

Синтетические германийсодержащие структурные аналоги кварца и фенакита: рост кристаллов, кристаллическая структура и спектроскопическое исследование

Научный руководитель – Сеткова Татьяна Викторовна

Ковалев Валентин Николаевич

Студент (магистр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

E-mail: kovvn99.msu16@gmail.com

Многие природные силикаты и синтетические германийсодержащие твердые растворы на их основе представляют интерес как перспективные материалы и являются интересными объектами для кристаллографических исследований. Кварц и его германийсодержащие аналоги являются перспективными пьезоэлектриками, однако твердый раствор со структурой кварца не изучен при повышенных давлениях. Некоторые силикаты и их твердые растворы, такие как фенакит, изучены достаточно слабо. Данный факт мотивирует проведение исследований германийсодержащих твердых растворов указанных минералов. Исследование кристаллов твердого раствора со структурой кварца $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ при высоких давлениях осуществлялось в ячейках высокого давления с алмазными наковальнями с калибровкой давления по шкале флуоресценции рубина. Ранее для крайних членов твердого раствора были определены высокотемпературные полиморфные переходы [1]. Для исследований были отобраны предварительно гидротермально выращенные кристаллы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ с $x=0.1, 0.2$ и 0.96 (последний синтезирован по испарительно-рециркуляционной методике, рис.1А). В качестве метода регистрации полиморфного перехода использован метод КР-спектроскопии. Было показано, что структура низкотемпературного кварца при давлении до 30 ГПа и комнатной температуре испытывает полиморфный переход в фазу с более низкой симметрией (предположительно $P2_1/c$). Значение давления перехода уменьшается с увеличением содержания германия, так при $x=0.96$ составляет 7.5 ГПа (рис.1Б), по сравнению с 20 ГПа для $x=0$.

Для фенакита Be_2SiO_4 твердые растворы с изоморфными кремнием и германием были получены ранее в виде поликристаллических образцов методом твердофазного синтеза [2]. В настоящей работе впервые гидротермальным методом были получены монокристаллы твердого раствора со структурой фенакита $\text{Be}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$ (рис.2А) с $x=0 - 0.25$ и $0.78, 1$. Уточнены структурные данные для трех представителей твердого раствора с $x=0, 0.78$ и 1 . В ряде экспериментов по синтезу была применена техника температурно индуцированной зональности с получением зональных кристаллов (рис.2Б). Спектроскопический анализ таких кристаллов (с x до 0.25) позволил количественно охарактеризовать смещение полос КР-спектров в более низкочастотную область.

Источники и литература

- 1) V.P. Prakapenka, Guoyin Shen, L.S. Dubrovinsky et al. High pressure induced phase transformation of SiO_2 and GeO_2 : difference and similarity // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2004. 64. 1537-1545.
- 2) V.S. Kortov, A.F. Zatsëpin, V.I. Ushkova Exoelectron spectroscopy of traps in surface layers of phenakite and quartz // Physics and Chemistry of Minerals. 1985. 12. 114-121.

