

минералов (параметры кристаллических решеток, кривая нагревания, ИКС), в других случаях свойства изученных Н-отенитов (например, показатели преломления) отличаются от аналогичных свойств как искусственных аналогов, так и природных, изученных в других районах. Это объясняется тем, что свойства водородных и других отенитов часто зависят от содержания в них воды. Кроме того, как правило, в природе встречается смесь различных разновидностей отенитов, что затрудняет их изучение.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Леонова Е. Н.* Синтез вторичных фосфатов и арсенатов урана.— Тр. ИГЕМ, 1958, вып. 30.
2. *Черников А. А.* Водородный отенит. Новые данные о минералах урана СССР.— Тр. III Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. М.: Атомиздат, 1958.
3. *Fron del C.*— Amer. Mineral., 1951, v. 36.
4. *Ross V.*— Amer. Mineral., 1955, v. 40, N 9—10.
5. *Мороз И. Х., Валуева А. А.* и др. Кристаллохимия урановых слюдок.— Геохимия, 1973, № 2.
6. *Ершова К. С., Каширцева М. Ф.* и др. Новые данные о некоторых свойствах натроотенитов.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, 1969, вып. 19.
7. *Амбарцумян Ц. Л.* и др. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов. Госатомиздат, 1961.
8. *Белова Л. Н.* Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. Недра, 1975.
9. *Weiss A., Harte K., Hofmann U.* Zur Kenntnis von Mono-hydrogen-uranylphosphat $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Mono-hydrogen-uranylarsenat $\text{HUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.— Z. Naturforsch., 1957, Bd. 12, N 11.
10. *Schulte E.* Zur Kenntnis der Uranglimmer.— Neues Jahr. für Mineral., 1965, B. 8.

Е. С. ЛЕВШИН, Н. А. БУЛЬЕНКОВ, Х. И. МАКЕЕВ

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ КОРУНДА, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

При выращивании монокристаллов методом Чохральского равновесные гранные формы, соответствующие свободному росту, не развиваются. Внешняя форма кристаллов определяется симметрией кристаллообразующей среды. При стационарном процессе выращивания кристаллов этим методом симметрия кристаллообразующей среды — цилиндр, при нестационарном — конус, а в каждом конкретном случае эти формы корректируются тепловыми, кинематическими и другими условиями среды выращивания.

Однако на этих вынужденных для кристаллов формах, в их морфологии все-таки наблюдается проявление равновесных гранных и реберных форм. Повторяющийся и закономерный характер проявления кристаллографических форм обусловлен, очевидно, их активной ролью в формировании кристалла в данных условиях. Поэтому изучение морфологии вынужденных форм кристаллов с учетом конкретных условий выращивания имеет первостепенное значение для понимания внутренней морфологии кристаллов, процессов его роста, в частности для установления плоскостей и направлений активно участвующих в образовании кристалла в данных условиях. Разумеется, все это необходимо для совершенствования условий выращивания.

Вынужденная форма и структурная морфология кристаллов корунда

Все кристаллы корунда, получаемые методом Чохральского, имеют характерную для этого процесса вынужденную форму, состоящую из конуса разращивания и цилиндрической части. На них отчетливо проявляются морфологические элементы, связанные как с особенностями кристаллической структуры корунда, так и особенностями кристаллообразующей среды: выходы истинных граней, их реберная штриховка (скульптура), псевдограницы, псевдорребра, винтовая нарезка (терминология по [1]).

Кроме указанных элементов, иногда образуются отрицательные граничные формы с входящими углами. Известны соотношения положительных и отрицательных форм растворения с формами роста [2]. В случае растворения (оплавления) полости в кристалле, углубляющей входящий угол, образуются грани и ребра, соответствующие формам роста данного кристалла. И наоборот, зарастание входящего угла связано с развитием граней и ребер, характерных для форм растворения. С учетом этих соотношений отрицательные граничные и реберные формы оплавления могут быть использованы при анализе ростовых форм.

Степень анизотропии послойного роста, вследствие которой происходит ограничение кристалла, определяется величиной энтропии плавления ($\Delta S_{пл}$) [3]. При высокой анизотропии послойного роста ($\Delta S_{пл} \geq 4$) атомно-гладкие слои разрастаются тангенциально, по определенным направлениям, которые задаются расположением периодических цепочек сильной связи (ПЦС) [4]. Структура таких ПЦС должна соответствовать стехиометрическому составу, а интенсивные связи нигде не должны прерываться.

