими силами геометрического отбора между субиндивидами на фронте роста несингулярных поверхностей являются: (а) неравенство скоростей роста граней различных простых форм, ограничивающих субиндивиды, и (б) морфологические, геометрические и кристаллографические особенности элементов шероховатого рельефа этой поверхности перед началом ростового процесса.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые предлагается целостная физическая модель роста несингулярных поверхностей кристаллов, количественно описывающая результаты реальных ростовых экспериментов. Мы объясняем генезис макроскопически шероховатого фронта роста на таких объектах и движущие силы геометрического отбора между субиндивидами на растущих несингулярных поверхностях. В работе впервые изучены тонкие (наномасштабные) особенности внутреннего строения пирамид роста несингулярных поверхностей и получен ряд принципиально новых результатов, описывающих природу напряжений в таких кристаллах и объясняющих возникновение в них оптических аномалий – одного из основных диагностических признаков подобного материала. Предложенный автором новый механизм образования антискелетных форм кристаллов в результате их роста после частичного растворения демонстрирует возможность применения подходов предлагаемой модели к решению различных вопросов кристаллогенеза, связанных с регенерацией.

Практическая значимость работы отражена в методических решениях, которые были реализованы в промышленных технологических процессах гидротермального роста кристаллов различных разновидностей берилла и корунда. В частности, на примере кристаллов этих соединений была продемонстрирована возможность роста отдельных быстрорастущих направлений плоским фронтом, позволяющая выращивать качественный кристаллический материал с экономически приемлемыми скоростями. Авторская методика выращивания кристаллов на выпукло-вогнутые затравки позволяет значительно упростить экспериментальное определение соотношений скоростей роста граней различных простых форм, повысить его точность и чувствительность. Предложенная физическая модель послужит отправной точкой для дальнейших исследований в области регенерации кристаллов и позволит ускорить разработку технологий роста новых кристаллов, использующих затравки, ориентированные параллельно несингулярным поверхностям. Важным результатом работы является обнаруженный нами эффект самоориентации растущих макроскопических кристаллов при их контакте.

Апробация работы.

Основные выводы и положения работы были представлены на следующих совещаниях: IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» (Александров, 1999); IX национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2000), IV Международная конференция "Рост кристаллов и тепломассоперенос" (Обнинск, 2001), I Международной Конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Санкт-Петербург, 2001), X национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2002), XI национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2004), VI Международной конференции "Рост кристаллов и тепломассоперенос" (Обнинск, 2005), Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2006), XII национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2006), II Международной Конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Санкт-Петербург, 2007), Международной Конференции Федоровская сессия (Санкт-Петербург, 2008), III Международной Конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013), Конференции с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Сыктывкар, 2020).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР по проектам «Физическое моделирование процессов роста кристаллов в расплавах и растворах», «Физико-химическое моделирование геодинамических процессов и минералообразования в коре и мантии Земли», «Экспериментальное и теоретическое моделирование тепловой и гидродинамической структуры термохимического плюма и влияния плюмов на состав и строение литосферы. Исследования поддержаны грантами «Университеты России» УР 09-01-024, УР 09-01-218 и Словенско-Российскими билатеральными грантами VI-RU/14-15-0025, VI-RU/16-18-004.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 33 работы, в том числе: 18 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базе данных Web of Science (7 из них – в журналах квартиля Q1 по направлению «Кристаллография»), 5 статей в тематических сборниках, 9 тезисов докладов, получен 1 патент РФ.

Благодарности

Автор с особым теплом благодарит своих наставников, сыгравших большую роль в становлении его, как исследователя: к.г.-м.н. И.Т. Бакуменко, к.ф.-м.н. Т.А. Годунову, д.г.-м.н. А.А. Годовикова, к.г.-м.н. Н.А. Кулик, И.М. Лаврентьеву (все НГУ), к.г.-м.н. А.С. Лебедева, к.г.-м.н. В.А. Кляхина, д.г.-м.н. Д.В. Калинина и к.ф.-м.н. С.В. Воселя (все

ИГиМ СО РАН). Автор выражает глубокую признательность своим коллегам д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянову и д.г.-м.н. С.З. Смирнову, взявшим на себя большую работу по критическому ознакомлению с содержанием диссертационной работы.

Сердечную благодарность выражаем коллегам, в совместном сотрудничестве с которыми получены многие результаты настоящей работы: д.г.-м.н. Т.Б. Беккер, к.г.-м.н. П.Н. Гаврюшкину, д.ф.-м.н. Р.И. Машковцеву, к.г.-м.н. Д.А. Фурсенко (все ИГиМ СО РАН); к.ф.-м.н. С.П. Белинскому (НГУ); С.П. Демину, В.С. Мальцеву, И.Б.Фурсенко (все ООО Тайрус); В.Н. Ковалеву (МГУ), д-ру Н. Данеу и д-ру А. Рёчнику (оба И-т Й. Стефана, Любляна, Словения).

Свою признательность адресую к.г.-м.н. Ю.М. Борздову, д.г.-м.н. А.Г. Соколу, и д.г.-м.н. А.Ф. Хохрякову (все ИГиМ СОРАН), к.х.н. В.И. Косякову (ИНХ СО РАН), д.х.н. Л.Н. Демьянец (ИК РАН, Москва), д.г.-м.н. Е.Б. Трейвусу (С-ПбГУ, Санкт-Петербург), обсуждения отдельных моментов работы с которыми оказались весьма полезны. При проведении аналитических работ большую помощь автору оказали к.г.-м.н. Н.С. Карманов, О.А. Козьменко, к.г.-м.н. Е.Н. Нигматулина, В.С. Павлюченко, к.г.-м.н. А.Л. Рагозин, О.Н. Торяник.

Автор благодарен коллегам по ООО Тайрус, осуществлявшим техническое сопровождение исследований: В.Ф. Запорожко, М.П. Коробкову, А.В. Лешко, Т.П. Рагозиной и к.ф.-м.н. В.В. Рубанову.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цели и задачи исследования, а также защищаемые положения диссертационной работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Рост несингулярных поверхностей кристаллов: ретроспективный анализ проблемы.

В Главе 1 формулируется ряд используемых в работе терминов и дается их пояснение. Необходимость этого раздела объясняется тем, что ряд терминов имеет излишне широкое толкование.

Поскольку термины «сингулярная грань» и «несингулярная поверхность» прямо связаны с анизотропией локальной поверхностной энергии, в §1.1 рассматривается история становления понятия удельной свободной энергии граней и связь этой величины с равновесной и реальной формами кристалла. Первая из них задается принципом Гиббса – Кюри – Вульфа, согласно которому минимум поверхностной энергии при

данном объеме кристалла достигается при таком взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки внутри многогранника на расстояния, пропорциональные удельным свободным энергиям граней (Gibbs, 1879; Curie, 1885; Вульф, 1895; Volmer, 1939; Herring, 1951; Miracle-Sole, 1995). Реальные формы кристаллов при росте последних из пересыщенных растворов (т.е. в заведомо неравновесных условиях) определяются свободными поверхностными энергиями граней лишь для случая их микронных размеров (Лодиз и Паркер, 1974); при росте макроскопических кристаллов кинетические факторы существенно превосходят вклад свободной поверхностной энергии. Габитус макроскопических кристаллов определяется соотношением скоростей роста граней и углами между нормальными к ним в соответствии с критерием Бёргстрема (Бакли, 1954; Prywer, 1995):

$$\cos \alpha \leq \frac{V_a}{V_b} \leq \frac{1}{\cos \alpha}, \quad 0 < \alpha < \pi/2,$$

где α – угол между нормальными к граням a и b , V_a и V_b – скорости роста этих граней соответственно. Величины V_a и V_b связаны с удельной свободной поверхностной энергией соответствующих граней, однако эта связь нелинейная и определяется в первую очередь механизмом роста граней (Чернов и др., 1980).

В §1.2 так же в исторической ретроспективе рассматриваются различные подходы к оценке удельной свободной энергии грани, как качественные, так и количественные. Особое внимание уделяется методу ПЦС (Hartman and Perdok, 1955), как, с одной стороны, наиболее разработанному, так и, с другой стороны, допускающему совмещение с различными вычислительными методами (например, с позиций теории функционала плотности).

Рассмотрению анизотропии удельной поверхностной энергии с позиций ПЦС-теории посвящен §1.3. Автором выделяются 0-, 1- и двумерные участки поверхности кристаллов с повышенной локальной энергетикой. Из одномерных, наибольшее внимание уделяется выходам на поверхность различных нарушений сплошности кристаллов (двойниковые границы, краевые и частичные дислокации). Для единственного представителя двумерных участков с высокой локальной удельной поверхностной энергией вводится термин «регенерационная поверхность» - любая поверхность (плоская или изогнутая), не параллельная ни одной из возможных для данных условий граней кристалла. Большое внимание уделяется анализу топологии графических представлений анизотропии удельной свободной поверхности кристаллов – диаграммам Вульфа. Обсуждаются особые, сингулярные, элементы этих диаграмм, приводится критика понятий «сингулярный минимум», «сингулярная грань».

§1.4 посвящен анализу существующих представлений о росте несингулярных поверхностей. Наибольшее внимание уделяется таким вопросам, как:

- морфологические особенности и эволюция растущих несингулярных поверхностей;
- внутреннее строение пирамиды роста несингулярной поверхности;
- природа микрограней, ограничивающих субиндивиды на фронте роста несингулярной поверхности;
- взгляды на механизмы роста несингулярных поверхностей.

Изложенные в этом параграфе данные позволили сформулировать перечисленные выше задачи исследования, обоснование которых в виде резюме приведено в §1.5.

Глава 2. Методы выращивания и исследования полученных кристаллов.

В главе приводится основная информация по применяемым методам. Различные их специфические модификации рассматриваются непосредственно по месту использования для слитности восприятия читателем изложенного материала.

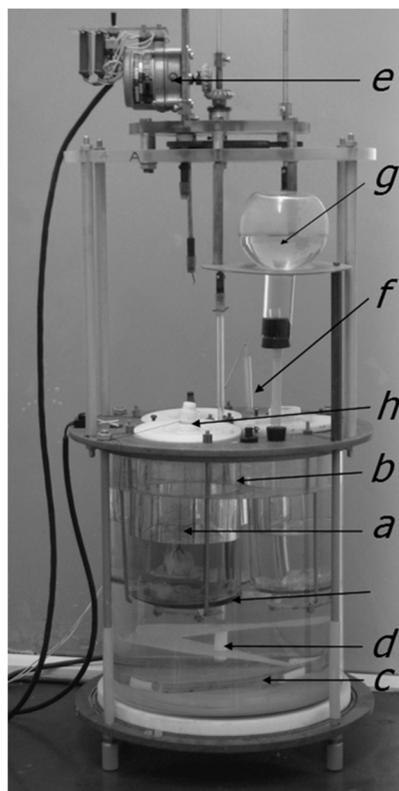
В §2.1 приводится характеристика объектов исследования – выращиваемые из низкотемпературных водных растворов кристаллы алюмокалиевых квасцов (далее **АКК**), $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (симметрия $Pa\bar{3}$), и выращиваемые из гидротермальных растворов берилл, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (симметрия $P6/mcc$) и корунд, $\alpha-Al_2O_3$ (симметрия $R\bar{3}c$).

Выбор **АКК** обусловлен, во-первых, огромным объемом накопленного фактического материала по регенерации кристаллов квасцов, что значительно сокращало масштаб экспериментальных исследований. Во-вторых, методика роста из низкотемпературных водных растворов является относительно простой и потому открывает широкий простор для использования различных способов сбора и обработки информации (визуальный контроль, весовой контроль, специфические способы внесения затравок и т.п.). К недостаткам этого объекта исследований следует отнести низкую твердость и прочность квасцов, что затрудняет приготовление из них препаратов для исследований внутреннего строения кристаллов. Кроме того, присутствие в составе квасцов кристаллизационной воды сильно затрудняет исследование их поверхности методами, требующими использования вакуума (например, электронной микроскопии).

Рост несингулярных поверхностей кристаллов берилла и корунда, наоборот, изучен весьма слабо, поэтому получение новой информации для

этих объектов имеет самостоятельную ценность. Это тем более важно, если учесть практическую значимость такой информации – она сразу может быть прямо использована для совершенствования технологий выращивания кристаллов этих минералов. Кроме того, высокая прочность и твердость этих веществ делает их идеальными объектами для приготовления тонкослойных препаратов, пригодных для исследования внутреннего строения. Отсутствие в их составе кристаллизационной воды обуславливает возможность применения к таким препаратам методов электронно-зондового анализа и электронной микроскопии.

§2.2 посвящен описанию процедур подготовки к проведению ростовых экспериментов и, собственно, использованных методов выращивания кристаллов. Рост из низкотемпературных водных растворов осуществлялся на ростовой установке конструкции СКТБ Монокристаллов СО АН СССР (Новосибирск). Схема установки приведена на рис. 1. Кристаллизаторами служили стеклянные двухлитровые стаканы (а), по трое размещенные в десятилитровом бóльшем стеклянном стакане, используемом в качестве термостата (b), уровень воды в котором превосходил уровень раствора в кристаллизаторах. Нагрев воды в кристаллизаторе осуществлялся омическим нагревателем (c), размещенным в изогнутой кольцом стеклянной трубке, заполненной силиконовым маслом.



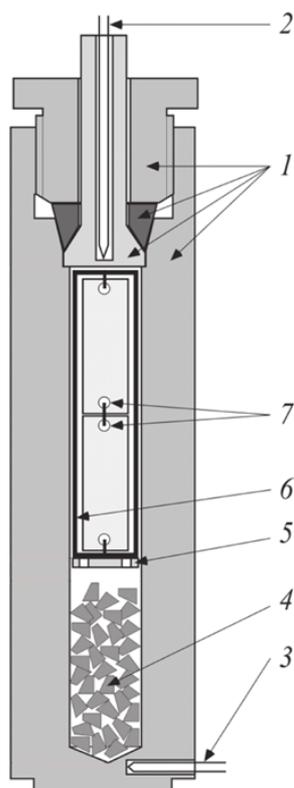
Выравнивание температуры в термостате осуществлялось четырехлопастной мешалкой (d), подсоединенной к реверсивному двигателю с редуктором (e). Контроль и регулировка температуры термостата производились с помощью хромель-алюмелевой термопары (f), подключенной к регулятору «ПРОТЕРМ-100». Точность поддержания температуры в термостате составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Уровень воды в термостате поддерживался «поилкой» (g). Испарению раствора из кристаллизаторов препятствовали плотно закрывающиеся взаимозаменяемые фторопластовые крышки (h),

Рис. 1. Установка для роста кристаллов из низкотемпературных водных растворов. На рисунке: a – кристаллизатор, b – термостат, c – нагреватель, d – мешалка, e – реверсивный двигатель с редуктором, f – стеклянный чехол с термопарой, g – «поилка», h – фторопластовые крышки кристаллизаторов. Фото П.Н. Гаврюшкина.

на которых монтировались кристаллы. Исходным сырьем для проведения экспериментов по росту кристаллов АКК служил дважды перекристаллизованный реактив с исходной чистотой «чда». Сам рост осуществлялся по методу снижения температуры или методу испарения растворителя (Петров и др., 1983), в зависимости от конкретных задач.

Приготовление из монокристаллов АКК ориентированных затравочных пластин и блоков производилось с помощью стрипсовой маятниковой пилы с гониометрическим кристаллодержателем. Погрешность ориентировки пластин по обоим полярным углам не превосходила $\pm 0.5^\circ$. На пиле из объемных кристаллов вырезались плоские пластины толщиной ~ 5 мм параллельно направлениям $\{111\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{112\}$, $\{221\}$ и несингулярной поверхности кварцов с индексами $\{30.30.19\}$ (т.е. слабо отклоненная от $\{332\}$). Юстировка кристаллов осуществлялась по диагональной зоне.

Гидротермальный метод роста кристаллов (Вильке, 1977) использовался при изучении роста несингулярных поверхностей на кристаллах различных разновидностей берилла и корунда. Для роста кристаллов берилла использовался метод перекристаллизации на затравку шихты природного берилла (рис.2) и синтез из оксидов SiO_2 (ориентированный блок синтетического кварца), Al_2O_3 (плавленый электрокорунд фракции 5-7 мм) и керамики BeO (таблетки $\varnothing 6$ мм). Для



выращивания чистых разновидностей берилла (допированных примесью конкретного элемента) во избежание загрязнения выращенных кристаллов примесями компонентов стали автоклава, процесс роста вели в герметичных «плавающих» золотых вкладышах. Температура ростового процесса $T_{av} = (T_b + T_u) / 2 \approx 600^\circ\text{C}$, $\Delta T = T_b - T_u \approx 70^\circ\text{C}$, где T_b и T_u –

Рис. 2. Схема автоклава, использованного для гидротермального роста кристаллов, и его загрузки по варианту перекристаллизации. На рисунке: 1 – автоклав в сборе (стрелками показаны его различные конструктивные элементы – корпус, обтюратор, уплотнительное кольцо и нажимная гайка); 2 и 3 – верхняя и нижняя термопары соответственно, расположенные в специальных цилиндрических «карманах» в корпусе автоклава и обтюлятора. Элементы заполнения внутренней полости автоклава: 4 – шихта; 5 – диафрагма с отверстиями, разделяющая рабочую полость автоклава на зону растворения (внизу) и зону роста; 6 – рамка с закрепленными на ней затравочными пластинами (7).

температуры, измеряемые термопарами 3 и 2 (рис. 2) соответственно. Давление внутри автоклава определялось коэффициентом заполнения водным раствором и обычно составляло при заданном T_{av} величину ~ 1.5 кбар. Рост осуществлялся, как правило, с использованием сложного литиево-фторидного минерализатора (Лебедев и др., 1986). Иногда использовались так же натриево-фторидный (Лебедев и др., 1986) и минерализатор на базе 4N раствора NH_4Cl (Flanigen and Mumbach, 1971).

Рост кристаллов корунда осуществлялся перекристаллизацией плавленного электрокорунда фракции 5 - 7 мм на затравку в водных растворах на базе $KHCO_3$ (Laudise and Ballman, 1957) при $T_{av} \approx 500^\circ C$, $\Delta T \approx 40^\circ C$ и давлениях ~ 1.5 кбар. Во избежание загрязнения выросшего слоя компонентами стали автоклава, ростовой процесс всегда вели в герметичных «плавающих» вкладышах из инертного материала.

Отдельный раздел Главы 2 посвящен методам определения относительных скоростей роста граней и несингулярных поверхностей. Для роста кристаллов АКК была разработана система мониторинга изменения веса ориентированных затравочных пластин в ходе роста (торцы затравок во избежание разрастания вширь в ходе эксперимента, исходно покрывались водостойким лаком). Фиксация веса затравки начиналась через 5 – 7 секунд после помещения ее в раствор, в течение которых прекращались колебания весов. Далее вес затравки (разрешение 1 мг), помещенной в раствор (P_c), фиксировался в течение всего ростового процесса с интервалом 5 секунд. Полученные текущие значения P_c пересчитывались на истинный вес затравки (P) по формуле $P = P_c \cdot \rho_c / (\rho_c - \rho_l)$, где $\rho_c = 1.757 \text{ г/см}^3$ – плотность кристаллов АКК и ρ_l – измеренная нами плотность насыщенного раствора (например, при $40.5^\circ C$ она составляет 1.095 г/см^3). Для затравки площадью 20 см^2 весовое разрешение в 1 мг позволяет разрешить прирост толщины ~ 0.7 мкм. Прирост массы затравки пересчитывался в прирост ее толщины с учетом измеренной палеткой (погрешность 2%) площади растущей поверхности.

Мониторинг изменения скоростей роста различных направлений кристаллов берилла и корунда осуществлялся с использованием доработанного нами метода индуцированной температурной зональности (Damen and Robertson, 1972; Лебедев и др., 1983). Суть метода заключается в кратковременном отключении электропитания ростовой печи с автоклавами и его последующем включении на прежнее задание температуры нагревателей. Момент кратковременного снижения температуры фиксируется в выросшем слое в виде четко различимых зон.

Для фиксации всех возможных для заданных условий роста простых форм и измерения скоростей их роста на кристаллах берилла и корунда

нами было предложено использование выпукло-вогнутых затравок (Томас, 2000; Томас и Демин, 2001) в условиях температурных отсеков. Пример регенерировавших подобных затравок приведен на рис. 3. Метод базируется на факте, согласно которому на выпуклых поверхностях в результате геометрического отбора разрастаются наиболее медленно растущие грани, а на вогнутых – наиболее быстрорастущие (Штернберг, 1972). При ориентировке осей цилиндрических поверхностей «серпа» параллельно оси той или иной кристаллографической зоне удастся зафиксировать для исследований все грани, принадлежащие этой зоне. Из регенерировавшей в условиях ежедневных температурных отсеков выпукло-вогнутой затравки приготавливались шлифы, перпендикулярные интересующим нас граням, на которых и определялись скорости роста последних.

В последнем параграфе Главы (§2.3) вкратце рассматриваются использованные нами инструментальные методы исследований, а именно:

- исследования поверхности затравочных пластин и выросших кристаллов. Таковые включали в себя
 - профилометрическое измерение шероховатости затравочных пластин АКК, берилла и корунда различных ориентировок с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus Lext OLS 4000 (ООО Мелитек, г. Москва) и профилометра Taylor-Hobson (МГУ, г. Москва). Здесь же излагается смысл параметров шероховатости Rz и Sm (максимальная вертикальная амплитуда шероховатостей и средний горизонтальный шаг между выступами соответственно), активно использующихся в других главах.

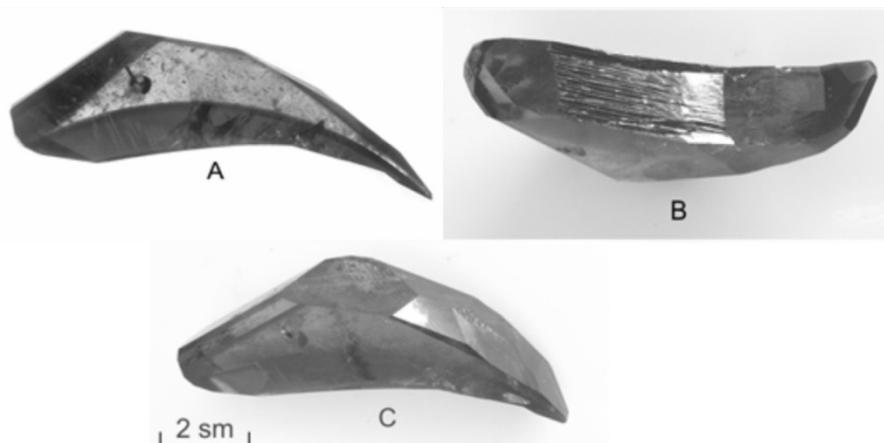


Рис. 3. Регенерация выпукло-вогнутых затравок берилла. Ось цилиндрических поверхностей затравки параллельна $[1\bar{1}00]$. А - $[1\bar{1}00]$ перпендикулярна плоскости рисунка; В, С – вид на регенерировавшие вогнутую и выпуклую цилиндрические поверхности соответственно.

- определение набора простых форм, участвующих в построении субиндивидов на растущих несингулярных поверхностях АКК, берилла и корунда. Использовался оптический двукружный гониометр ZRG3. Юстировка образцов АКК осуществлялась по граням {111}. Для берилла и корунда юстировка производилась по граням призм $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$ соответственно. Погрешность измерений углов ρ и ϕ для граней несингулярной поверхности – 2° .
- подсчет количества субиндивидов на различных несингулярных поверхностях после ростовых экспериментов различной длительности. Подсчет проводили на макрофотографиях несингулярных поверхностей, полученных с использованием микроскопа Olympus BX-51 с фотокамерой Olympus ColourView III (ИГМ СО РАН, Новосибирск). Тонкие детали строения фронта несингулярных поверхностей изучались на сканирующем электронном микроскопе Mira-3LMU TESCAN (ИГМ СО РАН, Новосибирск).
- определение протяженности плоских округлых участков на регенерирующих шарах, которые так же осуществлялись по макрофотографиям, полученным с использованием микроскопа Olympus BX-51.
- валовый и локальный химические анализы исходных веществ и выросших кристаллов. Полный химический анализ кристаллов берилла осуществлялся методами «мокрой» химии и методом LA ICP MS на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой XSERIES2 ICP-MS, Thermo Scientific Company (НГУ, Новосибирск). Частичные анализы, в том числе и съемка распределений компонентов по образцу, выполнялось на рентгеновских микроанализаторах JXA-5A и JXA-8100 фирмы JEOL (ИГМ СО РАН). Так же использовался совмещенный с просвечивающим микроскопом высокого разрешения EDS спектрометр ISIS 300, фирмы Oxford Instruments (Институт Стефана, Словения). Информацию о содержании следов воды и ее форме нахождения в кристаллах корунда мы получали ИК-спектроскопически. Использовался спектрометр Bruker Vertex 70, совмещенный с микроскопом Hyperion 2000 (ИГМ СО РАН, МФТИ).
- исследование деталей внутреннего строения выросших кристаллов берилла и корунда. Осуществлялось методами оптической микроскопии на специально приготовленных шлифах (см. выше) и с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) на базе аппаратуры Института Стефана (Любляна, Словения). Электронные дифракционные картины (EDP) и структурные модели

рассчитывались с использованием программного обеспечения CrystalMaker®.

Глава 3. Эволюция фронтов несингулярных поверхностей кристаллов берилла и корунда, растущих из гидротермальных растворов.

Аналогичные вопросы в отношении одного из обсуждаемых объектов исследования – кристаллов алюмокалиевых квасцов, растущих несингулярными поверхностями, достаточно подробно рассмотрены в главе 1, и потому в настоящей главе не затрагиваются.

В §3.1 рассматривается кинетика перестройки несингулярной поверхности берилла $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ в ходе ее роста. В ходе вывода автоклавов в режим и в течение последующих 0.5 – 1.5 суток происходит насыщение гидротермального раствора компонентами берилловой шихты, что сопровождается селективным протравливанием поверхности затравочных пластин. Характер такого протравливания определяется дефектностью кристаллов, из которых приготовлены затравки. Поверхность затравок, приготовленных из предварительно выращенных кристаллов берилла (наросший слой которых содержит большое число напряженных границ секторов роста микрограней) приобретает в результате начального травления сильно расчлененный рельеф (рис. 4а). Причем, резистивность

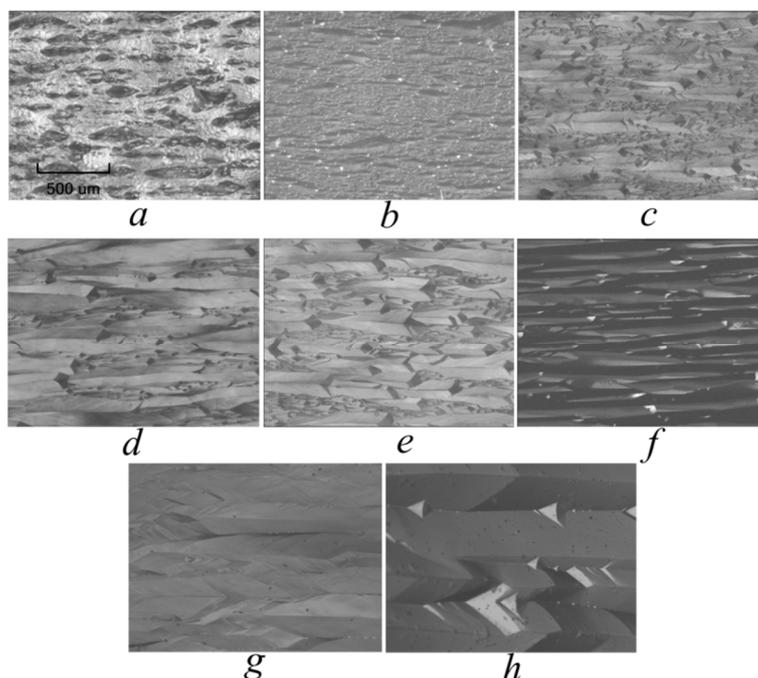


Рис. 4. Микрофотографии поверхности $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ затравок, выпиленных из кристалла синтетического изумруда и экспонировавшихся в условиях роста в течение: (a) 0.33 сут., (b) 0.66 сут., (c) 1 сут., (d) 2 сут., (e) 3 сут., (f) 5 сут., (g) 8 сут., (h) 28 сут. Масштабная линейка на всех фотографиях одинаковая – 500 μm.

