

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ЗАХВАТ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ГЕРМАНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКОМ КВАРЦЕ

Балицкий Д.В. (Университет II, Монпелье, Франция),

Балицкий В.С., Бондаренко Г.В. (ИЭМ РАН)

*balvlad@iem.ac.ru*

---

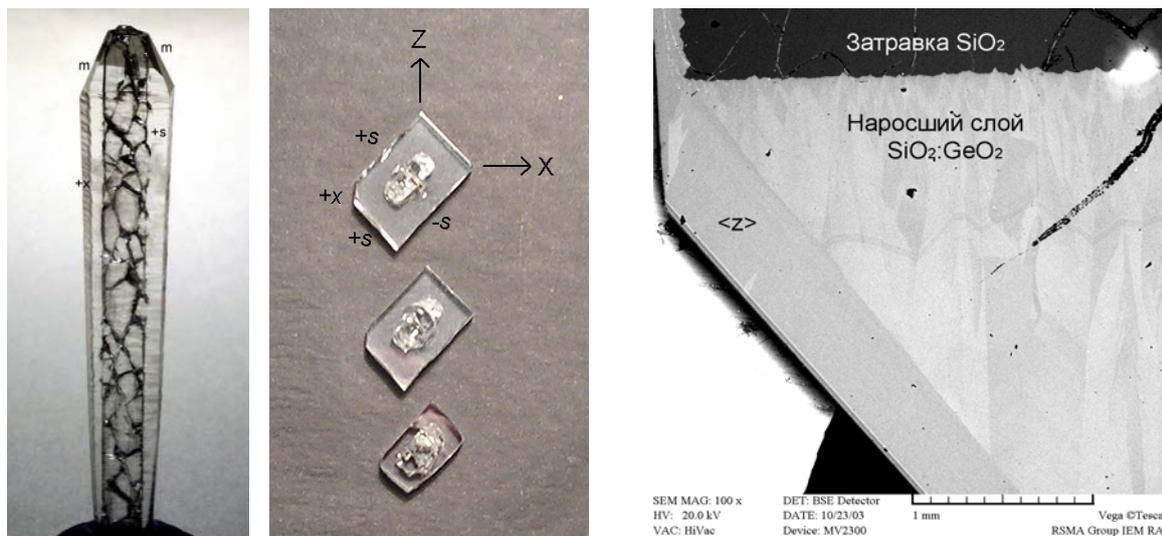
Ключевые слова: кварц, оксид германия, гидротермальный рост, пьезоэлектричество

Целью исследований было экспериментальное изучение влияния различных физико-химических и ростовых факторов на захват и распределение германия в кристаллах синтетического кварца. Выращивание кристаллов осуществлялось гидротермальным методом температурного перепада в автоклавах объемом 280 мл. В качестве минерализаторов использовались химреактивы NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>F. Затравками служили пластинки и стержни из синтетического кварца, вырезанные параллельно граням пинакоида {c}, отрицательного {z} и положительного {r} ромбоэдра, тригональной призмы {x}, гексагональной призмы {m} и тригональной дипирамиды {s}. Шихту готовили из синтетического кварца и порошка оксида германия при весовых соотношениях GeO<sub>2</sub> : SiO<sub>2</sub> от 1 : 20 до 1 : 2. Опыты проводились в отсутствии диафрагмы с размещением затравочных пластинок на всю длину автоклава. Это позволяло выращивать т. н. клиновидные кристаллы со скоростями роста от нуля до максимально возможных при заданных условиях роста [1]. Автоклавы нагревались в групповых электрических печах с двухсекционными нагревателями. Продолжительность опытов составляла от 14 до 30 суток. Давление задавалось заливкой автоклавов с коэффициентами заполнения, определяемыми по P-V-T диаграммам исходных или близких к ним по составу растворов [2]. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелевых термопар и стандартных термоизмерительных приборов с точностью ± 1°C. Опыты проводились при температурах от 270 до 720 °C и давлениях, соответственно, от 10 - 180 МПа. Разница температур между нижним и верхним торцами автоклава составляла от 5 до 30°C. Внешняя морфология и внутреннее строение выращенных кристаллов изучались под бинокулярным (МБС-9) и поляризационным (Amplival po - d) микроскопами. Оптические характеристики определялись на столике Федорова и в иммерсионных жидкостях. Содержание и распределение кремния и германия в кристаллах устанавливались путем локального анализа с использованием микрозонда CamScan MV2300, MBX с энергодисперсионным спектрометром Link 860. Параметры элементарной ячейки рассчитывались на основе рентгенограмм, полученных порошковым методом на дифрактометре АДП2-01, тип анода Co (длина волны 1,79021 Å). ИК - и Рамановские спектры записывались, соответственно, на спектрометрах Avatar FT-IR, Nicolet, и RM1000, Renishaw. Фазовые переходы изучались на приборе Thermal System DTA TAG 24S16 «Sataram».

В результате были выращены кристаллы кварца с содержанием GeO<sub>2</sub> от 0,98 до 38,78 мас. % (рис. 1). Внешняя морфология кристаллов, содержащих менее 6 мас. % GeO<sub>2</sub>, практически не отличается от морфологии кристаллов, выращенных в аналогичных условиях, но в отсутствие германия. При более высоких содержаниях германия облик кристаллов изменяется за счет выравнивания скоростей роста отрицательного (V<sub>z</sub>) и положительного (V<sub>r</sub>) ромбоэдров и призмы {V<sub>m</sub>}. Особенно отчетливо это видно на кристалликах спонтанного зарождения, габитус которых при этом изменяется от призматического до изометричного с выклиниванием граней {m}.