Очевидно, при нарастании макрослоев на поверхности тангенциально растущей грани возможно образование скульптуры, повторяющей направления интенсивного роста в слое.

Корунд характеризуется высокой анизотропией послойного роста ($\Delta S_{пл} = 11,6$ [5]), поэтому на примере его гранной морфологии должна быть видна роль периодических цепочек сильной связи (ПЦС) в росте кристалла, по которым в первую очередь присоединяются частицы при тангенциальном росте слоя.

По П. Хартману [4], важнейшими направлениями ПЦС в корунде являются: $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\langle 02\bar{2}1 \rangle$, $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 21\bar{3}1 \rangle$, $\langle 40\bar{4}1 \rangle$ и др. (здесь и далее кристаллографические индексы приводятся для положительной морфологической установки кристалла). По числу ПЦС, компланарных граням, все грани делятся на гладкие и морфологически важные F -грани (не менее двух ПЦС), ступенчатые S -грани (одна ПЦС) и шероховатые K -грани, не содержащие ни одной ПЦС.

Из всех возможных граней, параллельных двум и более ПЦС, наиболее «сильными» являются такие, параллельно которым можно выделить несколько вариантов элементарных слоев (стехиометрических срезов) наименьшей толщины. Для F -граней $\{0001\}$, $\{02\bar{2}1\}$ и $\{10\bar{1}1\}$ можно выделить несколько вариантов таких срезов. Эти грани в морфологическом отношении должны быть самыми важными, и в их скульптуре может проявиться более двух ребер (векторов ПЦС). Для F -граней $\{11\bar{2}0\}$, $\{01\bar{1}2\}$, $\{22\bar{4}3\}$ и $\{20\bar{2}5\}$ имеется только один вариант среза, поэтому эти грани морфологически более «слабые», а в их скульптуре может проявиться не более двух ребер. Следовательно, анализируя формы роста, в том числе и вынужденные, можно получить представление о роли возможных векторов ПЦС и связанных с ними F -граней в образовании реальных кристаллов корунда.

Учитывая роль ребер (векторов ПЦС) в анизотропном слоистом росте корунда, удобнее при анализе его форм роста пользоваться не обычной

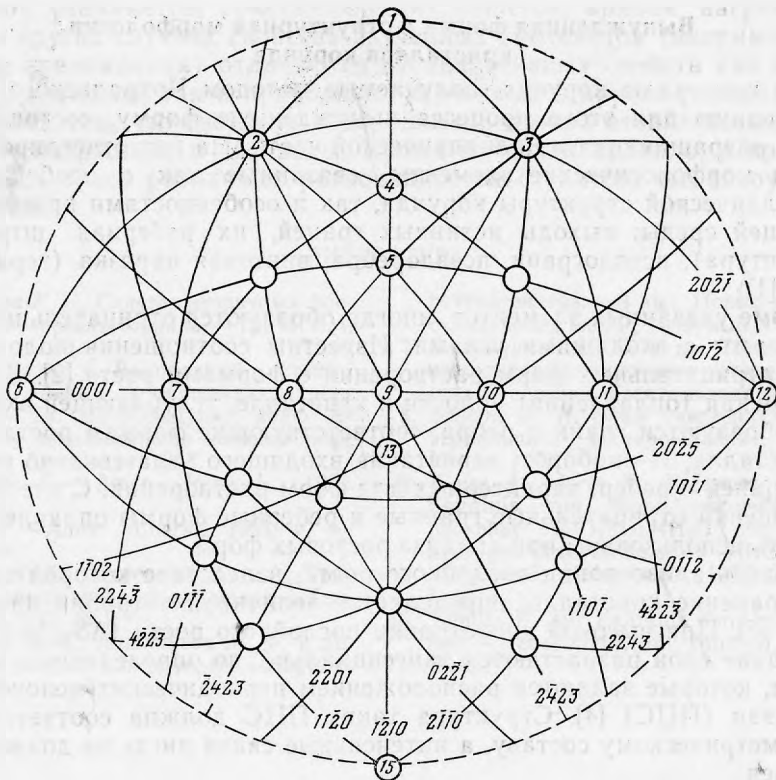


Рис. 1. Стереографическая проекция возможных ребер (векторов ПЦС) и F -граней корунда для направления выращивания $[1010]$