Иллюстрации

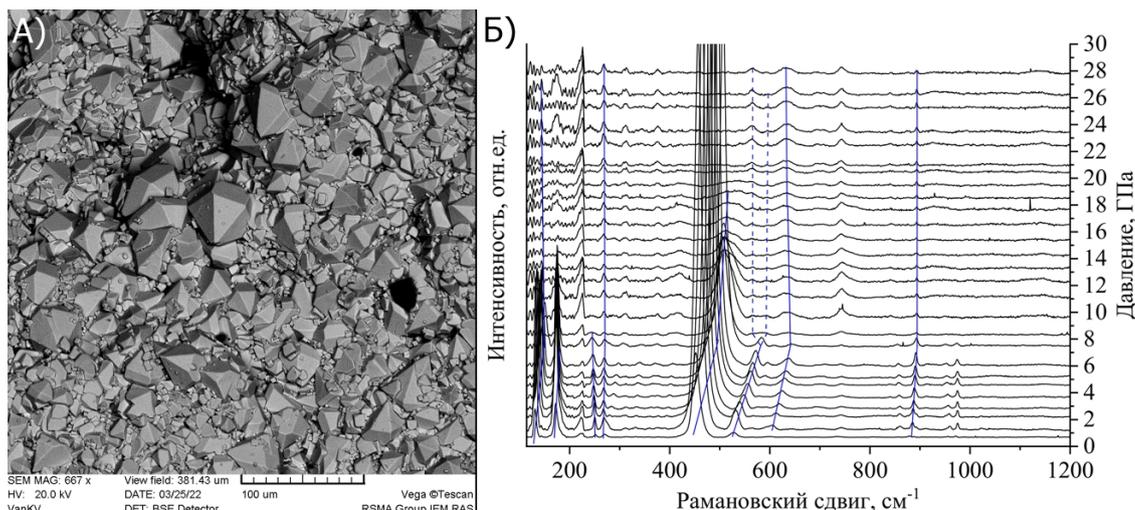


Рис. 1. А) Образец твердого раствора $\text{SixGe}_{1-x}\text{O}_2$, выращенный методом испарительно-рециркуляционной кристаллизации. Данный метод был применен из-за: широкого поля устойчивости рутилоподобной фазы GeO_2 ; ретроградной растворимости GeO_2 в интервале температур $100\text{--}180^\circ\text{C}$. Условия эксперимента $130/170^\circ\text{C}$, 14 дней. В результате получены кристаллы $\text{Ge}_{1-x}\text{SixO}_2$, для исследования отобран кристалл состава $\text{Ge}_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$. Б) Спектроскопическое исследование образца *in situ* при высоких давлениях в ячейках высокого давления с алмазными наковальнями демонстрирует значение полиморфного перехода ~ 7.5 ГПа.

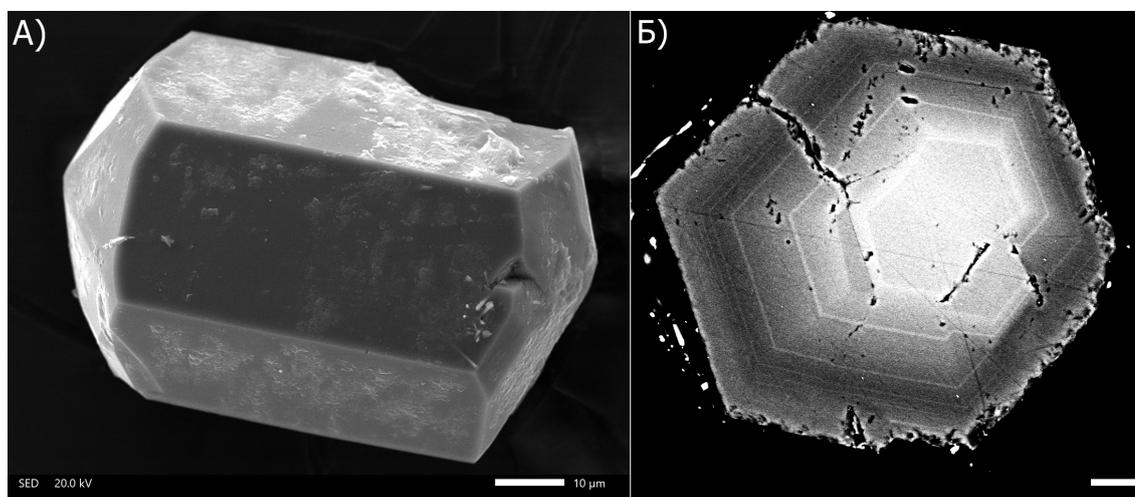


Рис. 2. А) Кристалл твердого раствора со структурой фенакита $\text{Be}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$ ($x=1$), выращенный гидротермально. Рост кристаллов проводился с использованием водных растворов на основе LiF , применяемых при синтезе берилла в ООО "Тайрус" (г. Новосибирск). Часть кремнезема в шихте заменялась на реактив диоксида германия вплоть до полной замены кремнезема реактивом. Условия эксперимента: $580/660^\circ\text{C}$, 150 МПа, 14 дней. Б) Кристалл твердого раствора, выращенный с использованием метода индуцированной температурной зональности. Суть метода заключается в ежесуточном кратком выключении нагревателя ростовой установки, что приводит к образованию узких маркирующих зон.