

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Направление **05.03.01 ГЕОЛОГИЯ**

Профиль **Геохимия**

Кафедра **Кристаллографии и кристаллохимии**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ
(БАКАЛАВРСКАЯ) РАБОТА

Изоморфное вхождение германия и олова в структуру гидротермально выращенного
 α -кварца

Isomorphous incorporation of germanium and tin into the structure of hydrothermally
grown α -quartz

Студент **Ковалев Валентин Николаевич**

Заведующий кафедрой: д.х.н., член-корр. РАН Еремин Н.Н.

Научные руководители:

к.г.-м.н., с.н.с. лаб. №445 ИГМ СО РАН Томас В.Г.

д.г.-м.н., в.н.с. Димитрова О.В.

Рецензент: к.х.н., с.н.с. ИЭМ РАН, зав.лаб. Сеткова Т.В.

МОСКВА

2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	- 3 -
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	- 6 -
§1.1 Минералогия и кристаллохимия кварца, методы выращивания его кристаллов.....	- 6 -
§1.2 Изоморфное вхождение германия в структуру кварца и его влияние на полиморфные переходы.....	- 10 -
§1.3 Выращивание кристаллов твердого раствора α - $Si_{1-x}Ge_xO_2$	- 14 -
§1.4 Выращивание кристаллов твердого раствора α - $Si_{1-x}Sn_xO_2$	- 17 -
§1.5 Общая характеристика гидротермальных методов. Метод температурного перепада.....	- 18 -
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	- 24 -
§2.1 Материалы для исследований	- 24 -
§2.2 Методика гидротермального эксперимента	- 26 -
§2.3 Методы анализа выращенных кристаллов.....	- 31 -
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	- 33 -
§3.1 Подготовительные эксперименты.	- 34 -
§3.2 Основной эксперимент.	- 39 -
ВЫВОДЫ	- 49 -
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	- 50 -

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Изоморфное замещение является прямым способом модифицирования свойств веществ. Почти за 200 лет исследования данного явления сформирована крупная база минералов и перспективных материалов, являющихся твердыми растворами – соединений промежуточного состава, свойства которых отличаются от свойств крайних членов изоморфного ряда (минералов). Так, замещение $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ в α -кварце способствует росту его пьезоэлектрических характеристик; изоморфизм по схеме $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ в берилле приводит к изменению окраски, и т.д.

Традиционно выделяют два типа изоморфизма: изовалентный и гетеровалентный. При изовалентном изоморфизме замещение осуществляется ионами с тем же значением заряда, что и у матричных ионов. Например, указанные выше схемы изоморфизма являются изовалентными. При гетеровалентном изоморфизме смешение осуществляется между ионами с разной валентностью, что наблюдается, например, в ряду плагиоклазов. Однако есть исследования, которые описывают специфичные замещения, не подходящие под указанную классификацию. Так, моим научным руководителем, Томасом В.Г., по результатам анализа гидротермально выращенных изумрудов выдвинута гипотеза о существовании еще одного типа изоморфизма, который был назван им *деформационным* [1]. Суть гипотезы поясняется на рис. В1. Из-за разницы ионных радиусов замещаемого (А) и замещающего (В) ионов происходит искажение кристаллической решетки в ближайшем окружении катиона (В). Последнее способствует замещению одного из расположенных рядом ионов (А) еще одним ионом (С), который сам по себе не склонен к участию в замещении $\text{C} \rightarrow \text{A}$.

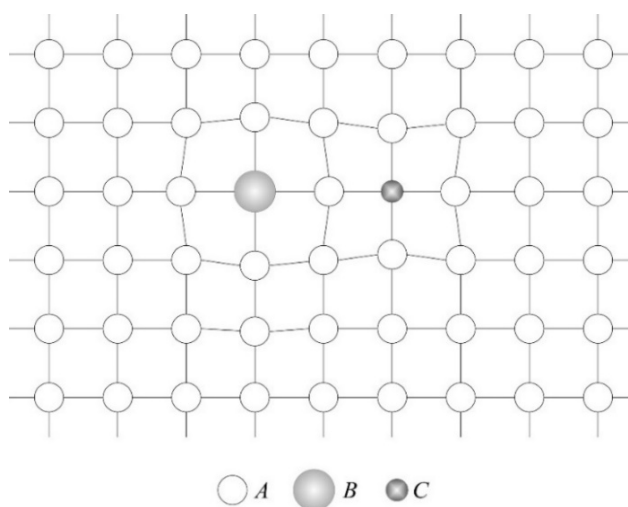


Рис.В1 Пояснение сути деформационного изоморфизма. В матрицу ионов типа (А) изоморфно входит более крупный ион (В). Из-за значительной разницы радиусов этих ионов вхождение последнего способствует искажению своего ближайшего окружения и вхождению более мелкого иона (С). Рисунок любезно предоставлен Томасом В.Г.

В случае подтверждения этой гипотезы у специалистов в области материаловедения появится еще один инструмент управления допированием кристаллов различных веществ полезными примесями. Высказанная гипотеза обсуждалась с известными специалистами в области изоморфизма, В.С. Урусовым и В.В. Доливо-Добровольским, которые отнеслись к ней с большим интересом (персональное сообщение В.Г. Томаса).

Более поздние исследования гидротермально выращенных кристаллов берилла только подтвердили серьезное влияние структурных деформаций на вхождение примесей в кристалл. Так, при детальном исследовании областей параллельного срастания кристаллов берилла [2], было обнаружено, что из-за деформаций, обусловленных трансляционным сдвигом $d(10\bar{1}0)/2$, близ границ срастания образуются области, значительно отличающиеся по стехиометрии основных компонентов.

Вместе с тем гипотеза деформационного изоморфизма нуждается в проверке на кристаллах других веществ для того, чтобы убедиться, что отмеченные отклонения от классических схем изоморфизма характерны для широкого круга веществ, а не являются редкой экзотикой. Перспективным объектом для таких исследований являются синтетические кристаллы кварца в силу хорошей изученности структуры соединения, высокой степени разработанности методов их выращивания и широкой сферы применения. В настоящей работе будет исследоваться совместное вхождение примесей олова и германия в структуру кварца.

Целью данной работы является проведение рекогносцировочных экспериментов, направленных на выявление корреляций совместного вхождения примесей германия и олова в структуру кварца. Практическая значимость таких исследований дополнительно подкрепляется тем фактом, что, согласно расчетам *ab initio*, кристаллы оловосодержащего кварца обладают существенно более высокими значениями пьезоэлектрических констант [3], тем самым являясь более интересным пьезоэлектрическим материалом. Для достижения данной цели необходимо было сделать следующее:

- 1) изучить минералогические и кристаллохимические особенности кварца, а также традиционные методы выращивания его монокристаллов;
- 2) рассмотреть кристаллохимическую роль германия в структуре кварца (по литературным данным);
- 3) ознакомиться с литературой по методам выращивания и исследования и свойствам кристаллов германийсодержащего и оловосодержащего кварца;
- 4) изучить теоретические и технологические основы гидротермального роста кристаллов методом температурного перепада;

- 5) освоить методику подготовки и постановки гидротермальных экспериментов по выращиванию кристаллов кварца с примесями во вкладышах из драгоценных металлов;
- б) проанализировать выращенные кристаллы методами электронно-зондового микроанализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией, установить или опровергнуть наличие корреляций вхождения примесей.

Фактическую основу работы составляют 5 самостоятельно поставленных ростовых гидротермальных экспериментов по выращиванию кристаллов кварца в системах с германием (4 эксперимента), германием и оловом (1 эксперимент) и результаты анализа выращенных кристаллов методами электронно-зондового микроанализа и масс-спектрометрии. Также, в качестве образцов сравнения, были использованы 2 кристалла кварца, выращенные в присутствии SnO_2 , любезно предоставленные сотрудниками Лаборатории синтеза и модифицирования минералов ИЭМ РАН (г. Черноголовка).

Структура работы. Работа состоит из Введения, в котором рассмотрена гипотеза деформационного изоморфизма и сформулированы цели и задачи исследования, трех глав и раздела «Выводы». Текст работы изложен на 53 страницах, сопровождается 23 иллюстрациями и 6 таблицами. Список литературы включает 58 наименований.

Работа выполнена под научным руководством Томаса В.Г., который сыграл значительную роль в профессиональном формировании автора и которому автор выражает искреннюю благодарность за помощь в постановке экспериментов, обсуждении полученных результатов и подготовке текста работы. Основной объем экспериментальных работ выполнялся на оборудовании ООО «Тайрус» (г. Новосибирск), коллективу и руководству которого автор выражает благодарность за возможность прохождения преддипломной практики и оказание технической поддержки. Также необходимо отметить вклад к.т.н., с.н.с. Вана К.В. и с.н.с. Некрасова А.Н. (ИЭМ РАН, г. Черноголовка), к.г-м.н., с.н.с. А.В. Рагозина и к.г-м.н., с.н.с. В.Н. Королюка (ИГМ им. В.С. Соболева СОРАН, г. Новосибирск) в аналитические исследования выращенных кристаллов. Автор признателен коллективу лаборатории синтеза и модифицирования минералов (ИЭМ РАН, г. Черноголовка) за предоставленные образцы кристаллов кварца, выращенных в присутствии SnO_2 , и, отдельно, заведующей этой лабораторией, к.х.н., с.н.с. Сетковой Т.В. за большую работу по рецензированию данной работы. Автор благодарит д.г-м.н. Димитрову О.В. и к.г-м.н. Фурсенко Д.А. за полезные консультации.

Глава 1. Литературный обзор

§ 1.1 Минералогия и кристаллохимия кварца, методы выращивания его кристаллов

Кремнезем SiO_2 представлен рядом полиморфных модификаций (рис. 1.1.1), среди которых выделяются α - и β -кварц, α - и β -тридимит, α - и β -кристобалит, а также китит, коэсит и стишовит [4]. Помимо этих полиморфов, известны модификации со структурными типами CaCl_2 , $\alpha\text{-PbO}_2$, пирита FeS_2 и также несколько фаз, которые стабильны при очень высоких давлениях и найдены в лунных и марсианских породах [5]. В целом известны, как минимум, 14 полиморфных модификаций, составляющих 12.6 масс.% земной коры [6]. Некоторые модификации изначально получены в лаборатории, после чего обнаружены в природе. Во всех модификациях кремний находится в тетраэдрической координации, за исключением стишовита (структурный тип рутила), в котором кремний находится в октаэдрическом окружении. Полиморфы связаны реконструктивными и деформационными переходами [7].

Минерал кварц является главным в группе кварца (также ее называют «семейство кремнезема»), объединяющей все полиморфные модификации SiO_2 . Главный минерал имеет две полиморфные модификации: α и β , которые отличаются устойчивостью при различных температурах: выше 573°C стабильна β -, ниже 573°C - α -модификация. Далее в обзоре литературы будет рассматриваться только низкотемпературный α -кварц.

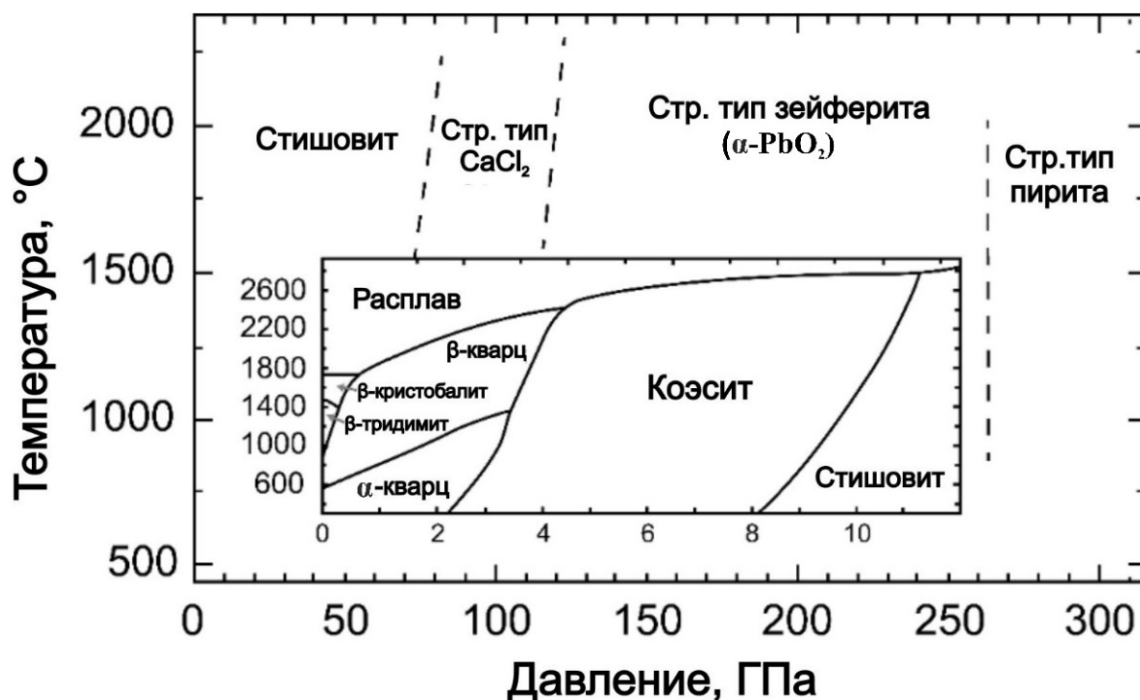


Рис.1.1.1 Т-р диаграмма устойчивости полиморфных модификаций кремнезема. Приведены поля устойчивости α - и β -кварца, а также других полиморфов SiO_2 . На диаграмме не показаны метастабильные фазы: могоанит, баддлеитоподобный SiO_2 и др. (по [5]).

Низкотемпературный α -кварц кристаллизуется в тригонально-трапецеэдрическом (32) классе симметрии. В структурном отношении кварц принадлежит одной из энантиоморфных пространственных групп $P3_121/P3_221$, параметры элементарной ячейки $a_0 = 4.91\text{\AA}$, $c_0 = 5.40\text{\AA}$, $Z = 3$. Минерал имеет каркасную структуру, в которой выделяются винтовые оси $3_1/3_2$. Вдоль этих осей тетраэдры располагаются на различных уровнях и совмещаются друг с другом по правилу винта [8]. Энантиоморфизм структуры кварца заключается в спиральном расположении тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и закручиванию этой спирали вправо в случае оси 3_1 или влево в случае 3_2 . В зависимости от реализации в структуре той или иной винтовой оси 3_i выделяют «правые» ($i=1$) и «левые» ($i=2$) кристаллы. Левые кристаллы встречаются несколько чаще, примерно на 1% [4].

В каркасе структуры кварца можно выделить два типа пустот: треугольные и шестиугольные. Треугольные пустоты находятся между ребрами трех сочлененных тетраэдров; в центре шестиугольных, более крупных полостей, содержатся винтовые оси (рис. 1.1.2). Наличие полостей в каркасе обуславливает низкую плотность минерала (2.65 г/см^3) и способствует изоморфизму. Причем, как видно из рис. 1.1.2, при фазовом переходе $\beta \rightarrow \alpha$ размеры шестиугольных пустот уменьшаются и каркас становится плотнее. Небольшой размер пустот в каркасе α -кварца объясняет крайнюю ограниченность гетеровалентного изоморфизма, например, $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{M}^+$ (одновалентный катион-компенсатор, входящий в каналы) [9].

Однако, как было показано позже, щелочные ионы в каналах структуры способствуют селективному накоплению структурных примесей: литий способствует накоплению титана и алюминия, а натрий – только титана. Также на распределение изоморфных примесей влияет соотношение концентраций щелочей в каналах [10].

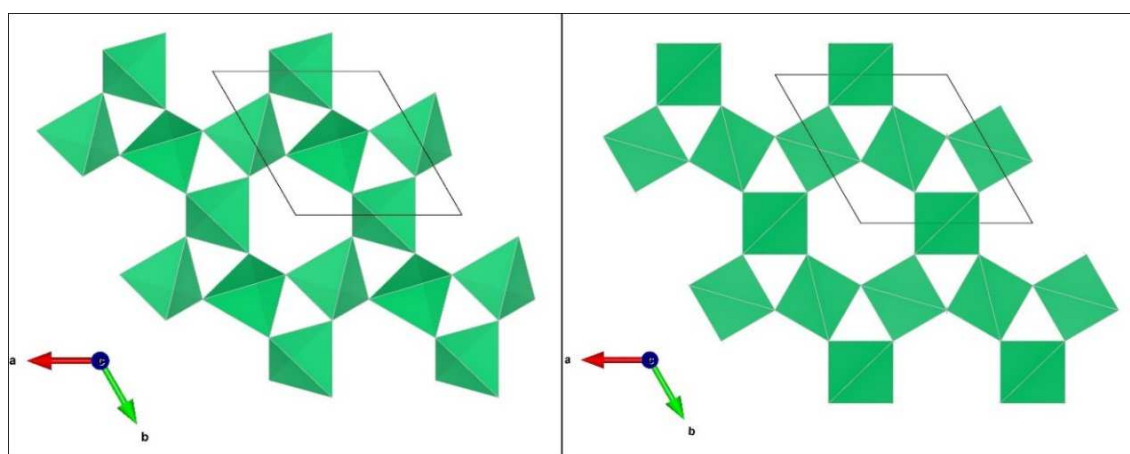


Рис.1.1.2 Конфигурация пустот в полиморфных модификациях кварца (слева – α , справа – β). Вследствие инверсии меняется облик и размер шестиугольных пустот, при этом изменяется положение треугольных пустот.

В целом кварц является достаточно чистым минералом, содержание примесей в котором не превышает 10^{-3} - $10^{-4}\%$. Из изоморфных примесей важными являются Al, Fe, Li, Na, K, Mg, Ti, Ga; кроме того, отмечены Be, B, Ca, Ge, Mn, Ni, Cu, Nb, Ag, H^+ и OH^- ; распределение примесей – иногда зональное и секториальное [9]. В кварце нередки твердые, газовые и жидкостные включения. Твердые включения представляют собой минералы – гематит, рутил, хлорит, актинолит. Как правило, такие включения располагаются зонально и фиксируют условия роста. Газово-жидкие и газовые включения фиксируют составы минералообразующих гидротермальных растворов [11].

Кристаллы кварца разнообразны по огранке и степени развития простых форм, реализуемых в классе симметрии 32. Главными и, фактически, универсальными простыми формами являются гексагональная призма m ($10\bar{1}0$), положительный r ($10\bar{1}1$) и отрицательный z ($01\bar{1}1$) ромбоэдры. Для этих ромбоэдров можно встретить их упоминание как «большой» R и «малый» r ромбоэдры соответственно. Перечисленные грани наиболее развиты и, в общем, определяют призматический облик большинства природных кристаллов кварца. Кроме этих простых форм, установлены тригональная бипирамида s ($11\bar{2}1$) и положительный тригональный трапецоэдр x ($51\bar{6}1$). По взаимному расположению этих граней можно отличить энантиоморфные «правые» и «левые» кристаллы [4]. Помимо ромбоэдров r и z , в их зонах выделены еще ряд второстепенных ромбоэдров с более крупными индексами (т.н. острые ромбоэдры); оценены частоты их встречаемости по рентгеновским и кристалломорфологическим данным [12]. Кроме описанных простых форм, в данном классе симметрии могут быть реализованы пинакоид c (0001), положительная $+x$ ($2\bar{1}\bar{1}0$) и отрицательная $-x$ ($11\bar{2}0$) тригональные призмы, однако в природных кристаллах эти простые формы встречаются чрезвычайно редко. Для пинакоида это объясняется винтоподобным расположением кремнекислородных тетраэдров в структуре [13]. В синтетических кристаллах данные редкие грани проявляются, однако морфология этих поверхностей отличается от «гладких» граней. Например, в синтетических кристаллах поверхность пинакоида приобретает облик «булыжной мостовой». Описанное выше разнообразие простых форм представлено на диаграмме Ниггли (рис. 1.1.3) и является основой для выбора направлений затравочных пластин, используемых в экспериментальной секции настоящей работы.

Кристалломорфологической особенностью кристаллов кварца, как и всех веществ с симметрией кристаллов 32, является наличие полярных направлений. Таковым не является главная ось третьего порядка; полярными здесь являются оси 2, поскольку при любых симметрических преобразованиях положительные и отрицательные направления осей не

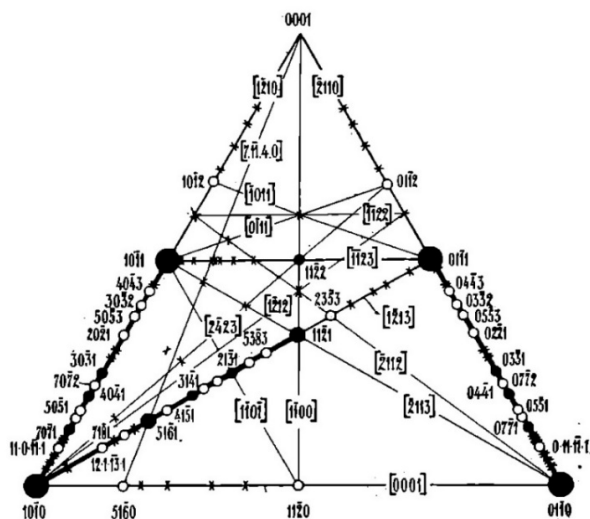


Рис.1.1.3 Диаграмма Ниггли: простые формы и кристаллографические зоны, зафиксированные на кристаллах α -кварца, и их морфологическая значимость [14].

совмещаются. Вдоль полярных осей наиболее сильно проявлены пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства. Эти свойства обуславливают рассмотрение кварца, как ценного сырья для производства пьезоэлементов, для изготовления которых используются бездефектные чистые кристаллы или бразильские двойники [8]. Дефицитность подобного материала стала причиной поиска способов, направленных на промышленное выращивание кристаллов кварца.

Впервые искусственный кварц был получен в 1845 г. К. Шауфхеутлем в виде микроскопических кристаллов, ограненных гранями ромбоэдров и гексагональной призмы [15]. Аналогичный результат был получен Сенармоном в гидротермальном эксперименте по выращиванию кварца. Эксперименты Сенармона по методике проведения похожи на современные гидротермальные методы выращивания кварца – он использовал стеклянную запаянную трубку, в которой находились реагенты (аналог автоклава). Помимо основных компонентов добавлялся мышьяк в форме реальгара, видимо, как минерализатор. Работы Г. Специа еще в большей степени отвечают современным гидротермальным методикам – в своих исследованиях он дорастивал кварц на затравочные кристаллы и пластины и получал достаточно крупные кристаллы [16].