отдельных участков к селективному травлению различная – наряду со слабо протравленными участками, характеризующимися шероховатостью поверхности, близкой к шероховатости исходных затравок ($Rz=5$, $Sm=20\mu m$), встречаются многочисленные углубления длиной до $500\mu m$ и глубиной до $30\mu m$.

Поверхности остальных затравок, с экспозицией в условиях роста 0.66 и более суток, сформированы уже в условиях роста. При 0.66 сут. (рис. 4b) на растущей поверхности еще прослеживаются многочисленные крупные углубления, описанные в предыдущем абзаце, претерпевшие регенерацию. Число таких углублений близко к таковому с рис. 4а. Мелкие изометричные шероховатости поверхности размером $\sim 20\mu m$ с рис. 4а на поверхности, изображенной на рис. 4b, уже преобразованы в веретенообразные субиндивиды, удлиненные перпендикулярно $[1\bar{1}00]$. Поперечные размеры субиндивидов, покрытых микрогранями большого числа различных простых форм, еще сохраняются на уровне $\sim 20\mu m$, но продольные – уже увеличены в 2-3 раза.

С увеличением экспозиции в ряду 0.66-28 сут. происходит увеличение и поперечных, и продольных размеров субиндивидов (т.е. снижение концентрации субиндивидов на единицу растущей поверхности), что однозначно свидетельствует о реализации геометрического отбора между субиндивидами (Лебедев и Асхабов, 1984; Гаврюшкин и Томас, 2009). При этом отношение продольных к поперечным размерам субиндивидов так же возрастает до 5-7. Среднее количество субиндивидов (C) на единицу длины профиля, параллельного $[1\bar{1}00]$, как функция экспозиции затравки (t), хорошо приближается степенным законом $C = 34.055 t^{-0.743}$ (рис.5).

Помимо субиндивидов, эволюционирующих на растущей несингулярной поверхности в результате геометрического отбора со своими соседями, отмечаются и новообразованные субиндивиды (рис. 4h). Такие проявляются в виде цепочек мелких субиндивидов во впадинах между крупными субиндивидами. По форме они отличаются от других

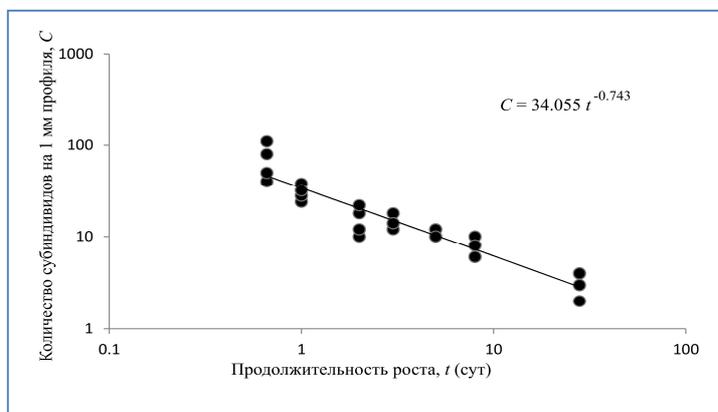


Рис. 5. Зависимость количества субиндивидов на 1 мм профиля, параллельного $[1\bar{1}00]$, на поверхности $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ затравок, выпиленных из кристалла синтетического изумруда, от экспозиции в условиях роста.

субиндивидов и в силу этого быстро поглощаются боковыми склонами своих соседей и в дальнейшем геометрическом отборе участия не принимают. Поэтому при построении модели мы будем в первом приближении считать, что новые субиндивиды на растущей регенерационной поверхности не образуются.

Эксперименты, аналогичные описанным выше, но уже с затравками, приготовленными из высококачественных природных кристаллов берилла с месторождения Володарско-Волынское (Украина) демонстрируют иной путь эволюции фронта роста. Подобные кристаллы характеризуются низкой плотностью дислокаций, наиболее важными из которых являются границы срастания параллельных сростков. Результаты экспериментов, представленные так же в виде коллажа, приведены на рис. 6. Видно, что селективное воздействие гидротермального раствора на поверхность берилла в ходе насыщения этого раствора компонентами сохраняется, но протравливание локализовано только в пределах границы срастания параллельного сростка (верхняя половина рис. 6а). Для остальной же части затравки, лишенной крупных планарных дефектов гидротермальный раствор оказывает явное полирующее воздействие – горизонтальный

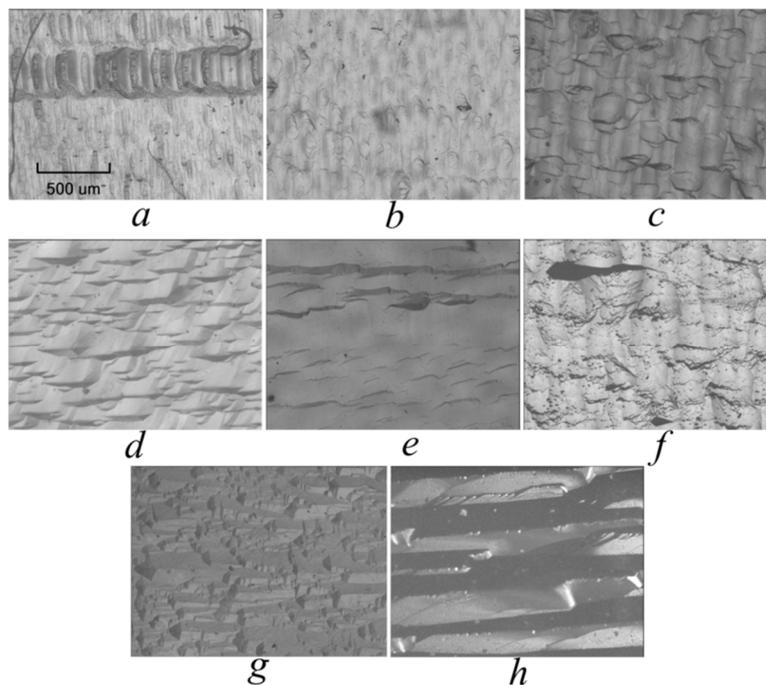


Рис. 6. Микрофотографии поверхности $\{5.5.\overline{10}.6\}$ затравок, выпиленных из качественного кристалла природного берилла с месторождения Володарско-Волынское (Украина) и экспонировавшихся в условиях роста в течение: (а) 0.33 сут., (b) 0.66 сут., (с) 1 сут., (d) 2 сут., (e) 3 сут., (f) 5 сут., (g) 8 сут., (h) 28 сут. Масштабная линейка на всех фотографиях одинаковая – 500 μm .

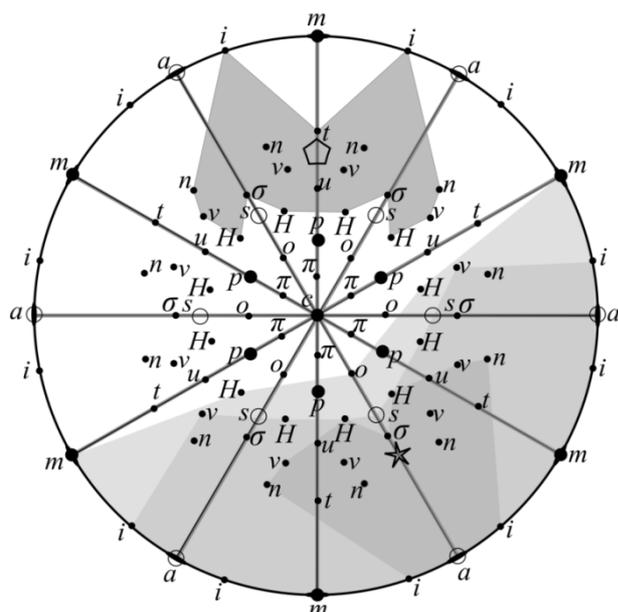
параметр шероховатости поверхности $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ Sm сохраняет свое значение $\sim 20 \mu\text{m}$, тогда как вертикальная амплитуда снижается в 3 раза до $R_z \sim 1.5 \mu\text{m}$.

Попарное сопоставление соответствующих фотографий с коллажей рис. 4 и рис. 6 показывает внешне иной путь эволюции поверхности $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ на низкодефектной затравке в ходе ее роста. В последнем случае так же происходит процесс укрупнения субиндивидов (т.е. имеет место геометрический отбор между ними), однако сами субиндивиды имеют не полиэдрические, а округлые формы (рис. 6b-f). Не смотря различия в путях эволюции, конечные ее результаты близки (сравним рис. 4g-h и рис. 6g-h) – в итоге все равно получается система полиэдрических субиндивидов, вытянутых перпендикулярно $[1\bar{1}00]$. Забегая вперед отметим, что и набор простых форм, участвующих в огранке субиндивидов в случаях рис. 4h и рис. 6 h, одинаков. Размеры же субиндивидов при этом на кристаллах с 28-суточной экспозицией (полный ростовой цикл) для случая с затравкой природной волынской затравкой в 2 – 2.5 раз мельче, чем для случая с синтетической.

Рассмотренный материал однозначно демонстрирует сильную зависимость пути эволюции несингулярной поверхности $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ от параметров шероховатости, которую поверхность затравки приобретает за счет селективного протравливания к началу роста. Показано, что размеры субиндивидов в начале ростового процесса близки к размеру отдельных шероховатостей. Позднее субиндивиды на ней укрупняются; это говорит о том, что по мере роста происходит поглощение некоторых субиндивидов своими соседями – т.е. о геометрическом отборе между ними.

В этом же параграфе рассматривается эволюция огранки субиндивидов на растущих несингулярных поверхностях кристаллов берилла. Гномостереографические проекции простых форм, участвующих в огранке субиндивидов на растущих несингулярных поверхностях $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ и $\{30\bar{3}2\}$ приведены на рис. 7. Для полноты картины, на этот рисунок так же вынесены проекции простых форм, обнаруженных нами на регенерированных монокристаллических шарах берилла и серповидных затравках различных ориентировок. Измеренные нами относительные скорости роста граней этих простых форм составляют (скорость роста $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ принимается за 100): $1 \div 12$ для основных простых форм, $16 \div 22$ для второстепенных, $30 \div 75$ – для редких (по Goldschmidt, 1913). Самые быстрорастущие грани, $v\{12\bar{3}2\}$ и $n\{13\bar{4}2\}$, растут с относительными скоростями $70 \div 75$ и $69 \div 74$ соответственно.

Прежде всего, отметим эволюцию наборов простых форм, участвующих в огранке субиндивидов на фронте роста $(5.5.\bar{1}0.6)$.



Обозначение проекций: ●-1, ○-2, •-3, ☆-4, ◡-5.
 Обозначение областей: ■-6, ■-7, ■-8.

Рис. 7. Гномостереографические проекции простых форм берилла (верхняя полусфера проекций), обнаруженных на монокристаллах, регенерировавших шарах, серповидных затравках и в огранке субиндивидов несингулярных поверхностей $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ и $\{30\bar{3}2\}$: 1 – основные и 2 – вспомогательные габитусные формы, 3 – редкие формы, зафиксированные только на регенерировавших шарах, серповидных затравках и в огранке субиндивидов. 4 – $\{5.5.\bar{1}0.6\}$, 5 – $\{30\bar{3}2\}$. Залиты цветом совокупности микрограней, участвующих в огранке субиндивидов на поверхностях $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ и $\{30\bar{3}2\}$, росших в течение: 6 – 2сут, 7 – 8 сут, 8 – 28 сут.

Наблюдается последовательное обеднение набора микрограней по мере роста несингулярной поверхности. Ориентировка микрограней «стягивается» к положению $\{5.5.\bar{1}0.6\}$, при этом исчезают из огранки все основные и второстепенные грани, растущие с низкими скоростями. Так, микрограни t и p широко представлены в огранке субиндивидов через 2-е суток роста затравки $\{5.5.\bar{1}0.6\}$, но уже к 8-м суткам из огранки субиндивидов полностью исчезает микрогрань p , а затем и микрогрань t . Сказанное демонстрирует реализацию в ходе роста несингулярных поверхностей первого вида геометрического отбора – отбор между микрогранями в пределах каждого субиндивида.

Похожий результат был зафиксирован еще И.И. Шафрановским (Балашёва и Шафрановский, 1948) в виде правила, согласно которому в ходе роста несингулярных поверхностей происходит обеднение наборов простых форм, участвующих в огранке субиндивидов, в пользу наиболее морфологически важных. Наши исследования процессов регенерации на кристаллах АКК (Гаврюшкин, 2009) так же полностью согласуются с этим правилом. В рассмотренных же случаях регенерации кристаллов берилла фиксируется нарушение правила Шафрановского: набор простых форм огранки субиндивидов, действительно, сокращается, но «выживают», наоборот, наименее морфологически важные формы. Таким образом, правило Шафрановского, вообще говоря, правилом не является. Теоретическое рассмотрение этого вопроса показало, что это правило, кроме всего прочего, может выполняться / не выполняться для различных

ориентировок одного и того же вещества. Ниже, в главе 5, приводится тому экспериментальное подтверждение на примере микрограней $\{001\}$ для близких к этой простой форме ориентировок несингулярных поверхностей на кристаллах АКК.

Завершает параграф рассмотрение вопроса, может ли простая форма, никогда не проявляющиеся на регенерирующих шарах, но обычная в виде микрограниц, расти макроскопически плоским фронтом. На примере берилла показано, что наиболее быстрорастущие простые формы $v\{12\bar{3}2\}$ и $n\{13\bar{4}2\}$ могут расти плоским фронтом при условии практически точного соответствия ориентировки затравок ориентировке граней v и n . Последнее требование, очевидно, связано с тем, что данным простым формам отвечают максимумы на диаграмме скоростей роста. Этот результат имеет существенное практическое значение, поскольку он позволяет выращивать кристаллы различных разновидностей берилла, не обладающие контрастно выраженной свилеватостью, с коммерчески приемлемыми скоростями.

Интересно, что скорости роста несингулярной поверхности $\{5.5.\bar{1}0.6\}$, рассчитанные из измеренных скоростей роста $v\{12\bar{3}2\}$ и $n\{13\bar{4}2\}$ (которые, собственно, и определяют скорость продвижения субиндивидов), оказываются на 10 – 20% ниже таковых, измеренных для $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ экспериментально. Возможные причины этого рассматриваются в главе 4. Здесь же заметим, что указанные относительно небольшие отличия позволяют при проведении численного моделирования, в первом приближении, рассматривать скорости роста микрограней равными скоростям роста макрограней той же простой формы.

В §3.2 проводится аналогичное рассмотрение для растущих в гидротермальных условиях несингулярных поверхностей корундов $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ и $\{10\bar{1}0\}$. На рис. 8 приведены проекции участвующие в огранке субиндивидов на этих растущих поверхностях, а так же на регенерированных шарах и серповидных затравках различных ориентировок. Измеренные нами относительные скорости роста граней этих простых форм (за 100 принята скорость роста $\{10\bar{1}\bar{2}\}$) составляют: $<1\div 12$ для основных простых форм, $5\div 40$ для второстепенных и $25\div >100$ – для редких (по Goldschmidt, 1913). Самые быстрорастущие грани, $t\{20\bar{2}1\}$, растут с относительными скоростями >100 .

Очень интересным результатом этой части исследований является подтверждение присутствия на диаграммах скоростей роста острых максимумов, положение которых отвечает наиболее быстрорастущим граням. Эти максимумы реализуются на искривленной несингулярной поверхности шара корунда в виде явно выраженных «ребер» (рис. 9, несингулярная поверхность между лежащими в одной вертикальной зоне гранями θ и r).

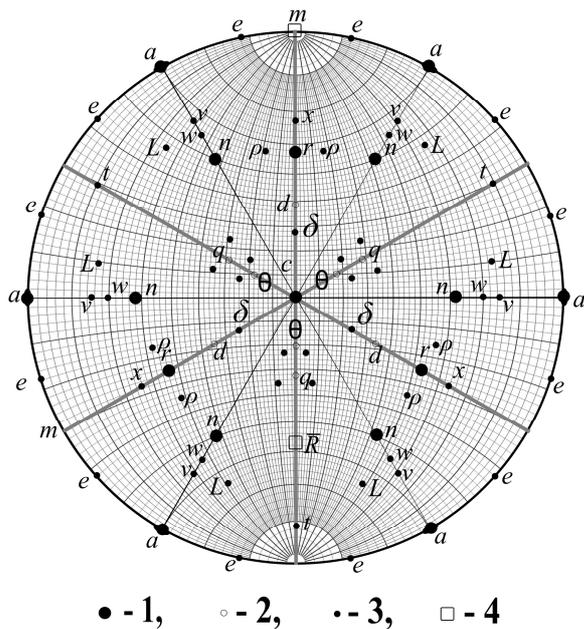


Рис. 8. Гномостереографические проекции простых форм корунда (верхняя полусфера проекций), обнаруженных нами на монокристаллах, регенерировавших шарах, и в огранке субиндивидов несингулярных поверхностей $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ и $\{10\bar{1}0\}$: 1 – основные и 2 – вспомогательные габитусные формы, 3 – редкие формы, зафиксированные, как правило, только в огранке субиндивидов. 4 – проекции затравочных пластин, выпиленных параллельно несингулярным поверхностям $(10\bar{1}\bar{2})$ и $(\bar{1}010)$.

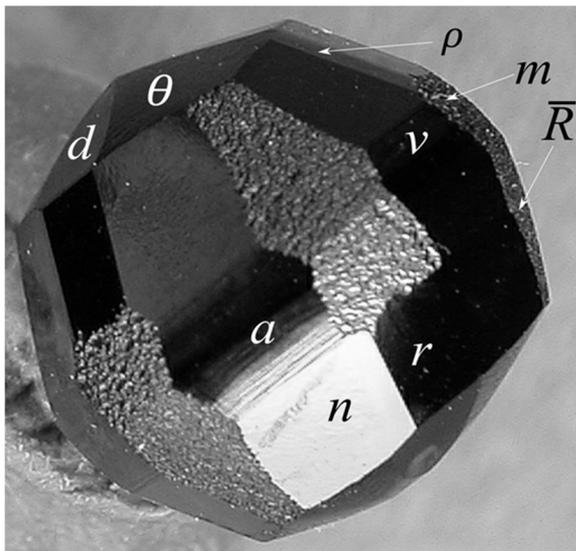


Рис. 9. Монокристаллический шар корунда, регенерировавший в течение 10 суток в гидротермальных условиях. Литерами обозначены плоскогранные простые формы, а так же две принципиально различных несингулярных поверхности m и \bar{R} .

Существование подобных «ребер» противоречит общепринятым воззрениям о несингулярности участков, заключенных между двумя сингулярными минимумами на диаграммах скоростей роста. Лишь недавно (Гаврюшкин и Томас, 2009)

аналогичные «ребра» были обнаружены на регенерирующих в водных растворах монокристаллических шарах АКК.

В целом, результаты, полученные на корунде, аналогичны таковым, описанным выше для берилла. В виде резюме они излагаются в §3.3:

- ✓ На примере роста несингулярных поверхностей берилла и корунда показано, что в ходе их эволюции происходит укрупнение субиндивидов. Единственным путем реализации укрупнения субиндивидов по мере их роста является геометрический отбор между соседними субиндивидами (в работе мы называем его геометрическим отбором II рода).
- ✓ Показана большая чувствительность пути эволюции несингулярной поверхности в ходе ее роста от исходной шероховатости затравочных

пластин. Продемонстрирована корреляция размеров отдельных выступов с размерами субиндивидов в начале процесса регенерации.

- ✓ Выходы границ соседних субиндивидов на фронт роста могут служить точками зарождения новых субиндивидов. Однако, таковых мало в силу их перекрытия растущими микрогранями ранее существовавших субиндивидов. Поэтому вкладом новообразованных субиндивидов можно пренебречь.
- ✓ В ходе эволюции несингулярных поверхностей происходит уменьшение набора простых форм, участвующих в огранке субиндивидов (геометрический отбор I-го рода). Этот отбор может приводить к возрастанию доли как морфологически важных граней, так и к возрастанию доли быстрорастущих простых форм (соблюдение / нарушение правила Шафрановского).
- ✓ Наиболее быстрорастущие простые формы, активно участвующие в огранке субиндивидов и редко представленные в виде макрограней, могут расти плоским фронтом при точной ориентировке плоских затравок параллельно этим граням. На искривленной макроскопически шероховатой поверхности регенерирующего монокристаллического шара в ряде случаев (корунд) им отвечает «ребро».

Все перечисленные моменты в обязательном порядке должны быть учтены физической моделью. Последний из них полностью совпадает с первым защищаемым положением.

Глава 4. Внутреннее строение и особенности составов пирамид роста несингулярных поверхностей корунда и берилла.

Глава в первую очередь рассматривает тонкие (наномасштабные) особенности внутреннего строения пирамиды роста несингулярной поверхности корунда $\{10\bar{1}\bar{2}\}$, обусловленные специфическим механизмом роста в гидротермальных условиях (§4.1). На базе полученных результатов анализируется влияние примеси Cr^{3+} на внутреннее строение корунда, выросшего на такие затравки (§4.2). §4.3 объясняет связь внутреннего строения пирамиды роста несингулярной поверхности берилла $\{5.5.\bar{10}.6\}$ с обнаруженными в нарощенном слое явлениями нестехиометрии.

Применительно к корунду, исследованию подвергался участок пирамиды роста, прилегающий к затравке, где концентрация границ секторов роста микрограней ожидается максимальной (см. главу 3). Фрагмент этой области приведен на рис. 10. Рисунок фиксирует наличие протяженных дефектов, лежащих в базальных плоскостях структуры. Расстояние между соседними дефектами составляет 0.7 – 1.5 μm , что по порядку величины соответствует поперечным ширинам секторов роста

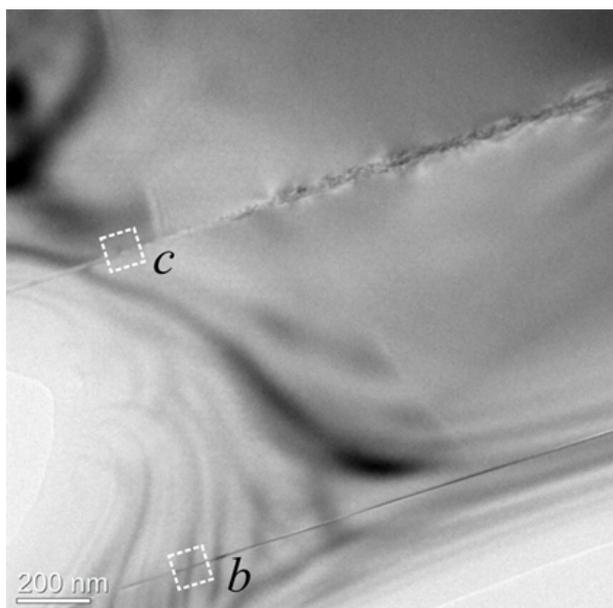


Рис. 10. ТЕМ-изображение исследуемого участка кристалла лейкосапфира с протяженными дефектами, параллельными $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Пунктирные квадраты в левой части рисунка, помеченные литерами b и c – участки детального исследования.

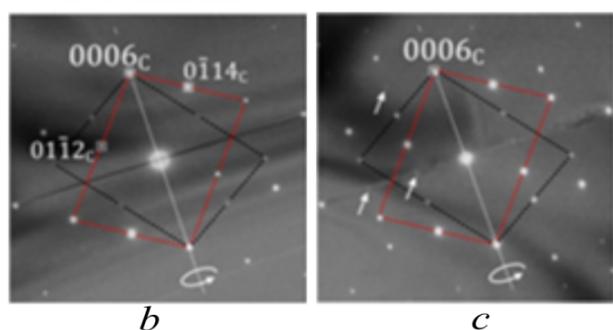


Рис. 11. Электронно-дифракционное исследование участков ламелей, обозначенных на рис. 10 литерами b и c . Фрагмент b показывает слабые двойниковые отражения (черный контур), тогда как фрагмент c – так же и дополнительные отражения (отмеченные маленькими стрелками), которые не происходят из структуры корунда.

микрограней, формирующих субиндивиды на фронте роста кристалла вблизи затравки. Дефекты представляют собой периодически прерывающиеся ламели толщиной от 10 до 30 nm при длине до 10 μm . Электронно-дифракционные картины (EDP) от ламелей для участков b и c , выделенных на рис. 10, различаются. Для фрагмента b характерны дополнительные отчетливые отражения, отвечающие отражениям от корунда, имеющего базальную двойниковую ориентировку. Фрагмент c характеризуется, кроме уже описанных, еще и некоторыми слабыми дополнительными отражениями при условиях $\{h, k, 2\cdot l\}_{l \neq 3n}$, отсутствующих для структуры корунда (рис. 11с).

Моделирование картины EDP (рис. 11с) показало, что среди всех Al–O–H фаз практически точное совпадение дает бёмит ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$; п.г. Атап, $a = 3.693 \text{ \AA}$, $b = 12.221 \text{ \AA}$, $c = 2.865 \text{ \AA}$) (Hill, 1981) при условии ориентировки: $[2\bar{1}\bar{1}0]_c \parallel [001]_{B'} \cap [0006]_c \parallel [060]_{B'}$ (подстрочные индексы С и В' отражают отношение к решеткам корунда и бёмита соответственно) и некотором искажении решетки. Таким искажением является изменение параметров решетки: $a' = 1.12 \cdot a$, $b' = 1.06 \cdot b$ и $c' = 0.83 \cdot c$, где a , b , c – параметры решетки бёмита согласно (Hill, 1981), a' , b' , c' – параметры

решетки этого гипотетического деформированного бёмита (обозначаемого в силу сего B'). Указанное искажение структуры приводит лишь к небольшому изменению объема элементарной ячейки бёмита ~ 1.4 об.%. Такое искажение структуры бёмита может объясняться направленной деформацией среды с положительным коэффициентом Пуассона. Небольшое изменение объема, при этом, вызвано влиянием внутреннего давления в поле приуроченных к границам секторов роста микрограней деформаций, по которому величину этого внутреннего давления можно оценить (Фейнман и др., 1966). По нашим оценкам оно составляет величину $\sim 0.5\text{--}1.5$ гПа.

HRTEM-исследование ламелей (рис. 12) показывает, что последние могут быть сложены структурно различным наполнением: (i) корундом (C_2) в двойниковой ориентации (рис. 12b) по отношению к вмещающему корунду (C_1) и (ii) бёмитоподобной (B') фазой (рис. 12c). Общим для обоих типов ламелей является трансляционное смещение слоев C_1 с одной стороны ламели относительно таких же слоев с другой стороны на $\frac{1}{2}$ межплоскостного расстояния вдоль границы срастания. В этом нетрудно убедиться, проведя визир через плоскую сетку, например $\{01\bar{1}2\}$, C_1 , над границей срастания (рис. 12c). Ниже границы срастания визир проходит точно посередине между двумя соседними плоскими сетками. Кроме того, в других изучаемых участках (вне выделенных фрагментов b и c рис. 10) наблюдаются и более сложные ламели, представляющие собой суперпозицию типов (i) и (ii).

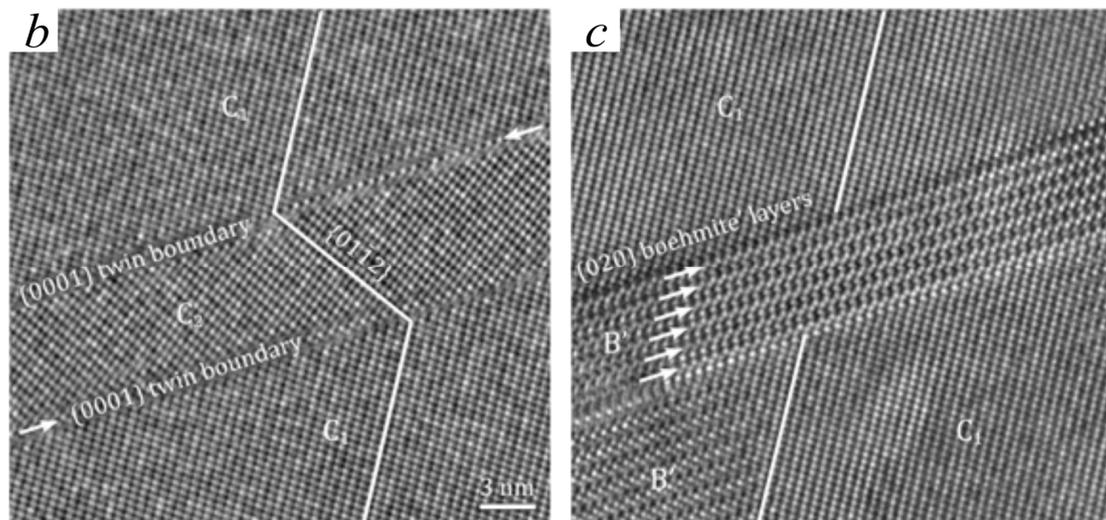


Рис. 12. HRTEM-изображения участков *b* и *c* с рис. 10 соответственно. (*b*) Фрагмент ламели корунда в двойниковой ориентировке (C_2) во вмещающем корунде, имеющем ориентировку основного кристалла (C_1). (*c*) Срастание деформированного бёмита (B') со вмещающим корундом. Белые (ломанные) линии проведены через выбранные плоские сетки C_1 и C_2 .

Каковы причины образования бёмито-подобных ламелей и ламелей с корундом в двойниковой ориентировке в монокристаллах лейкосапфира? Отметим, что бемит в рассматриваемом интервале условий является термодинамически метастабильной фазой, которая не имеет своего поля устойчивости (Ervin G. and Osborn, 1951; Kennedy, 1959). Его присутствие на экспериментально очерченной диаграмме системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 13) вызвано задержкой превращения метастабильного бёмита в более стабильную фазу – диаспор. Т. е. линия «диаспор-бемит» на рис. 13 – не линия равновесия, а кинетическая кривая, положение которой на фазовой диаграмме сильно зависит от условий эксперимента – его продолжительности, наличия/отсутствия затравочных кристаллов диаспора в исходной загрузке и др. Это позволяет предположить, что в нашем случае кривая «бёмит – диаспор» (серая линия на рис. 13) будет немного выше аналогичной кривой, очерченной Кеннеди. Тому будет способствовать (i) отсутствие зародышей диаспора в ламелях, (ii) высокие локальные давления до 1.5 ГПа в окрестности ламелей из-за напряжений на границе сектора роста и (iii) тот факт, что эпитаксиальная граница $\text{B}' - \text{C}_1$ может стабилизировать бемит (Штукенберг и Пунин, 2004).

Отсюда возможно следующее объяснение образования ламелей бёмита. В процессе роста из гидротермального раствора поверхности микрограней покрываются плохо структурированными гидроксо-комплексами алюминия. Часть комплексов, успевших потерять OH^- ионы, встраивается в растущую поверхность, а остальная часть отесняется растущими микрогранями к границам их секторов роста. Если границы секторов роста сильно отклоняются от (0001), гидроксокомплексы, не успевшие потерять OH^- ионы, повторно растворяются в гидротермальном растворе. В противоположном случае происходит их эпитаксиальное осаждение на корундовые структурные плоскости (0001) с образованием слоев бёмита, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$. Также невозможно исключить локальное влияние эпитаксиальных границ роста на соотношение скоростей роста

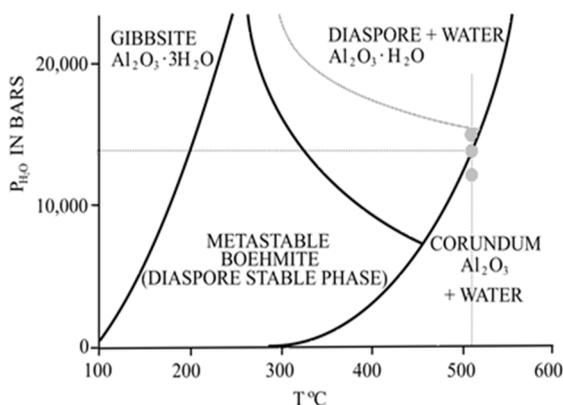


Рис. 13. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ по (Kennedy, 1959) с нанесенной на нее серым цветом гипотетической лабильной кривой «бёмит – диаспор» для условий существования бёмит'-содержащих ламелей в гидротермальном лейкосапфире. Серые точки (сверху вниз) – гипотетические условия для B' -, $\text{B}' + \text{C}_2$ - и C_2 -содержащих ламелей соответственно.

(van Enckevort, 2003) микрограней, примыкающих к этим границам. В результате ориентация границ будет автоматически уточнена до точных значений координат (0001).

Дальнейшая трансформация "бемит-диаспор", как мы полагаем, заморожена из-за того, что область существования ламелей находится ниже лабильной кривой. Говоря о ретроградном превращении бемита в корунд C_2 , следует отметить, что из-за различий в величинах напряжений в областях различных ламелей можно ожидать, что локальное давление в телах ламелей также может изменяться. В результате условия в ламелях могут соответствовать области как образования корунда (нижняя серая точка на рис. 13), так и к области бёмита (верхняя серая точка на рис. 13). Первый случай соответствует ламели, показанной на рис. 12b, вторая – ламели, показанной на рис. 12c. Также возможна промежуточная ситуация (средняя серая точка на рис. 13), что соответствует ламелям, содержащим как бёмит, так и корунд. Можно сделать вывод, что превращение «бёмит – корунд» в материале ламелей происходило в процессе роста кристаллов лейкосапфира, а не в конце процесса роста при достаточно быстром охлаждении кристаллов ($\sim 100^\circ\text{C}$ в час). Иначе трудно объяснить такое изменение фазового состава ламелей. Особенно это касается ламелей смешанного состава (бёмит + корунд), так как примесь стабильной фазы (корунда) должна катализировать фазовое превращение «метастабильное – стабильное». Быстрое снижение температуры в конце процесса роста, как мы полагаем, приводит к закалке составов обсуждаемых ламелей.

Сравнение нано-масштабного строения пирамид нарастания несингулярных поверхностей лейкосапфира и рубина (§4.2) (т.е. рассмотрение влияния примеси Cr^{3+}) демонстрирует их определенную схожесть. Единственным существенным отличием для последнего является тот факт, что бёмито-подобная фаза на границах секторов роста микрограней образует не пачки слоев, кратные 3, а монослой, структуру которого методом EDP расшифровать не удалось. Однако, ИК-спектроскопия призрачных областей лейко-сапфира и рубина (рис.14) демонстрирует качественную идентичность их спектров в области валентных колебаний ОН ($4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$). Вместе с тем наблюдаются количественные различия в приведенных на рис. 14 спектрах.

Прежде всего, ИК-спектр лейкосапфира характеризуется в 3 раза более высоким фоновым поглощением, аппроксимированным двумя широкими полосами при ~ 2950 и $\sim 3370 \text{ см}^{-1}$, по сравнению с рубином. Исходя из этого различия можно ожидать, что лейкосапфир содержит значительно более высокую долю гидроксидной фазы алюминия. Это полностью согласуется с результатами НТЕМ-исследования лейкосапфира и рубина, согласно которым первый содержит по границам секторов роста

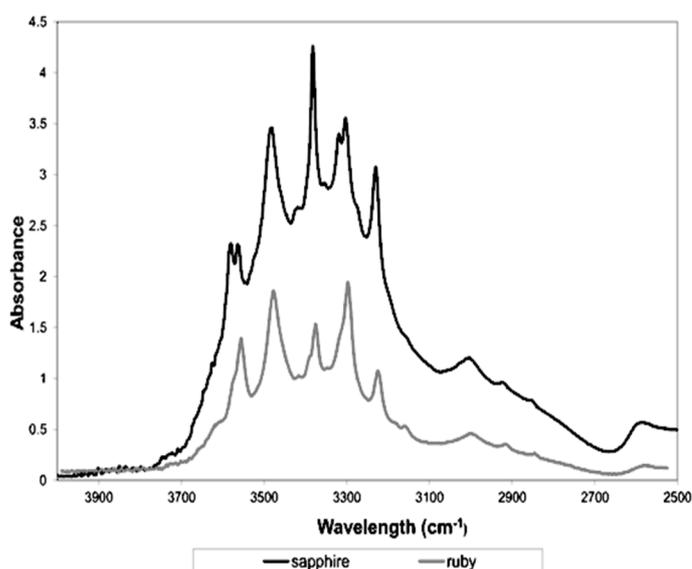


Рис. 14. Сравнение ИК-спектров поглощения лейкосапфира (sapphire) и рубина (ruby), гидротермально выращенных в идентичных условиях. Спектры нормированы к толщине образца 1 см. Результаты аппроксимации этих спектров суммой гауссиан практически совпадают с исходными спектрами и поэтому не строятся.

пачки слоев фазы бёмит', тогда как второй – монослой гидроксид-содержащей фазы алюминия.

Во-вторых, почти все острые пики в ИК-спектре для лейкосапфира смещены на $10-30\text{ см}^{-1}$ в более коротковолновую область по сравнению с рубином. Такое смещение может указывать на некоторое изменение кристаллического поля вокруг ОН-центров для двух рассматриваемых образцов.

В-третьих, пики в спектре лейкосапфира более острые и лучше разрешаются. Например, пик на 3298 см^{-1} в ИК-спектре рубина (на нем можно отметить наличие слабого левого плеча) в случае лейкосапфира распадается на два: 3301 и 3319 см^{-1} . Кроме того, интенсивность многих пиков в случае лейкосапфира в $1,5 - 2$ раза выше, чем у рубина. Это так же позволяет сделать вывод, что концентрация ОН-центров, ответственных за появление этих пиков в лейкосапфире, выше и они лучше структурированы.

Объяснение этому, заключается в том, что при внесении хрома в систему мы добавляем число степеней свободы релаксации напряжений, возникающих на границах секторов роста. В силу того, что ионный радиус Cr^{3+} на 17% превосходит таковой для замещаемого иона Al^{3+} возможно, варьируя распределение иона хрома в соседних секторах роста, управлять полем напряжений. Визуальный анализ большого числа кристаллов корунда, допированных различными количествами примеси хрома, гидротермально выращенных в ООО Тайрус, показывает, что свилеватость подобного кристаллического материала тем выше, чем выше содержание в нем примеси хрома. С нашей точки зрения слои бёмита' (обладающего более рыхлой структурой), располагаясь по границам секторов роста,

служат демпфером напряжений. Уменьшение толщины слоя демпфера, в случае рубина, переносит локализацию напряжений в тело вещества соседних секторов, приводя к усилению свилеватости материала.

Показанное нами существование бёмито-подобной фазы в корунде и объяснение ее генезиса, помимо прочего, представляет интерес для минералогии в целом, поскольку вскрывает один из путей присутствия воды в номинально безводных минералах. Это может оказаться существенным для рассмотрения проблемы воды для условий Земной коры и Верхней мантии.

Рассмотренные напряжения, проявляющиеся по границам секторов роста соседних микрограней, могут являться для кристаллов веществ переменного состава причиной возникновения локальной нестехиометрии. Применительно к бериллу, возможность такого явления была нами продемонстрирована в (Томас и Кляхин, 1987). §4.3 посвящен изучению этого вопроса.

Методически исследование базируется на известном факте, согласно которому в берилле, содержащем только примеси щелочных катионов, последние выступают в качестве компенсаторов заряда при взаимных гетеровалентных замещениях видообразующих элементов – Ve^{2+} , Al^{3+} , и Si^{4+} (Бакакин и Белов, 1962). В то же время, располагающиеся в каналах щелочные катионы (и именно только они!) изменяют ориентировку соседних с ними по канальным позициям молекул воды, преобразуя так называемую воду-I в воду-II (Wood and Nassau, 1968), что однозначно фиксируется методами ИК спектроскопии (FTIR в нашем случае). Тем самым, построив карту распределения воды-II в объеме кристалла берилла, мы получим и распределение щелочей. Из масс-балансового анализа последнего возможно будет сделать заключение о распределении видообразующих элементов по образцу.

Для повышения чувствительности анализа в качестве объекта исследований был выбран кристалл берилла, гидротермально выращенный в среде тяжелой воды, D_2O , единственным примесным катионом которого являлся Li^+ . Исследованию распределения D_2O по объему образца предшествовали впервые выполненные ИК спектроскопические исследования берилла, допированного D_2O (Mashkovtsev et al, 2016). ИК спектр такого берилла в области валентных колебаний воды приведен на рис. 15. В рассматриваемом интервале ИК-спектра присутствуют две узких полосы поглощения на 2750 см^{-1} (D_2O -I, ν_3 мода) и 2635 см^{-1} (D_2O -II, ν_1 мода). Сканируя шлифы ИК излучением этих длин волн, мы получим искомые карты распределения D_2O -I и D_2O -II. Фотография кристалла с подписанными основными гранями и схематически обозначенной ориен-

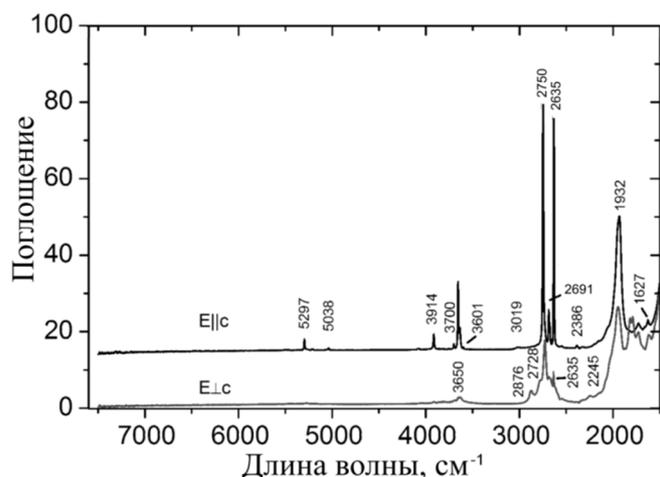


Рис. 15. Поляризованные ИК-спектры D_2O содержащего берилла в области валентных колебаний воды.

тировкой наиболее информативного шлифа (R) приведена на рис. 16.

Обнаружено, что распределение D_2O -I в плоскости шлифа примерно равномерное; наблюдается тенденция к постепенному снижению этой величины к внешнему краю шлифа на 7 отн.% (рис. 17). D_2O -II, наоборот, распределена очень неравномерно и к периферии выросшего слоя снижается практически до 0 (рис. 17). Кроме общей резкой тенденции к снижению содержания D_2O -II в берилле по мере роста кристалла обнаружены так же и локальные максимумы концентрации D_2O -II (рис.18), приуроченные к границам секторов роста микрограней, которые формируют поверхность фронта роста $\{5.5.\bar{1}0.6\}$. Мы связываем это увеличение содержания D_2O -II с напряжениями и возникающим в резуль-

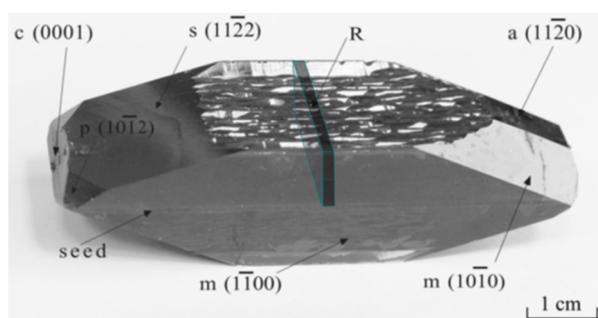


Рис. 16. Кристалл гидротермально выращенного D_2O содержащего берилла; градациями серого цвета показана ориентировка приготовленного из него наиболее информативного шлифа (шлиф R).

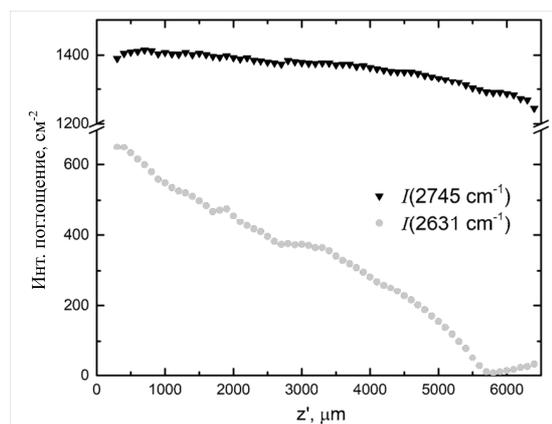
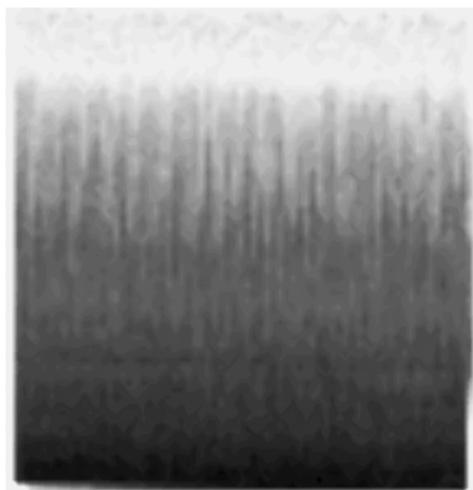


Рис. 17. Интенсивности линий поглощения, усредненные для равных расстояний от затравки при 2750 см^{-1} (пропорционально концентрации D_2O -I) и 2635 см^{-1} (пропорционально концентрации D_2O -II) в зависимости от расстояния от затравки (z'), измеренные для шлифа R (см. рис.16).



Распределение D₂O-II

Рис. 18. Карта локальных неоднородностей распределения D₂O-II по площади шлифа R (см. рис.16). Граница с затравкой совпадает с нижней границей шлифа. Относительная концентрация D₂O-II в плоскости шлифа выражается градациями серого цвета – более темные участки отвечают более высоким содержаниям D₂O-II по (Belyanchikov et al., 2021).

тате повышенным внутренним давлением на границах секторов роста микрограней. Проведенная нами калибровка содержания воды первого (C_{D_2O-I}) и второго (C_{D_2O-II}) типов, как функции интегральных интенсивностей полос поглощения I_{2750} и I_{2635} , дает значения коэффициентов пропорциональности в уравнениях $C_{D_2O-I(D_2O-II)} = A_{D_2O-I(D_2O-II)} \cdot I_{2750(2635)}$:

$$\begin{cases} A_{D_2O-I} = 2.29 \cdot 10^{-4} \pm 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ (фе} \cdot \text{см}^{-2}) \\ A_{D_2O-II} = 9.94 \cdot 10^{-5} \pm 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ (фе} \cdot \text{см}^{-2}) \end{cases}$$

Сопоставление локальных содержаний D₂O-II с определенными методом ICP MS LA концентрациями Li на этих же участках позволило определить линейную корреляцию двух величин $C_{D_2O-II} = (2.26 \pm 0.4) \cdot C_{Li^+}$, выраженных в формульных единицах. Следовательно, локальные максимумы содержаний Li в шлифе R так же приурочены к границам секторов микрограней. Учет материальных балансов позволяет принять предложенную в (Бакакин и Белов, 1962) схему изоморфных замещений в берилле $Si_{T_1}^{4+} \rightarrow Al_{T_1}^{3+} + Li_{R''}^{+}$ (T_1 и R'' обозначают кристаллохимические положения катионов). Тогда приуроченность Li^+ и D₂O-II к границам секторов роста микрограней объясняется тем, что вокруг этих границ локализованы напряжения и подобные участки характеризуются повышенным внутренним давлением (т.е. как и в корунде). Повышенное внутреннее давление сдвигает уравнение изоморфного замещения вправо (т.е. в сторону увеличения содержания Li), что запускает преобразование $D_2O-I \rightarrow D_2O-II$. Количество границ секторов роста уменьшается по мере движения фронта роста, уменьшая количество областей с повышенным внутренним давлением и долю D₂O-II / D₂O-I.

Приведенный результат обосновывает второе защищаемое положение.

Глава 5. Физическая модель процессов роста несингулярных поверхностей кристаллов и проверка ее адекватности реальным ростовым процессам.

Изложенный в главах 1, 3 и 4 материал является достаточным для формулировки физической модели роста несингулярных поверхностей, чему посвящен §5.1. За базу берется кинематическая модель (Гаврюшкин и Томас, 2009) с ее постулатами:

1. *В заданной зоне участок несингулярной поверхности образован микрогранями, параллельными макрограням, окружающим этот участок.* Фактически этот постулат повторяет построение Эренфеста (1916).
2. *Скорости роста микрограней несингулярной поверхности равны скоростям роста параллельных им макрограней кристалла.* В главах 3 и 4 показано, что макрограницы растут медленнее микрограней той же простой формы на 10 – 25% из-за того, что в последнем случае многочисленные выходы границ секторов их роста являются дополнительными центрами роста. В дальнейшем от этого упрощающего постулата можно будет отказаться.
3. *Влиянием диффузии в первом приближении можно пренебречь.* Так же упрощающий постулат, от которого в дальнейшем можно будет отказаться, добавив в численный эксперимент по этой модели действие клеточного автомата, эмулирующего диффузию.

К перечисленным постулатам добавлено два новых:

4. *Генетическим предшественником субиндивидов на растущей несингулярной поверхности являются исходно присутствующие на ней шероховатости (впадины и выступы).* Такие нарушения могут появиться в результате механической обработки несингулярной поверхности (распиловка, шлифование), начального декорирования выходящих на поверхность дефектов (Сиповский, 1964), протравливание поверхности затравочных пластин, предшествующее их росту и других причин, например, флуктуативных возмущений на фронте роста (Taylor *et al.*, 1992).
5. *Наблюдаемые в ходе эволюции растущей несингулярной поверхности явления обусловлены различиями в кривизне выступов – генетических предшественников субиндивидов.*

Рассмотрим работу модели на двумерном примере (рис. 19), предполагающем, что все выступы, исходно присутствующие на затравке, ориентированной параллельно несингулярной поверхности (ось X), имеют форму соприкасающихся друг с другом дуг A , B и C . Простые формы, способные принимать участие в огранке субиндивидов, ограничены тремя: f_1 , f_2 и f_3 . В силу бóльшего радиуса кривизны выступа C , к его поверхности

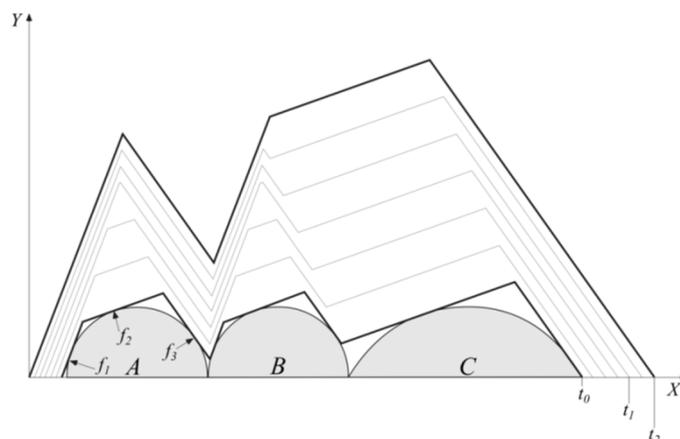


Рис. 19. Модельное 2D-рассмотрение эволюции фрагмента несингулярной поверхности, исходно содержащий неровности, аппроксимированные дугами А, В, С, задаваемыми радиусами $r_A: r_B: r_C = 5: 5: 9$. Ломаные – изохроны роста, образованные микрогранями простых форм f_1, f_2, f_3 , скорости роста которых соотносятся как 1: 8: 2 соответственно.

нельзя построить касательную, параллельную f_1 . Поэтому в начальный момент времени t_0 субиндивиды А, В и С оказываются ограничены различным набором граней, что и является предпосылкой к протеканию последующего геометрического отбора II рода между этими субиндивидами. В момент времени t , $t_0 \leq t < t_1$, скорости продвижения вершин всех субиндивидов определяются одинаковым набором микрограней f_2 и f_3 , и потому равны. В соответствии с критерием Бёргстема среди микрограней субиндивидов происходит геометрический отбор I-го рода – между гранями в пределах каждого субиндивида. На субиндивидах А и В микрогрань f_2 поглощается своими соседями и к моменту времени t_1 поглотится полностью. Этого не произойдет на субиндивиде С. Как следствие, при $t_1 \leq t < t_2$ скорость продвижения вершин субиндивидов А и В станет определяться скоростями роста микрограней f_1 и f_3 и потому снизится, тогда, как для субиндивида С она останется неизменной. Субиндивид С начнет обгонять в росте своего левого соседа и к моменту времени t_2 полностью его поглотит. В этом проявляется геометрический отбор II-го рода – между соседними субиндивидами. Приведенный пример демонстрирует качественное согласие модели с реальным экспериментом.

Проверке количественного соответствия между моделью и реальным ростом несингулярной поверхности на примере роста поверхности {30.30.19} АКК посвящен §5.2. Для проверки соответствия использовалась наша модель, реализованная в виде программы для персонального компьютера, в которой макроскопически плоский фронт роста в начальный момент времени ($t=0$) представлялся комбинацией соприкасающихся дуг окружностей радиусов от R_{\min} до R_{\max} , причём

высоты всех дуг равны R_{\min} , а хорды, отсекающие их, лежат на одной прямой, параллельной затравке. Дуги располагаются таким образом, чтобы конец i -ой дуги совпадал с началом $i+1$ -ой. Значения R_i случайно и равномерно распределены на отрезке $[R_{\min}, R_{\max}]$. Параметры шероховатости такой поверхности: $Rz \equiv R_{\min}$, $Sm = 2\sqrt{R_{\max} \cdot R_{\min}}$. Очевидно, что из измеренных для реальных затравок Rz и Sm можно решить обратную задачу – найти необходимые для численного моделирования значения R_{\min} , R_{\max} .

Построенные дуги ограничивались всеми возможными гранями из списка $\{h.k=l\}_{|h|,|l|\leq 4}$. Дальнейший рост осуществлялся пошаговым параллельным переносом всех граней на расстояния $V_i \cdot \Delta t$, где V_i – скорость роста грани i -й простой формы, Δt – временной шаг (0.1 сек). Относительные скорости роста граней простых форм $\{h.k=l\}_{|h|,|l|\leq 2}$ определялись экспериментально и составляли для $\{100\}$ – 5.3, $\{211\}$ – 11, $\{111\}$ – 1, $\{221\}$ – 9.5, $\{110\}$ – 4.8. Остальные, быстро растущие, постулировались равными 15 (было показано, что точное их значение не важно, главное, чтобы они превосходили таковые для $\{h.k=l\}_{|h|,|l|\leq 2}$). Скорость роста самой медленно растущей грани, $\{111\}$, принималась равной 1 мм/сут. Пример поверхности, построенной с помощью моделирования в одном численном эксперименте, приведен на рис. 20.

Изменяемыми входными параметрами для численного моделирования являлись R_{\min} , R_{\max} и экспозиция t . В ходе численного эксперимента производился мониторинг выходных значений: количества субиндивидов, средней толщины выросшего слоя и доли микрограней различных простых форм в огранке субиндивидов. Для сопоставления с результатами реальных ростовых экспериментов проводилось 5 независимых численных экспериментов при постоянных R_{\min} , R_{\max} и t , по которым находились средние выходные значения.

Реальные ростовые эксперименты проводились на затравках, параллельных (30.30.19), обработанных тремя различными способами: (i) полировка на картоне под слоем насыщенного раствора АКК; шлифовка на стекле под слоем насыщенного раствора АКК карборундовыми порошками фракции (ii) 20–28 мкм и (iii) 80–100 мкм соответственно. Тем самым в экспериментах использовались затравки с тремя различными наборами параметров исходной шероховатости поверхности затравок Rz и Sm , измеренных методом конфокальной микроскопии. По завершению ростового эксперимента определенной длительности (t) определялись количество субиндивидов на фронте роста и / или, весовым методом, средняя толщина выросшего слоя. Пример эволюции полированной поверхности (30.30.19) в ходе ее роста приведен на рис. 21.

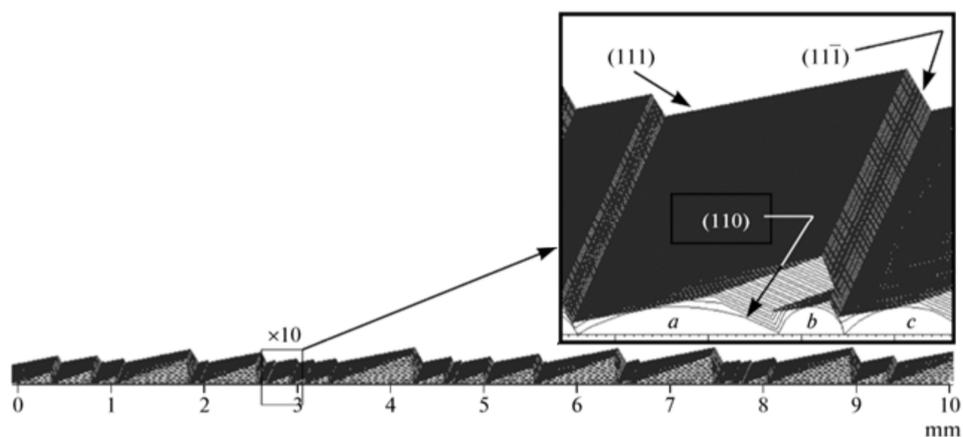


Рис. 20. Пример среза слоя, выросшего на затравку (30.30.19), построенного численным моделированием при $R_{\max}=200\text{мкм}$ и $R_{\min}=20\text{мкм}$. Исходная плотность субиндивидов 6.5 мм^{-1} , конечная – 2.4 мм^{-1} . Внешние, (черные) участки субиндивидов сложены только секторами роста граней октаэдра, внутренние – сложены секторами роста граней и других простых форм. На врезке: фрагмент этой поверхности с увеличением линейных размеров в 10 раз. Шаг между изохронами роста – 1 мин. Отдельные изохроны для граней октаэдра не разрешаются (их сектора роста – черные).

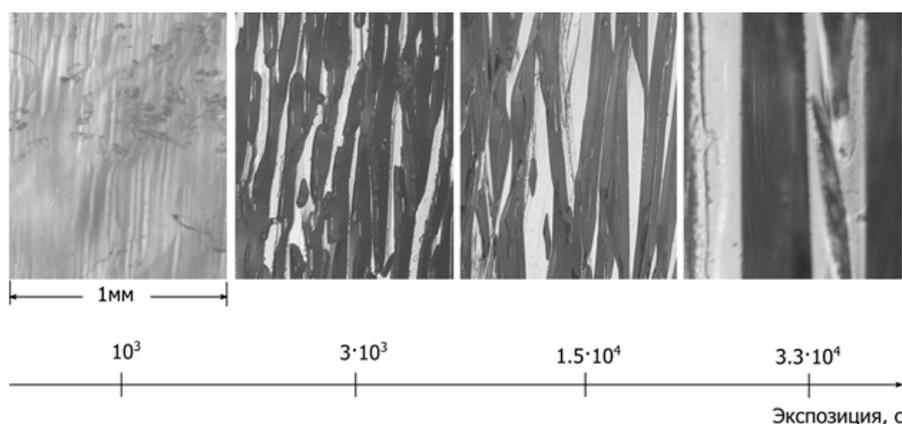


Рис. 21. Изменение морфологии исходно полированной регенерационной поверхности затравки (30.30.19) АКК в ходе роста. В положении отблеска на фотографиях 2 – 4 находятся микрограницы (111). Ось $[1\bar{1}0]$ горизонтальна в плоскости рисунка.

Проверка соответствия модели реальному эксперименту проводилась по числу субиндивидов $N = f(t)$ (рис. 22) и по толщине выросшего слоя $D = F(t)$ (рис. 23). Для проверки по числу субиндивидов ставились ростовые эксперименты различной экспозиции, на поверхностях регенерировавших затравок подсчитывалось количество субиндивидов на единицу длины профиля (квадраты на рис. 22). Полученные значения приближались результатами численных экспериментов, варьируя значения R_{\min} и R_{\max} . Преобразуя значения R_{\min} и R_{\max} в $Rz \equiv R_{\min}$ и $Sm = 2\sqrt{R_{\min}R_{\max}}$, можно сравнить измеренные параметры исходной шероховатости и подобранные в численном эксперименте (табл. 3). Для шлифованных затравок пары

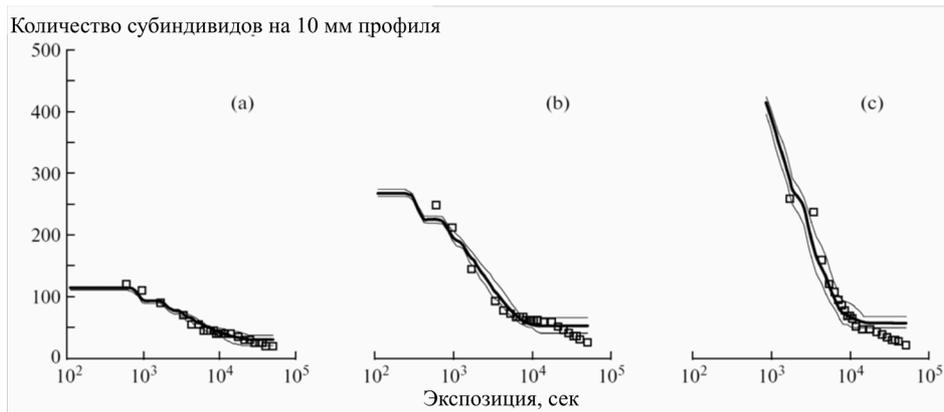


Рис. 22. Изменение количества субиндивидов в экспериментах по росту поверхности (30.30.19) АКК (\square) для затравок с различным типом обработки поверхности и их приближение численным моделированием при подобранных значениях R_{\max} и R_{\min} (толстые линии), тонкие линии – максимальные и минимальные значения в этих численных экспериментах. (a) – обработка затравки порошком 80–100 мкм, $R_{\max} = 100$ мкм, $R_{\min} = 20$ мкм; (b) – порошок 20–28 мкм, $R_{\max} = 50$ мкм, $R_{\min} = 8$ мкм; (c) – полированная затравка, $R_{\max} = 25$ мкм, $R_{\min} = 1.9$ мкм.

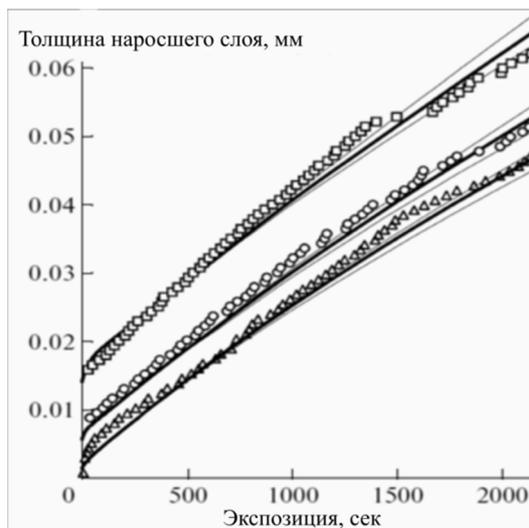


Рис. 23. Аппроксимация толщин наростшего слоя в экспериментах по росту поверхности (30.30.19) АКК для затравок с различной исходной шероховатостью поверхности (значки) численным моделированием (линии) при ранее подобранных значениях R_{\max} и R_{\min} (рис. 18). Толстые линии – средние по 5 численным экспериментам значения, тонкие – линии минимальных и максимальных значений в 5 экспериментах. Значки: \square – затравка шлифована порошком 80–100 мкм; \circ – порошком 20–28 мкм; Δ – затравка полирована.

параметров реальных исходных затравочных пластин и соответствующих им модельных поверхностей близки, что говорит об адекватности модели реальному эксперименту. Для полированных затравок такого совпадения не наблюдается, что объясняется декорированием выходов дислокаций раствором в первые моменты роста (Сиповский, 1964) и созданием более грубой шероховатости в сравнении с исходной полированной поверхностью.

Проверка соответствия модели реальному эксперименту по толщине наростшего слоя $D = F(t)$ проводили, используя ранее (см. рис. 22) подобранные значения R_{\min} и R_{\max} . Результаты демонстрируют хорошее соответствие модели реальному росту (рис. 23).

Таблица 3. Сравнение параметров шероховатости Rz и Sm (мкм) всех трех типов затравок (30.30.19) АКК, используемых в ростовых экспериментах, с таковыми для модельных поверхностей

Тип обработки поверхности затравок	Ростовой эксперимент		Моделирование	
	Rz	Sm	$Rz \equiv R_{\min}$	$Sm = 2\sqrt{R_{\max} \cdot R_{\min}}$
Шлифовка, порошок 80÷100 мкм	7.48	85.6	20	86
Шлифовка, порошок 20÷28 мкм	3.48	44.1	8	39
Полировка	0.14	40.7	1.9	13

В §5.3 проверяется соответствие численного и ростового экспериментов на принципиально ином объекте – регенерирующих шарах АКК. Как известно, в пересыщенном растворе на поверхности шара почти сразу появляются плоские округлые участки, соответствующие возможным граням. Эти участки окружены макроскопически шероховатой поверхностью, состоящей из большого числа мелких субиндивидов (рис. 24). Некоторые из этих плоских участков, отвечающие габитусным простым формам, непрерывно тангенциально разрастаются до пересечения в ребрах со своими соседями. Большая же часть – разрастается до некоторых размеров, а затем поглощается окружающей их регенерационной поверхностью (Гаврюшкин и Томас, 2009). В данном пункте проверяется возможность описания моделью изменение размеров плоских участков во времени.

Численное моделирование осуществлялось с помощью оригинальной программы, идеологически аналогичной описанной выше, но измененной для симуляции роста сферической поверхности. Большое внимание

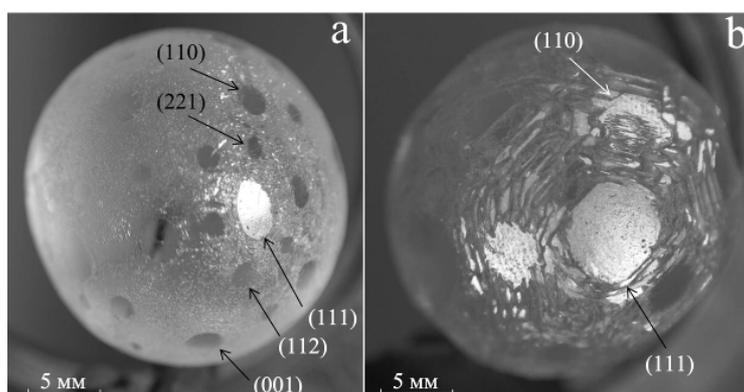


Рис. 24. Изменение поверхности монокристаллического шара АКК в ходе его регенерации. В течение процесса происходит исчезновение плоских участков, отвечающих $\{112\}$ и $\{221\}$ (присутствуют на рис. а и отсутствуют на рис. б) и начинается поглощение (110) макроскопически шероховатой поверхностью. Экспозиции в водном растворе (пересыщение ~0.5%, температура 42°C): а – 1.5, б – 7 ч.

уделено алгоритмам объективного выделения протяженности плоских участков, построенных в численном эксперименте. Процедура сопоставления заключалась в регенерации шаров АКК, поверхности которых характеризовались различной измеренной шероховатостью. Из измеренных значений R_z и S_m определялись параметры R_{\min} и R_{\max} для численного моделирования. Наиболее чувствительным параметром, как показало моделирование, является безразмерная величина S_m/R_z .

Результаты показали, что протяженности плоских участков морфологически важных граней, например, октаэдра $\{111\}$, хорошо описываются степенной функцией времени и во многих случаях близки к таковым, полученным в численном эксперименте (рис. 25 b, c). Лишь для грубо обработанной поверхности (рис. 25a) наблюдаются значительные количественные отклонения, которые объясняются существенными геометрическими различиями модельной поверхности (соприкасающиеся дуги) и исходной поверхности реального шара (совокупность соизмеримых выступов и впадин).

Протяженности плоских участков, отвечающих второстепенным граням, например, тетрагонтриоктаэдру $\{112\}$, лишь в течение ограниченного промежутка времени существующих на поверхности регенерирующего шара, так же хорошо описываются моделью (рис. 26). Причем, как и предсказывала модель, на грубо обработанной поверхности с $S_m/R_z=3.6$ плоские участки вообще не проявляются.

В качестве резюме (§5.4) отметим, что изложенный материал демонстрирует адекватное описание роста регенерационных поверхностей

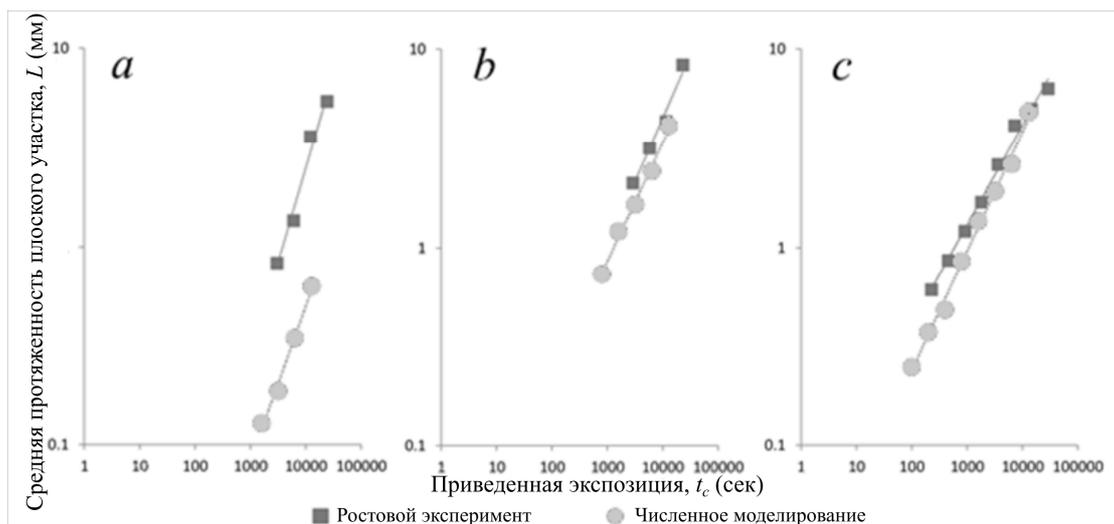


Рис. 25. Сопоставление изменения во времени протяженности плоских участков октаэдра $\{111\}$ в ростовых экспериментах различной экспозиции с рассчитанным путем моделирования. Исходные шероховатости поверхности (S_m/R_z): 3.6(a), 17.8 (b), 23.6(c).

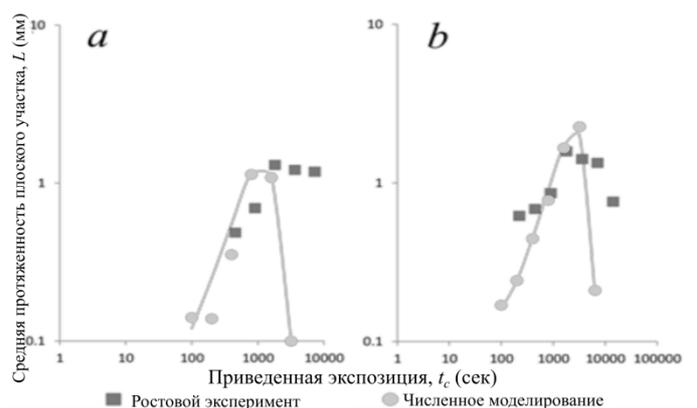


Рис. 26. Сопоставление изменения во времени протяженности плоских участков тетрагонтриоктаэдра {112} в ростовых экспериментах различной экспозиции с рассчитанным путем. Исходные шероховатости поверхности сегментов (Sm/Rz): 23.6 (а, с), 112.5 (b, d).

физической моделью. Наблюдаемые отклонения оказываются объяснимыми с позиций той же модели. Тем самым можно считать достигнутой основную цель настоящей работы, а априорные основные постулаты модели, изложенные в начале Главы, приемлемыми. **Сказанное позволяет считать доказанными третье и четвертое защищаемые положения настоящей диссертационной работы.**

Глава 6. Некоторые теоретические и практические приложения работы.

Глава демонстрирует применимость теоретических и практических результатов, изложенных в предыдущих главах, к различным аспектам минералогии и кристаллогенеза.

Ограниченные рамками объема автореферата, рассмотрим подробно только §6.1, в котором на базе модели роста регенерационных поверхностей предлагается альтернативная модель образования антискелетных кристаллов (рис. 27).

Как мы отмечали, для «работы» кинематической модели необходимо, чтобы исходные субиндивиды на растущей несингулярной поверхности обладали различными наборами микрограней. В нашей модели это достигалось тем, что генетические предшественники субиндивидов, исходно присутствующие на регенерационной поверхности выпуклости, имели различную кривизну. Это требование является обязательным при

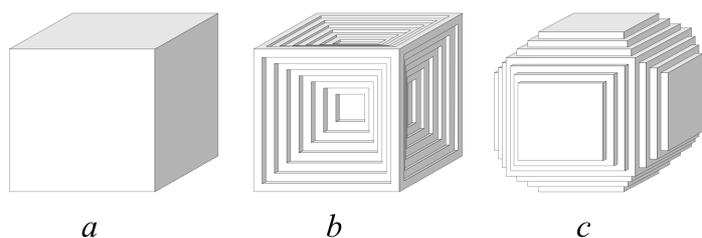


Рис. 27. Куб, как пример выпуклого полиэдрического кристалла (а) и развитие на его базе искаженные формы – скелетная (b) и антискелетная (с).

рассмотрении роста плоской затравки, параллельной несингулярной поверхности, но не является обязательным при росте искривленных поверхностей, например, шара. В последнем случае выпуклости с абсолютно одинаковой геометрией могут нести отличную друг от друга огранку просто в силу различий своего углового положения.

Именно этот случай рассматривает модель образования антискелетных кристаллов. Применительно к реальному кристаллообразованию, образование антискелетов с позиций этой модели – результат регенерации предварительно подрастворенного (оплавленного) кристалла при условии энергетической близости дефектов в нем и примерного постоянства плотности дислокаций. В силу первого, глубина травления будет примерно одинаковой. С учетом этого и геометрия выступов будет близка.

В рамках численного моделирования все соприкасающиеся дуги, эмулирующие выступы на поверхности кристалла, характеризовались одинаковой глубиной l ($l \equiv Rz$) и одинаковыми радиусами кривизны r ($2r \equiv Sm$). В предыдущей главе мы показали, что наиболее важным параметром, влияющим на морфологию регенерирующей поверхности, является отношение Rz/Sm . Аналогично, в нашем случае таковым будет отношение l/r . Результаты моделирования при различных значениях l/r приведены на рис. 28. Из рисунка видно, что при малых значениях $l/r = 0.1$ при последующей регенерации кристалла получится полиэдр. При бóльшем значении l/r (рис. 28b,c) идет образование антискелета.

Сказанное демонстрирует применимость разработанной нами модели роста несингулярной поверхностей для решения других задач кристаллогенеза, связанных с регенерацией.

В §6.2 рассматривается вопрос возможности срачивания нескольких кристаллов одного и того же вещества в параллельный сросток. Сама постановка вопроса возникла из рассмотрения на нано-масштабном уровне

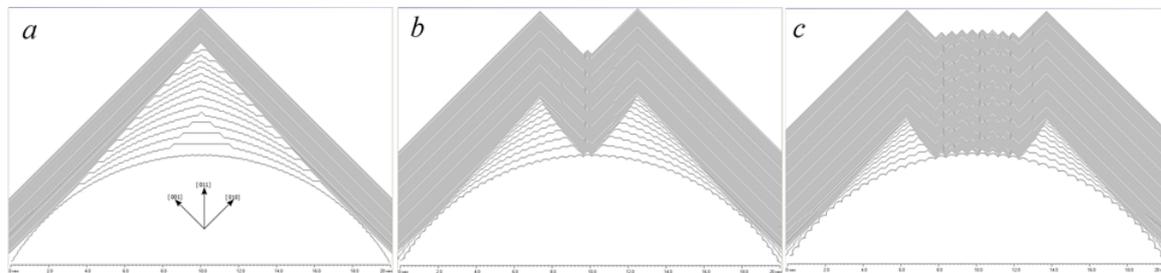


Рис. 28. Численное 2D-моделирование влияния величины отношения l/r на исходной поверхности шара на эволюцию его поверхности в ходе регенерации. Условия: набор простых форм – $h\{100\}$, $d\{110\}$, $e\{201\}$ и $\bar{e}\{021\}$; скорости роста – $V_h = 1$, $V_d = 10$, $V_e = V_{\bar{e}} = 20$; радиус дуг, аппроксимирующие исходные выступы на поверхности шара, $r = 500\mu\text{m}$; $l/r = 0.1$ (a), 0.2 (b), 0.3 (c).

внутреннего строения пирамид роста несингулярных поверхностей. Положительное решение этого вопроса позволило решить «проблему исходной затравки» и уже внедрено в производство в ООО Тайрус.

В завершение §6.2 рассматривается влияние границы срастания параллельного сростка на скорости роста кристаллических поверхностей и морфологические особенности участков, прилегающих к этой границе. Это рассмотрение объясняет отмеченные в главе 3 более высокие скорости роста простых форм, присутствующих в огранке субиндивидов в сравнении с таковыми, реализованными в виде макрограней. Предложен механизм, объясняющий подобное возрастание скоростей роста.

Заключение

Проведенные исследования позволили предложить физическую модель роста несингулярных поверхностей кристаллов, качественно полностью описывающую их эволюцию, наблюдаемую в реальных ростовых экспериментах. При близости геометрии выступов и впадин на поверхности модельной и реальной затравок мы обнаружили хорошее количественное соответствие модели и эксперимента. Это подтверждает, что физическая модель адекватно описывает процессы роста несингулярных поверхностей на реальных кристаллах и доказывает сформулированные нами постулаты:

- генетическим предшественником субиндивидов, формирующих макроскопически шероховатый фронт роста несингулярной поверхности, являются выступы, существующие на поверхности затравки к моменту начала роста;
- в первом приближении скорости роста граней, принадлежащих одной и той же простой форме, не зависят от того, развиты они на полиэдрическом кристалле или на субиндивиде;
- в первом приближении можно пренебречь влиянием диффузии при описании начальных этапов роста регенерационных поверхностей.

Успешное описание физической моделью геометрического отбора между соседними субиндивидами доказывает, что различия в геометрии выступов и впадин на поверхности исходной затравки – основной параметр, влияющий на эволюцию несингулярной поверхности.

Таким образом, мы достигли основной цели работы: построили физическую модель роста несингулярных поверхностей). Успешное использование подходов предлагаемой модели для объяснения генезиса кристаллов с антискелетной морфологией в ходе чередующихся актов растворения и роста позволяет говорить об их применимости для описания других явлений кристаллогенеза, связанных с регенерацией.

Изучение внутреннего строения пирамид роста несингулярных поверхностей раскрывает природу напряжений в таких кристаллах и объясняет возникновение оптических аномалий – свилей, являющихся одним из основных диагностических признаков выращенного на несингулярные поверхности материала. Разработанные оригинальные методики имеют теоретическое и практическое применение и уже используются. Например, метод определения скоростей роста кристаллов с использованием выпукло-вогнутых затравок, метод сращивания мелких затравок в одну большую.

Список основных работ автора по теме диссертации.

Опубликованные в рецензируемых журналах из списка ВАК

1. **Томас В.Г.** О механизме транспорта вещества при гидротермальном росте кристаллов корунда в бикарбонатных растворах // Геология и геофизика. - 1996. - №7. - с. 96–99.
2. **Thomas V.G.**, Mashkovtsev R.I., Smirnov S.Z., Mal'tsev V.S. Tairus hydrothermal Synthetic Sapphires Doped with Nickel and Chromium // Gems & Gemology. - 1997. - №3. - p.188 - 202.
3. **Thomas V.G.**, Demin S.P., Fursenko D.A., Bekker T.B. Pulsation process at hydrothermal crystal growth (beryl as example) // J. of Crystal Growth. - 1999. - V.206. - №3. - p.203 - 214.
4. Машковцев Р.И, Стоянов Е.С., **Томас В.Г.** Состояние молекул и ионов в структурных каналах синтетического берилла с примесью аммония // Ж. Структ. Химии. - 2004. - Т.45. - №1. - с. 59-66.
5. Smirnov S.Z., **Thomas V.G.**, Demin S.P, Drebuschak V.A. Experimental study of boron solubility and speciation in Na₂O - B₂O₃ - SiO₂ - H₂O system // Chemical Geology. - 2005. - Т.223. - p.16-34.
6. Гаврюшкин П.Н., **Томас В.Г.** Кинематика роста регенерационных поверхностей кристаллов // Кристаллография. – 2009. - Т.54. - №2. с.359 – 367.
7. **Томас В.Г.**, Гаврюшкин П.Н., Фурсенко Д.А. Двумерное моделирование роста регенерационных поверхностей кристаллов // Кристаллография. - 2012. - Т.57. - №6. - с. 962-974.
8. Smirnov S.Z., **Thomas V.G.**, Kamenetsky V.S., Kozmenko O. A. , Large R.R. Hydrosilicate Liquids in the System Na₂O–SiO₂–H₂O with NaF, NaCl and Ta: Evaluation of Their Role in Ore and Mineral Formation at High T and P // Петрология. - 2012. - Т.20. - №3. - с.300–314.
9. **Томас В.Г.**, Смирнов С.З., Козьменко О.А., Дребушак В.А., Каменецкий В.С. Образование и свойства водно-силикатных жидкостей в системах Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O и гранит–Na₂O–SiO₂–

- H₂O при 600°C и 1.5 кбар // Петрология. - 2014. - Т.22. - №3. - с.327–344.
10. **Томас В.Г.**, Гаврюшкин П.Н., Фурсенко Д.А. Регенерация сферической поверхности монокристаллического шара: численное 2D-моделирование // Кристаллография. - 2015. - Т.60. - с. 640-650.
 11. Mashkovtsev R.I., **Thomas V.G.**, Fursenko D.A., Zhukova E.S., Uskov V.V., Gorshunov B.P. FTIR spectroscopy of D₂O and HDO molecules in the c-axis channels of synthetic beryl. // American Mineralogist. - 2016. - V.101. - №1.- p. 175-180.
 12. Смирнов С.З., **Томас В.Г.**, Каменецкий В.С., Козьменко О.А. Водно-силикатные жидкости в системе редкометалльный гранит–Na₂O–SiO₂–H₂O как концентраторы рудных компонентов при высоких давлениях и температуре. // Петрология. - 2017. - Т.25. - №6. - с.646–658.
 13. **Thomas V.G.**, Daneu N., Rečnik A., Fursenko D. A., Demin S.P., Belinsky S.P., Gavryushkin P.N. Crystallographic assembly of macroscopic crystals by sub-parallel splicing of multiple seeds // Crystal Growth & Design. - 2017. - V.17. - №2. - p.763 - 773.
 14. **Thomas V.G.**, Daneu N., Rečnik A., Mashkovtsev R.I., Dražić G., Drev S., Demin S.P., Gavryushkin P.N., Fursenko D. A. Micro-sectoriality in hydrothermally grown ruby crystals: The internal structure of the boundaries of the growth sectors // CrystEngComm. - 2017. - V.19. - №44. - p.6594 - 6601.
 15. **Thomas V.G.**, Fursenko D. A. Antiskeletal Morphology of Crystals as a Possible Result of Their Regeneration // Crystal Growth & Design. - 2018. - V.18. - №5. - p.2912-2917.
 16. **Thomas V.G.**, Daneu N., Mashkovtsev R.I., Rečnik A., Fursenko D. A. The internal structure of hydrothermally grown leucosapphire crystals // CrystEngComm. - 2019. - V.21. - №7. - p.1122-1129.
 17. Kovalev V.N., **Thomas V.G.**, Fursenko D.A. Quantitative Analysis of the Regenerating Single-Crystal Ball Evolution. // Crystal Growth & Design, 2019, 19(6), 3206-3214.
 18. Belyanchikov M.A., Abramov P.A., Ragozin A.L., Fursenko D.A., Gorshunov B., **Thomas V.G.** Distribution of D₂O molecules of the first and second type in hydrothermally grown beryl crystals. // Crystal Growth & Design, 2021, <https://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01702>.

Патенты

1. **Томас В.Г.**, Мальцев В.С., Фурсенко И.Б. Искусственный хрусталик глаза. Патент РФ №2306903. Приоритет от 01.12.2005. Зарегистрирован в Гос. Реестре изобретений РФ 27.09.2007.