Наибольшей морфологической устойчивостью у кристаллов, выращенных во всех растворах, характеризуются грани основных ромбоэдров и гексагональной призмы, хотя нередко они подвергаются дофинейскому и бразильскому двойникованию. Остальные грани являются неустойчивыми и замещаются совокупностью плотно примыкающих друг к другу пирамидок, образованных гранями {r} и {m} (щелочные растворы) и гранями {+s}, {+x} и {-x} (фторидные растворы). При этом в секторах роста <c> кристаллов, выращенных в щелочных растворах, образуются многочисленные газовой-жидкие включения. У кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах, грани {c}, {+x}, {+s} и {-x} имеют шероховатый рельеф. Однако при определенных условиях их сектора роста сохраняют однородность в широком диапазоне T-P пара-

метров и скоростей роста. Другим макродефектом германийсодержащего кварца являются трещинки, которые охватывают в основном затравку и прилегающие к ней части выросшего слоя.



**Рис.1.** Слева: кристалл германийсодержащего кварца, выращенный на s-затравке; в центре: поперечные срезы кристалла; справа: характер распределения германия в секторах роста  $\langle z \rangle$ ,  $\langle c \rangle$  (под затравкой) и  $\langle m \rangle$  (слева от затравки). Изображение в отраженных электронах

Максимальные содержания германия отмечаются в секторах роста  $\langle c \rangle$ ,  $\langle r \rangle$  и  $\langle z \rangle$ , а минимальные – в секторе  $\langle m \rangle$ . Сектора роста  $\langle +s \rangle$ ,  $\langle +x \rangle$  и  $\langle -x \rangle$  занимают в этом отношении промежуточное положение. Внутри секторов роста нередко наблюдаются паразитные сектора роста и зоны с различным (до нескольких вес. %) содержанием германия. Наиболее равномерное распределение германия отмечается в секторах роста  $\langle z \rangle$  и  $\langle r \rangle$ , не подверженных двойникованию и вырождению. В секторе роста  $\langle c \rangle$  наблюдается «струйчатый» характер распределения германия, связанный с регенерационным механизмом роста кристаллов (см. рис. 1, справа).

Наибольшее влияние на содержание оксида германия в кварце оказывают температура и скорость роста кристаллов. Повышение температуры роста кристаллов, выращенных при одинаковых скоростях (0,11 мм/сут), от 400 до 700°C приводит к увеличению содержания  $\text{GeO}_2$  в кварце от 0,98 до 22,3 мас. % (щелочные растворы) и от 6,6 до 30,06 мас. % (фторидные растворы). В кристаллах, выращенных при одинаковой температуре (615°C), но со скоростями роста 0,07 и 0,12 мм/сут в направлении  $[0001]$  содержание  $\text{GeO}_2$  составило, соответственно, 7,02 и 16,39 мас. %.

Доказательством вхождения германия в структуру кварца является закономерное увеличение параметров его элементарной ячейки по мере возрастания содержания германия. Например, значения параметров  $a$  и  $c$ , равные у обычного синтетического кварца 4,9131 и 5,4050 Å, соответственно, возрастают до значений 4,9233 и 5,4240 Å у кварца, содержащего 24 мас. %  $\text{GeO}_2$ . При этом происходит увеличение показателей преломления от  $n_o=1,553$  и  $n_e=1,544$  (обычный безгерманиевый кварц) до, соответственно, 1,562 до 1,572 у германийсодержащего кварца. В ИК-спектры германийсодержащего кварца, в отличие от обычного кварца, появляются две новые полосы поглощения с максимумами вблизи 1010 и 930  $\text{см}^{-1}$  и исчезают две полосы с максимумами при 695 и 513  $\text{см}^{-1}$ . Это, вероятно, связано с колебаниями несимметричного мостика Si-O-Ge, который должен неизбежно возникать при замещении кремния германием. В рамановских спектрах кристаллов, содержащих более 12 мас. %  $\text{GeO}_2$ , практически все полосы смещаются на 10-15  $\text{см}^{-1}$  в область коротковолновых колебаний. Это также может быть обусловлено появлением мостиковых связей Si-O-Ge.

Полученные данные по захвату и распределению германия в кристаллах кварца позволили оценить с учетом ранее установленных пьезоэлектрических констант монокристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  [3] величины основных пьезоэлектрических констант высокогерманиевого кварца. Они оказались выше, чем у обычного кварца, примерно в 1,5 – 2,0 раза [4].

Таким образом, проведенные исследования показали, что при определенных условиях в гидротермальных растворах могут быть выращены достаточно совершенные высокогерманиевые

кристаллы кварца. Температурная устойчивость и пьезоэлектрические константы подобных кристаллов значительно выше, чем у обычного кварца. Это может существенно повысить эффективность пьезоэлектрических устройств при использовании в них высокогерманиевого кварца.

### Литература

1. *Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Марьина Е.А., Белименко Л.Д.* Ускоренный метод определения оптимальных условий выращивания кристаллов кварца: - Труды 5-ой Международной конференции “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение” // Александров. ВНИИСИМС. 2001. Т. 2. С. 294-304.

2. *Самойлович Л.А.* Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов // М.: ВНИИСИМС. 1969. 48 с.

3. *Balitsky D., Sil'vestrova O., Balitsky V., Pisarevsky Yu., Pushcharovsky D., Philippot E.* Elastic, piezoelectric and dielectric properties of  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>. // Crystallography Reports. 2000. V. 45/1. P. 145-147.

4. *Balitsky Vladimir, Detaint Jacques, Armand Pascale, Papet Philippe, Balitsky Denis.* Piezoelectric properties of Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> crystals // Труды IEEE. 2007.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/mineral-1.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/mineral-1.pdf)*

*Опубликовано 1 сентября 2009 г.*

*© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна*