

УДК 548.736+549.613

ВЫРАЩИВАНИЕ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КВАРЦА И ОКСИДА ГЕРМАНИЯ СО СТРУКТУРОЙ КВАРЦА

© 2004 г. В. С. Балицкий, Д. В. Балицкий, А. Н. Некрасов, Л. В. Балицкая,
Г. В. Бондаренко, О. Л. Самохвалова

Представлено академиком А.А. Маракушевым 12.01.2004 г.

Поступило 19.01.2004 г.

Интерес к выращиванию монокристаллов твердых растворов кварца и оксида германия со структурой низкотемпературного кварца ($\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$) связан с проблемой получения новых кварцеподобных материалов, обладающих по сравнению с кварцем более высокими значениями пьезоэлектрических констант и температур фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Наиболее перспективными среди подобных материалов являются, как известно [1], берлинит (AlPO_4) и ортофосфат галлия (GaPO_4). Однако выращивание их сопряжено с большими техническими трудностями, связанными главным образом с отсутствием естественных затравок: берлинит образует в природных условиях только очень тонкозернистые агрегаты, а ортофосфат галлия не встречается вообще. Кроме того, при их выращивании используются весьма агрессивные среды (ортофосфорная и серная кислоты), которые в условиях повышенных температур и давлений существенно усложняют и удорожают кристаллизационное оборудование.

Перспективность кристаллов $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ как нового пьезоэлектрического материала стала очевидной после осуществления выращивания достаточно крупных монокристаллов оксида германия со структурой кварца ($\alpha\text{-GeO}_2$) и определения его пьезоэлектрических констант [2, 3]. Они оказались выше, чем у берлинита, и близкими к таковым ортофосфата галлия. Однако сами кристаллы $\alpha\text{-GeO}_2$ были весьма несовершенными и содержали молекулярную воду, поскольку выращивались в метастабильной области при температурах ниже 180°C [4, 5]. При более высоких температурах вырастить их было невозможно из-за перехода шихтового $\alpha\text{-GeO}_2$ в трудно раствори-

мую тетрагональную фазу ($\beta\text{-GeO}_2$). Вместе с тем из фазовой диаграммы системы $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ следует, что при температурах $700\text{--}750^\circ\text{C}$ в присутствии незначительного количества воды образуются твердые растворы $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ с содержанием оксида германия до 31 мол. % [6]. Это уже само по себе указывает на принципиальную возможность выращивания их монокристаллов в гидротермальных условиях. Пьезоэлектрические константы таких кристаллов должны возрастать по мере увеличения в них доли германия, подобно тому, как это происходит с оптическими константами и температурами полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода [7].

В первых кристаллах кварца, выращенных в присутствии германия, содержание последнего не превышало нескольких десятых долей мас. % [8, 9]. Однако позднее было показано, что существуют принципиальные возможности повысить содержание германия в кварце до 10–12 мас. % [1, 10]. Это стимулировало дальнейшее проведение подобных исследований, основные результаты которых приводятся в представленной работе.

Выращивание кристаллов $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ осуществлялось гидротермальным методом температурного перепада в автоклавах объемом 50 и 280 мл, изготовленных из Cr–Ni-сплава марки ЭИ-437Б. В качестве минерализаторов использовались химреактивы NaOH , Na_2CO_3 и NH_4F . Концентрацию щелочных растворов варьировали от 1 до 7.5 мас. %, а фторидных – от 5 до 8 мас. %. Затравками служили пластинки и стержни, вырезанные из синтетического кварца, параллельно граням пинакоида $\{c\}$, отрицательного $\{z\}$ и положительного $\{r\}$ ромбоэдра, тригональной призмы $\{x\}$, гексагональной призмы $\{m\}$ и тригональной дипирамиды $\{s\}$. Размеры затравочных пластин и стержней составляли $2 \times 4\text{--}8 \times 50\text{--}210$ мм. Затравки крепились на металлических рамках в верхней зоне автоклава. Шихту готовили из обломков или стержней синтетического кварца и помещали на дно авто-

*Институт экспериментальной минералогии
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.*



Рис. 1. Монокристаллы $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ (длина нижнего кристалла 50 мм), выращенные в растворах NaOH (вверху) и NH_4F (внизу) при температуре 700°C и давлении порядка 180 МПа.