1 — $\{0001\}$; 2 — $\{1\bar{1}02\}$; 3 — $\{0\bar{1}12\}$; 4 — $\{1\bar{1}01\}$; 5 — $\{1\bar{1}01\}$; 6 — $\{2\bar{1}10\}$; 7 — $\{1100\}$; 8 — $\{2\bar{1}10\}$; 9 — $\{1\bar{1}01\}$; 10 — $\{1120\}$; 11 — $\{0110\}$; 12 — $\{2110\}$; 13 — $\{2021\}$; 14 — $\{1012\}$; 15 — $\{0001\}$

гноостереографической проекцией граней, а стереографической проекцией граней и ребер (рис. 1). На такой проекции непосредственно видны возможные ребра (вектора ПЦС) в плоскости любой анализируемой грани и углы между ними. По этой проекции легко установить, пересечению каких F -граней соответствует ребро на скульптуре граней и пересечением каких активных гранных форм роста с боковой поверхностью вынужденной формы обусловлено образование псевдоформ.

Элементы морфологии вынужденных форм кристаллов корунда различной ориентации

Наиболее характерные элементы морфологии, которые наблюдаются на бесцветных кристаллах корунда, выращенных по методу Чохральского по направлениям $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, представлены на рис. 2 и 3.

Грани. С помощью рентгеновских эпиграмм установлено, что на вынужденных формах роста кристаллов корунда, указанных ориентаций, систематически проявляются грани: c — $\{0001\}$, r — $\{10\bar{1}1\}$, a — $\{11\bar{2}0\}$. Эти грани, очевидно, являются активными формами роста в условиях выращивания по методу Чохральского, что вполне соответствует положениям теории ПЦС — векторов для корунда.

При росте по $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ на цилиндрической части кристаллов проявляются в виде истинных граней плоскости $\{0001\}$ и $\{11\bar{2}0\}$, принадлежащие зоне $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, а на конусе разращивания — грани $\{0001\}$ и $\{10\bar{1}0\}$. При

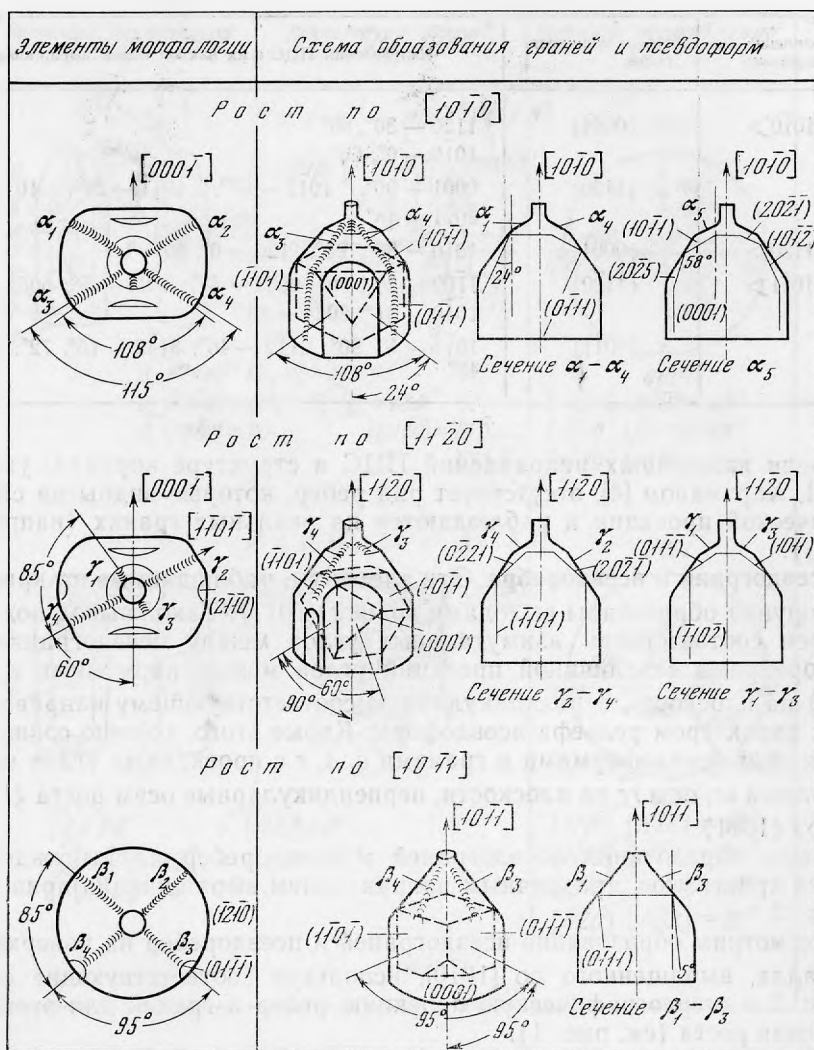


Рис. 2. Комбинационная штриховка, образующая псевдоформы, и грани на вынужденных формах роста кристаллов корунда различных ориентаций

росте по $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ цилиндрическая часть ограничена $\{0001\}$ и $[10\bar{1}1]$, принадлежащими зоне $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, а при росте по $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ — гранями $[1\bar{1}20]$.

В проявлении всех этих гранных форм прослеживается соотношение $c \gg r > a$. Учитывая, что грани c наиболее сильные в морфологическом отношении и по числу компланарных им векторов ПЦС, становится понятным, почему кристаллы 90-градусной ориентации имеют заметное уплощение по $\{0001\}$.

Ребра в скульптуре граней. Измерение углов между ребрами проводилось на инструментальном микроскопе. Сопоставление углов между ребрами в скульптуре граней $\{0001\}$, $\{1\bar{1}20\}$ и $\{10\bar{1}1\}$ со значениями углов между ребрами (векторами ПЦС), определенными по стереографическим проекциям, аналогичным представленной на рис. 1, дает хорошее совпадение (рис. 3). Все возможные углы между направлениями выраживания и векторами ПЦС, компланарными F -граням, проявляющимся на вынужденной форме роста, приведены в таблице (в пределах точности измерения по сетке Вульфа).

Направление выращивания	Проявляющиеся грани	Направления ПЦС и их наклон к оси выращивания
$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	{0001}	$11\bar{2}0 - 30^\circ, 90^\circ$ $10\bar{1}0 - 0^\circ, 60^\circ$
	{ $11\bar{2}0$ }	$0001 - 90^\circ, 10\bar{1}2 - 57^\circ, 10\bar{1}1 - 37^\circ; 10\bar{1}0 - 0^\circ,$ $20\bar{2}1 - 18^\circ$
$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	{0001}	$10\bar{1}0 - 30^\circ, 90^\circ, 11\bar{2}0 - 0^\circ, 60^\circ$
$\langle 10\bar{1}1 \rangle$	{ $11\bar{2}0$ }	$11\bar{0}2 - 26^\circ, 90^\circ; 0001 - 57^\circ; 10\bar{1}1 - 5^\circ; 50\bar{5}2 - 15^\circ;$ $10\bar{1}0 - 31^\circ; 20\bar{2}1 - 53^\circ$
	{ $10\bar{1}1$ }	$10\bar{1}1 - 5^\circ, 90^\circ; 01\bar{1}2 - 46^\circ; 31\bar{4}2 - 15^\circ, 72^\circ; 11\bar{2}0 - 43^\circ$

Среди важнейших направлений ПЦС в структуре корунда, указанных П. Хартманом [4], отсутствует ряд ребер, которые видны на стереографической проекции и наблюдаются на реальных гранях (например, $\langle 0001 \rangle$).

Псевдограни и псевдорребра. Эти элементы, наблюдаемые на кристаллах корунда образованы выходами граней $\{10\bar{1}1\}$. Такой вывод подтверждается соответствием азимутальных углов между псевдогранями и псевдорребрами с величиной проекций углов между нормальными граней $\{10\bar{1}1\}$ на плоскость, перпендикулярную соответствующему направлению роста, характером рельефа псевдоформ. Кроме этого, хорошо совпадают углы между псевдоформами и гранями s, a, r с проекциями углов между нормальными $\hat{c}r, \hat{a}r$ и $\hat{r}r$ на плоскости, перпендикулярные осям роста $\langle 10\bar{1}0 \rangle, \langle 11\bar{2}0 \rangle, \langle 10\bar{1}1 \rangle$.