В настоящее время кристаллы синтетического кварца выращиваются во многих индустриально развитых странах: России, Китае, США, Индии и ряде других, с годовым производством до 1300 тонн в год¹. Все технологические процессы представляют собой гидротермальную перекристаллизацию кварцевой шихты, расположенной в нижней, более

¹Именно промышленное выращивание кварца в гидротермальных условиях стало первым большим успехом гидротермальных методов роста кристаллов. За разумные промежутки времени (до 3 месяцев) удается получать достаточно крупные кристаллы (размером в несколько десятков сантиметров) требуемой чистоты и совершенства [17].

горячей, части автоклава, на батарею затравочных пластин, находящихся в верхней, более холодной его части. Ростовой процесс ведут в промышленных автоклавах объемом до 7 м³. В качестве затравок используют монокристаллические кварцевые пластины, ориентированные, как правило, параллельно пинакоиду – одной из наиболее быстрорастущих простых форм. Реже, когда предъявляются особые требования к качеству выросшего слоя, пластины ориентируются параллельно другим простым формам – тригональной призме, трапецоэдру, малому ромбоэдру [15]. Разработанная кинетико-термодинамическая основа синтеза позволяет варьировать условия кристаллизации для достижения оптимальных характеристик и качества выращиваемых кристаллов (чистота, концентрация дефектов). Можно отметить работу [18], в которой приводится ряд закономерностей, устанавливающие зависимость скоростей роста от условий кристаллизации и ориентировки растущих поверхностей.

По составу минерализатора гидротермальные растворы, используемые для выращивания кристаллов кварца, подразделяются на две основные группы: щелочные (водные растворы NaOH или Na₂CO₃) и слабокислые фторсодержащие (на базе водных растворов NH₄F). В первых рост осуществляется в докритических условиях (Т~300–350°С), во втором типе растворов – в надкритических, выше 400°С [17].

В гидротермальных условиях в кварц можно вводить необходимые примеси. Это могут быть примеси-хромофоры или примеси, влияющие на механические свойства выращенных монокристаллов кварца. В [19] произведены результаты по выращиванию кварца с примесями различных элементов: алюминий, бор, титан, олово, германий, фосфор, мышьяк. Из всех описанных примесей только германий успешно внедряется в структуру, значительно изменяя свойства кварца. Более подробное рассмотрение влияния германия приведено в следующем разделе.

§ 1.2 Изоморфное вхождение германия в структуру кварца и его влияние на полиморфные переходы

В предыдущем разделе упоминались основные изоморфные примеси, которые могут входить в структуру кварца: Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺; помимо этого, фиксируются примеси других элементов – бериллия, бора, марганца, никеля и др. Причем эти примеси в литературе [9] описываются как структурные, локализуемые в тетраэдрической позиции. Компенсаторами заряда при таком гетеровалентном замещении выступают примеси щелочных металлов, располагающиеся в дитригональных пустотах. Если принять во внимание основное правило изоморфизма (т.н. правило 15%), то смешение с образованием твердых растворов не должно наблюдаться, поскольку радиусы примесных ионов

значительно отличаются от радиуса иона кремния². Рассчитанные энергии некоторых изовалентных примесных дефектов, например Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , являются положительными, что связано со значительной разницей ионных радиусов и объясняют ограниченность изоморфного замещения [21].

Однако поведение изоморфного германия в структуре отличается от вышеупомянутых примесей. Как и кремний, германий предпочитает тетраэдрическую координацию. Близость ионных радиусов этих элементов способствует изоморфному смешению в достаточно широких пределах [22]. Из всех теоретически проанализированных дефектов в кварце энергия иона Ge^{4+} , замещающего Si^{4+} , является единственной отрицательной [21]. Вхождение германия в структуру приводит к ряду других явлений, таких как искажение структуры, изоморфизму крупных ионов и повышение температуры фазового перехода. Эти явления взаимосвязаны; остановимся на их рассмотрении подробнее.

Наличие любых структурных примесей, в том числе германия, сказывается на изменении параметров элементарной ячейки кварца [23]. Данный факт подтвержден многими экспериментальными исследованиями. Параметры ячейки чистого кварца: $a_0 = 4.91 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.40 \text{ \AA}$ [9]; для гидротермально выращенного $Si_{1-x}Ge_xO_2$ с 24 масс.% GeO_2 параметры ячейки соответственно составляют 4.9233 \AA и 5.4240 \AA [24]. Понятно, что при других содержаниях германия параметры ячейки будут изменяться в сравнение с чистым кварцем в соответствии с правилом Вегарда [7].