клава. Туда же загружали порошковидный оксид германия при весовых соотношениях $\text{GeO}_2 : \text{SiO}_2$ от 1 : 20 до 1 : 2. Большинство опытов проводилось при наличии в автоклаве перфорированной диафрагмы, разделяющей его на две равные зоны: верхнюю – зону роста кристаллов, и нижнюю – зону шихты. Для повышения информативности опытов часть их проводилась при отсутствии диафрагмы с размещением затравочных пластинок на всю длину автоклава. Это позволяло выращивать так называемые клиновидные кристаллы со скоростями роста от нуля до максимально возможных при заданных условиях роста [11]. Автоклавы устанавливались в групповые электрические печи с двухсекционными или односекционными нагревателями. Продолжительность опытов составляла от 14 до 30 сут. Давление в автоклавах оценивали по коэффициентам заполнения с использованием P - V - T -диаграмм для исходных или близких к ним по составу растворов [12], а в случае отсутствия таковых – по P - V - T -данным для чистой воды [13]. Контроль температуры осуществляли с помощью стандартных термоизмерительных приборов с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Опыты проводили при температурах от 270 до 720°C и давлениях соответственно от 10–180 МПа. Разница температур между нижним и верхним торцами автоклава составляла от 10 до 30°C . Внешняя морфология и внутреннее строение выращенных кристаллов изучались под бинокулярным (МБС-9) и поляризационным (Amplival po-d) микроскопами. Оптические характеристики определяли на столике Федорова и в иммерсионных жидкостях. Содержание и распределение кремния и германия в кристаллах устанавливали путем локального анализа с использованием микрозонда “CamScan” MV2300, MBX с энерго-дисперсионным спектрометром Link-860. Параметры элементарной ячейки рассчитывали на основе рентгенограмм, полученных порошковым методом на дифрактометре

АДП2-01, тип анода Co (длина волны 1.79021 \AA). ИК- и рамановские спектры записывались соответственно на спектрометрах Avitar-FT-IR, Nicolet и RM1000, Renishaw. Фазовые переходы изучали на приборе “Thermal System” DTA TAG 24S16 “Sataram”. Основные пьезоэлектрические константы оценивали путем экстраполяции, полагая, что изменения их прямолинейно связаны с содержанием в кристаллах GeO_2 .

В результате проведенных работ были выращены кристаллы твердых растворов $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ с содержанием GeO_2 от 0.98 до 38.78 мас. % (рис. 1). Внешняя морфология кристаллов практически не отличается от морфологии кристаллов, выращенных в аналогичных условиях, но при отсутствии германия. Вместе с тем установлено, что по мере увеличения в кристаллах содержания германия происходит выравнивание скоростей роста основных ромбоэдров, и начинает расти гексагональная призма. Наибольшей морфологической устойчивостью у кристаллов, выращенных как в щелочных, так и фторидных 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 регенерационных пирамидок, образованных гранями $\{r\}$ и $\{m\}$ (щелочные растворы) и гранями $\{+s\}$, $\{+x\}$ и $\{-x\}$ (фторидные растворы). При этом в секторах роста $\langle c \rangle$ кристаллов, выращенных в щелочных растворах, образуются многочисленные незарощенные игловидные полости и газово-жидкие включения. У кристаллов, выращенных во фторидных растворах, хотя грани $\{c\}$, $\{+x\}$, $\{+s\}$ и $\{-x\}$ также имеют регенерационный рельеф, соответствующие сектора роста сохраняют однородность в широком диапазоне TP -параметров. Другим макродефектом кристаллов $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ является проявленная в них в той или иной степени трещиноватость. Трещинки ориентированы в основном параллельно ромбоэдрическим граням. В морфологическом отношении они отличаются от так называемых сотовых трещин, связанных с $\alpha \leftrightarrow \beta$ -трансформацией кварца. Их возникновение является результатом рядки напряжений, связанных с несоответствием параметров элементарных ячеек беспримесного кварца затравки и выросшего германийсодержащего слоя.

Установлено, что наибольшее влияние на содержание германия в кристаллах $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ оказывают температура и скорость их роста. Так, при равном соотношении кварца и оксида германия в шихте повышение температуры роста кристаллов от 400 до 700°C (давление порядка 150 МПа) приводит к увеличению содержания в них GeO_2 от 0.98 до 22.3 мас. % (щелочные растворы) и от 6.6 до

38.78 мас. % (фторидные растворы). В клиновидном кристалле, выращенном во фторидных растворах на базисной затравке при температуре 615°C и давлении порядка 150 МПа со скоростями роста нижнего и верхнего торцов 0.05 и 0.12 мм/сут, содержания GeO₂ составили соответственно 7.02 и 16.39 мас. %.

Анализ распределения германия в выращенных кристаллах показал, что максимальные содержания его отмечаются в секторах роста $\langle z \rangle$ и $\langle r \rangle$; минимальные – в секторах $\langle m \rangle$. Сектора роста $\langle c \rangle$, $\langle +s \rangle$, $\langle +x \rangle$ и $\langle -x \rangle$ занимают в этом отношении промежуточное положение. Это подчеркивает секториальный характер распределения германия в кристаллах, хотя в целом содержания его в различных зонах и секторах роста отличаются не более чем на 1–3 мас. %. Эти различия отчетливо проявляются на картах распределения кремния и германия в отраженных электронах и характеристических излучениях кремния K_{α} и германия K_{α} (рис. 2, 3). В кристаллах, выращенных в щелочных и фторидных растворах, наиболее равномерное распределение германия отмечается в секторах роста $\langle z \rangle$ и $\langle r \rangle$, не подверженных двойникованию и вырождению. Вместе с тем в секторах роста $\langle c \rangle$, $\langle +s \rangle$ и $\langle +x \rangle$ кристаллов, выращенных во фторидных растворах, наблюдается “струйчатый” характер распределения германия, связанный с регенерационным механизмом их роста (см. рис. 3). Параметры элементарной ячейки кристаллов $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ закономерно возрастают по мере увеличения в них содержания германия и достигают, например, при 24 мас. % GeO₂ значений: $a = 4.9233$ и $c = 5.4240$ Å (для сравнения, в обычном синтетическом кварце $a = 4.9131$ и $c = 5.4050$ Å). При этом также возрастают показатели преломления кристаллов: n_0 до 1.562 и n_e до 1.572 (в обычном кварце они соответственно равны 1.553 и 1.544). ИК-спектры поглощения кристаллов $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ обнаруживают большее сходство со спектром кварца и заметно отличаются от спектров $\alpha\text{-GeO}_2$ как по числу полос, так и положению их максимумов. Однако в отличие от чистого кварца в ИК-спектрах кристаллов $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ появляются две новые полосы поглощения с максимумами вблизи 1010 и 930 см⁻¹ и исчезают две полосы с максимумами вблизи 695 и 513 см⁻¹. Это может быть связано с колебаниями несимметричного мостика Si–O–Ge, который должен возникать при замещении кремния германием. В рамановских спектрах кристаллов, содержащих более 12 мас. % GeO₂, практически все полосы комбинационного рассеяния смещаются на 10–15 см⁻¹ в область коротковолновых колебаний. Это, вероятно, обусловлено также появлением мостиковых связей Si–O–Ge. Температура полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения кристаллов $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ также закономерно возрастает по мере увеличения в них содержания герма-

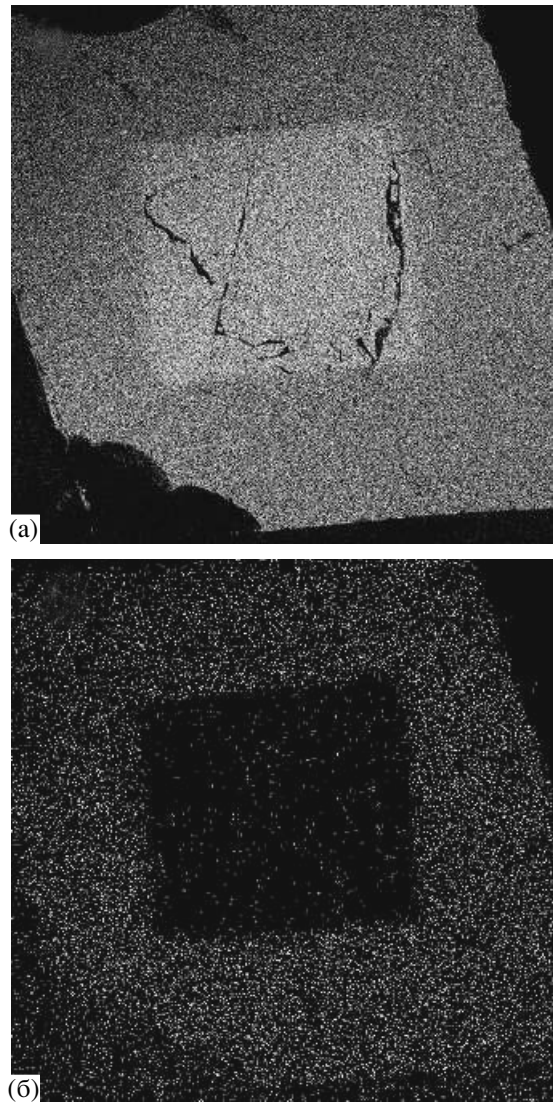


Рис. 2. Карта распределения кремния и германия в монокристалле твердого раствора кварца и оксида германия со структурой кварца, выращенном на стержневидной ромбоэдрической затравке. Изображение в характеристическом рентгеновском излучении Si K_{α_1} (а) и Ge K_{α_1} (б).

ния и для кристаллов с формулой $\alpha\text{-Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{O}_2$ она составила 840°C, т. е. повысилась по сравнению с обычным кварцем на 267°C. Основные пьезоэлектрические константы d_{11} и d_{14} таких кристаллов возросли примерно в два раза.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности выращивания в гидротермальных растворах монокристаллов твердых растворов кварца и оксида германия со структурой кварца с высоким содержанием германия. Температурная устойчивость и пьезоэлектрические константы выращенных кристаллов существенно выше, чем у обычного кварца, и приближа-

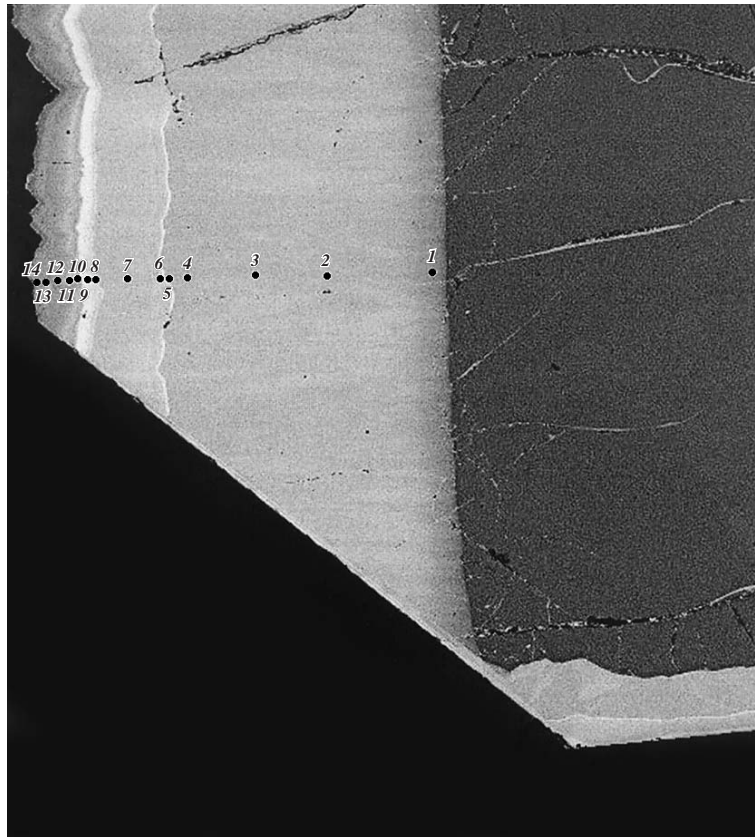


Рис. 3. Распределение германия в кристалле $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$. Фрагмент пластинки ZY-ориентации. Изображение в отраженных электронах. Темно-серое поле, справа – кварцевая затравка (толщина 2 мм). Содержание GeO_2 в нарощенном слое (мас. %): 1 – 14.35; 2 – 21.21; 3 – 22.53; 4 – 22.58; 5 – 36.44; 6 – 25.76; 7 – 23.43; 8 – 30.35; 9 – 38.78; 10 – 19.74; 11 – 23.90; 12 – 16.38; 13 – 15.50; 14 – 9.32.

ются к таковым берлинита и ортофосфата галлия. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на выращивании более совершенных кристаллов и увеличении в них доли германия.

Работа поддержана РФФИ (грант 03–02–16613).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез минералов. Александров: ВНИИСИМС, 2000. Т. 1. С. 662.
2. Balitsky D.V., Balitsky V.S., Puscharovsky D.Yu. et al. // J. Cryst. Growth. 1997. № 180. P. 212–219.
3. Балицкий Д.В., Балицкий В.С., Писаревский Ю.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 151–153.
4. Roy H., Theokritoff S. // J. Cryst. Growth. 1972. V. 12. № 1. P. 69–72.
5. Косова Т.Б., Демьянец Л.Н. В сб.: Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 19. С. 73–87.
6. Glinneman O., King H.E., Schulz H. et al. // Z. Kristallogr. 1992. Bd. 198. P. 177–212.
7. Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. Т. 3. Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966. С. 430.
8. Балицкий В.С., Цинобер Л.И., Самойлович М.И., Зубкова Е.И. // Геохимия. 1969. № 4. С. 421–427.
9. Цинобер Л.И., Самойлович М.И., Гордиенко Л.А. // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 6. С. 879–883.
10. Балицкий В.С., Сорокина С.Л., Чичагов А.С., Бондаренко Г.В. В кн.: Экспериментальные проблемы геологии. М.: Наука, 1994. С. 742.
11. Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Марьина Е.А., Беллименко Л.Д. Тр. V Междунар. конф. “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение”. Александров: ВНИИСИМС, 2001. Т. 2. С. 294–304.
12. Самойлович Л.И. Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М.: ВНИИСИМС, 1969. С. 48.
13. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. С. 240.