Схемы образования псевдограней и псевдорребер на вынужденных формах кристаллов с различным направлением выращивания приведены на рис. 2.

Рассмотрим образование псевдограней и псевдорребер на поверхности кристалла, выращенного по $[10\bar{1}0]$, используя соответствующие схемы на рис. 2 и стереографическую проекцию ребер и граней для этого направления роста (см. рис. 1).

Псевдоформы α_1 и α_4 образованы выходом на поверхность слитка грани $(0\bar{1}11)$, а псевдоформы α_2, α_3 и α_5 — выходом граней соответственно (1101) и $(10\bar{1}1)$. На схематическом сечении вынужденной формы по $\alpha_1 - \alpha_4$ видно, что на конусе разращивания псевдогрань α_1 образуется при наклоне грани $(0\bar{1}11)$ в сторону оси роста $[10\bar{1}0]$, а псевдорребро α_4 — при наклоне от оси роста.

Кристаллизационную активность граней на различных стадиях выращивания можно определить по аналогии с геометрическим правилом, сформулированным для октаэдрических граней кремния [6]. Согласно этому правилу плоскость октаэдра является активной плоскостью роста в том случае, если «находясь в положении касания с контуром поверхности раздела, проходит выше точки касания вне тела кристалла и обращена, следовательно, лицом в сторону расплава». Применяя это правило для граней r (см. рис. 2), можно ожидать, что грани $(0\bar{1}11)$ и (1101) будут образовывать псевдоформы α_3 и α_4 вдоль всей поверхности кристалла, а псевдоформы α_1 и α_2 — только на конусах разращивания с углом больше 48° . Эти выводы подтверждаются наблюдениями по кристаллам с различной величиной конуса разращивания.

Необходимо также отметить, что грань $(10\bar{1}1)$, образуя угол 58° с осью роста $[10\bar{1}0]$, дает псевдоформу (на конусах с углом не менее 116°)