Германий, находясь в структуре кварца, способствует реализации двух типов изоморфизма – низко- и высокотемпературного. Механизмы смешения в каждом случае отличаются. Для низкотемпературного типа действует механизм кластерного изоморфизма; он заключается в том, что ионы германия принимают участие в сохранении кластеров высокотемпературного β -кварца. Наличие более крупных каналов в структуре кластеров способствует диффузии более крупных ионов и последующему накоплению примесей. Подвижные атомы германия в этом процессе выступают как триггеры изоморфного вхождения иных катионов, поскольку участвуют в образовании и стабилизации нестабильных β -кластеров. Наиболее интенсивно этот процесс протекает при температурах $400\text{-}500^\circ\text{C}$ и при высоких содержаниях германия.

Для реализации низкотемпературного изоморфизма необходимо, чтобы примеси входили в кристаллическую структуру в определенной последовательности. Поскольку во многих природных образцах кварца примеси германия и других элементов обнаруживаются

²Оценка разницы ионных радиусов проводилась на основе ионных радиусов Шеннона [20].

совместно (однако этот момент никак не обсуждается), определение последовательности вхождения в структуру является ключевым вопросом для понимания процесса изоморфизма. Как было показано в [25], накопление изоморфного алюминия происходит при достаточном количестве изоморфного германия. Такие закономерности наблюдаются как в лабораторных экспериментах по отжигу кварца, так и в природных процессах (рис. 1.2.1) и характерны для других примесей, например, Ti^{4+} .

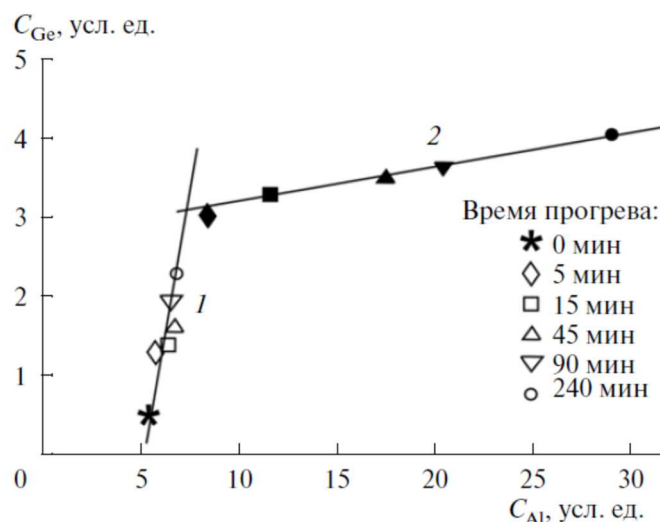


Рис.1.2.1 График изменения концентраций изоморфного германия и алюминия при температурах прогрева 400°C (линия 1) и 750°C (линия 2) [25].

На рис. 1.2.1 демонстрируется динамика накопления примесей при отжиге. График показывает, что к моменту начала активного накопления изоморфного алюминия концентрация германия в кварце значительно больше изначальной. Это связано с формированием кластеров β -фазы, которые стабилизируются германием и затем обогащаются алюминием при диффузии. Помимо этого видно, что германий является примесью, которая при всех прочих равных внедряется в структуру раньше, чем другие примеси. Это связано с образованием дефектов, которые способствуют обогащению примесью германия, но не влияют на содержание других примесей [25]. Данный механизм аккумуляции изоморфных примесей с участием германия будет основополагающим при планировании собственных экспериментов в настоящей работе.

Высокотемпературный изоморфизм реализуется при температурах $>650^\circ C$, т.е. протекает в структуре высокотемпературного кварца. Казалось бы, должно было наблюдаться резкое увеличение содержания изоморфных примесей, однако такового не происходит. Поскольку процесс изоморфизма напрямую не связан с полиморфным переходом, смешение осуществляется в отдельных частях кристалла. Такими участками предложены сложные кластеры, в которых могут находиться разные структурные дефекты. В отличие от низкотемпературного изоморфизма, в сохранении сложных кластеров

принимают участие кремнекислородные вакансии. Помимо уже упомянутых кластеров β -фазы, предполагается наличие кластеров тридимита и кристобалита в составе сложных группировок. Предполагаемое наличие таких кластеров только повышает интенсивность высокотемпературного изоморфизма из-за более рыхлого строения каркаса этих полиморфов [25].

Согласно [26], процесс изоморфизма в кварце протекает в две стадии. Первая стадия реализуется при кристаллизации минерала, когда растущий кристалл захватывает примеси из среды. Вторая стадия протекает после завершения кристаллизации и формирования кристаллической структуры. Во многих случаях вторая стадия является определяющей, поскольку окончательное распределение изоморфных примесей осуществляется на этой стадии.