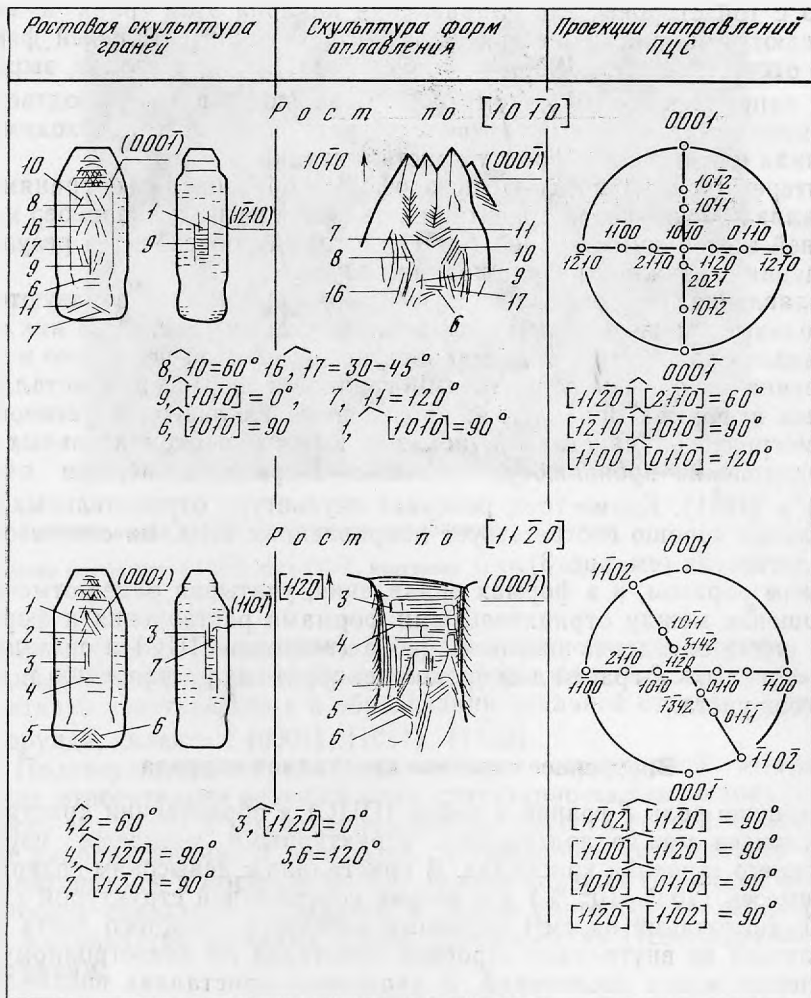


Рис. 3. Скульптура границ и отрицательных форм оплавления кристаллов корунда

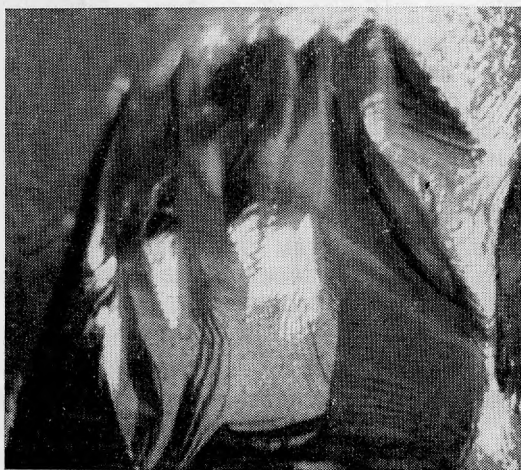


Рис. 4. Отрицательная форма оплавления на грани (0001) кристалла корунда

только с той стороны, где направления наклона этой грани и конуса совпадают (см. рис. 2, сечение α_5). Этот экспериментальный факт, а также отсутствие псевдоформ от граней $\{0001\}$ на кристаллах, выращенных в направлении $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ (см. рис. 2), являются прямым подтверждением положения, что для активности грани при росте необходима достаточная близость ее к фронту кристаллизации.

Интересной особенностью псевдоформ, образованных гранями на кристаллах 90-градусной ориентации, является изгиб псевдорребер и псевдограней в сторону от граней $\{0001\}$, который происходит в результате уплощения слитка при разращивании конуса.

Оплавления. При оплавлениях на гранях кристаллов образуются отрицательные гранные формы с входящими углами (рис. 4). В них отчетливо видна слоистость в виде макроступеней высотой несколько микрон. Измерения углов между внешними гранными формами кристаллов и гранями в формах оплавления, проведенные на лазерной установке с гониометрической приставкой, показывают, что в отрицательных формах оплавления проявляются «сильные» F -грани, в первую очередь $\{0001\}$ и $\{10\bar{1}1\}$. Кроме того, реберная скульптура отрицательных форм оплавления хорошо соответствует направлениям ПЦС на соответствующих плоскостях (см. рис. 3).

Таким образом, и в формах оплавления, учитывая ранее отмеченное соотношение между отрицательными формами растворения и формами роста, видна определяющая роль ребер (векторов ПЦС) и связанных с ними «сильных» F -граней для процессов, обратных растворению т. е. для процессов роста.

Внутреннее строение кристаллов корунда

Активную роль F -граней и ребер (ПЦС) в образовании кристалла в ряде случаев можно подтвердить структурными методами изучения внутреннего строения кристалла. В кристаллах с невысоким содержанием примесей (10^{-2} — $10^{-3}\%$) и с весьма совершенной структурой (не более 10^3 дислокаций на см^2) активные плоскости слоистого роста могут проявляться во внутреннем строении кристалла по анизотропному распределению в них дислокаций. В указанных кристаллах вполне могут проявиться краевые дислокации, образовавшиеся из-за преимущественной сегрегации примесей в плоскостях раздела между растущими макрослоями [7]. Плоскости внутри макрослоев будут отличаться от плоскостей между слоями по величине периода решетки. В результате образуются петли краевых дислокаций, экстраплоскости которых будут обращены в сторону слоев с меньшим периодом решетки. Эти «ростовые» дислокации не имеют никакого отношения к росту кристалла, а являются следствием неоднородного распределения примесей при слоистом росте.

В корунде образование краевых дислокаций по такому механизму возможно по плоскостям скольжения $\{0001\}$, $\{11\bar{2}0\}$ [8]. Наиболее удобно наблюдать распределение «ростовых» дислокаций по плоскости наиболее интенсивного слоистого роста $\{0001\}$. На топограмме (рис. 5), снятой по Лэнгу в отражении $11\bar{2}0$ с пластинки, вырезанной из цилиндрической части кристалла перпендикулярно оси роста $[10\bar{1}0]$, видны петли дислокаций в плоскости $\{0001\}$. Эти дислокации имеют нулевой контраст в отражении (0001) и поэтому являются краевыми. По краям пластины, помимо этих дислокаций, имеются дислокации, обусловленные термическими напряжениями.

Выводы. 1. Изучены морфологические особенности вынужденных форм монокристаллов корунда, выращенных методом Чохральского в различной кристаллографической ориентации.

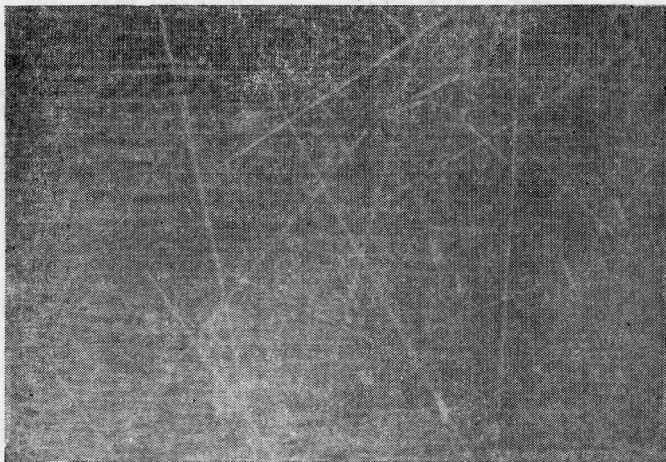


Рис. 5. Распределение петель «ростовых» дислокаций в корунде

Направление выращивания $[10\bar{1}0]$, срез $\{10\bar{1}0\}$, излучение $\text{AgK}\alpha$, отражение $\{11\bar{2}0\}$

2. Установлены типы кристаллографических граней корунда, проявляющихся в морфологии вынужденных форм кристаллов. Этими гранями, активно участвующими в образовании реальной структуры кристаллов корунда, являются $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}0\}$.

3. Подтверждены теоретические выводы структурной морфологии корунда относительно ведущей роли структурно-важных направлений в процессе его роста и морфологической значимости граней, связанных с этими направлениями. В частности, установлено соответствие между проявляющимися в морфологии кристаллов корунда гранными формами и наиболее сильными F -гранями, а также соответствие наблюдаемых ребер в скульптуре истинных граней направлениям ПЦС, параллельным этим граням.

ЛИТЕРАТУРА

1. Процессы реального кристаллообразования. Кол. авторов. М.: Наука, 1977, с. 52—55.
2. Batterman В. W.—J. Appl. Phys., 1957, v. 28, p. 1236.
3. Джексон К., Ульманн Д., Хант Дж.—В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 27—84.
4. Хартман П.—Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, ч. ХСІ, 1962, вып. 6, с. 672—682.
5. Термические константы веществ: Справочник. Вып. V. М.: ВИНТИ, 1971.
6. Петров Д. А., Русаков Т. А., Ячева С. К.—ДАН СССР. Сер. техн. физика, 1962, т. 146, № 3, с. 588—591.
7. Tiller W.—J. Appl. Phys., 1958, v. 29, 611.
8. Рубин и сапфир. М.: Наука 1974.

О. Л. СВЕШНИКОВА

О НАХОДКЕ ОВИХИИТА В РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЮЖНОЕ (ПРИМОРЬЕ)

Овихиит — редкий сульфoантимонит свинца и серебра, установлен в рудах Ag—Pb—Zn месторождения Южное, где ранее принимался за джемсонит.

Рудные жилы месторождения мощностью 0,7—1,0 м согласно залегают среди алевролитно-песчаных пород нижнемелового возраста (?).