Германий также влияет на температуру $\alpha \rightarrow \beta$ инверсии. Для чистого кварца температура перехода составляет 573°C , в то время как для кристалла $\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}\text{O}_2$ со структурой кварца она составляет около 1000°C [27]. Это значительно расширяет поле устойчивости тригональной модификации и обеспечивает использование данного материала в более широких интервалах температуры. Однако возникает вопрос: каким образом сохраняется структура α -модификации выше точки фазового перехода чистого кварца? Это связано также с формированием локальных β -кластеров, количество которых растет с температурой и достигает критического значения при температуре фазового перехода. Германий стабилизирует и разделяет эти кластеры, вследствие чего последние становятся автономными и не могут объединяться друг с другом, а полный переход $\alpha \rightarrow \beta$ становится невозможным. Постоянное уменьшение количества некомпенсированных германием кластеров приводит к увеличению температуры, необходимой для последующего накопления кластеров, а, следовательно, повышает температуру фазового перехода [28].

Как видно, процессы изоморфизма и полиморфизма с участием германия взаимосвязаны, поскольку в каждом из этих явлений принимают участие одни и те же группы дефектов [25].

Проанализированные литературные данные по вопросу участия примесей германия являются полезными для планирования собственных экспериментов по выращиванию кристаллов кварца, содержащих примесь олова. Описанные механизмы влияния германия на аккумуляцию других (в т.ч. более крупных) ионов могут быть реализованы в экспериментальных гидротермальных системах, вследствие чего могут быть получены кристаллы кварца, содержащие крупные ионы в структурном положении.

§ 1.3 Выращивание кристаллов твердого раствора α - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$

Кварц, как было сказано ранее, является хорошим пьезоэлектриком. Однако в сравнении с другими известными кварцеподобными материалами, его пьезоэлектрические модули гораздо ниже, чем у тех же GeO_2 , AlPO_4 , GaPO_4 и др. Это объясняется большей устойчивостью кварцевого каркаса и малыми значениями угла связи O-Si-O в тетраэдре (угол δ) и угла связи Si-O-Si (угол θ). С этими параметрами связана величина дисторсии каркаса, которая определяет интенсивность пьезосвойств и является функцией давления и температуры [29]. Вместе с тем, хоть перечисленные материалы и обладают более высокими значениями пьезоэлектрических модулей, выращивание их кристаллов в промышленных масштабах сопряжено с рядом проблем и проигрывает росту кристаллов кварца экономически [30]. Поэтому предпринимаются попытки по модифицированию кварца и увеличению его пьезоэлектрических модулей.

Успешными оказались попытки роста кристаллов смешанного состава в бинарной системе SiO_2 - GeO_2 . Несмотря на близкое сходство структур и свойств этих оксидов, смешение с образованием твердого раствора осуществляется до 33 масс.% GeO_2 [31]. При этом вхождение германия приводит к увеличению пьезоэлектрических и оптических констант, и, как было сказано ранее, температуры $\alpha \rightarrow \beta$ инверсии в непьезоэлектрическую модификацию [24, 30, 32].

Существует большое количество методик выращивания кварца, содержащего изоморфный германий. Наиболее хорошо изученным способом выращивания монокристаллов германийсодержащего кварца является гидротермальный метод, успешно используемый в лаборатории синтеза и модифицирования минералов ИЭМ РАН [24, 30, 32]. Именно результаты этих работ являются методической ростовой базой для нашего исследования.

В этих работах описывается выращивание кристаллов α -кварца с примесью GeO_2 от 0.98 до 38.78 масс.%. Шихта готовилась из синтетического кварца и тонкозернистого оксида германия. Эксперименты проводились при широком варьировании температур, давления, типа и концентрации минерализатора. Использовались три типа минерализаторов различной концентрации: два щелочных – NaOH и Na_2CO_3 , а также бесщелочной – фторид аммония NH_4F . Показано, что использовать фторид аммония для выращивания германийсодержащего кварца более целесообразно, поскольку он способствует более полному растворению оксида германия и образованию хорошо растворимых комплексов. Щелочные минерализаторы, наоборот, препятствовали растворению оксида германия из-за его пассивации с образованием нерастворимых щелочных германатов.

В данных работах отмечается секториальный захват примеси Ge (рис. 1.3.1а): максимальные его содержания отмечаются в секторах роста пинакоида, большого и малого ромбоэдров; минимальные – в секторах роста гексагональной призмы³. Для секторов роста тригональных бипирамиды и призм характерны промежуточные концентрации Ge.

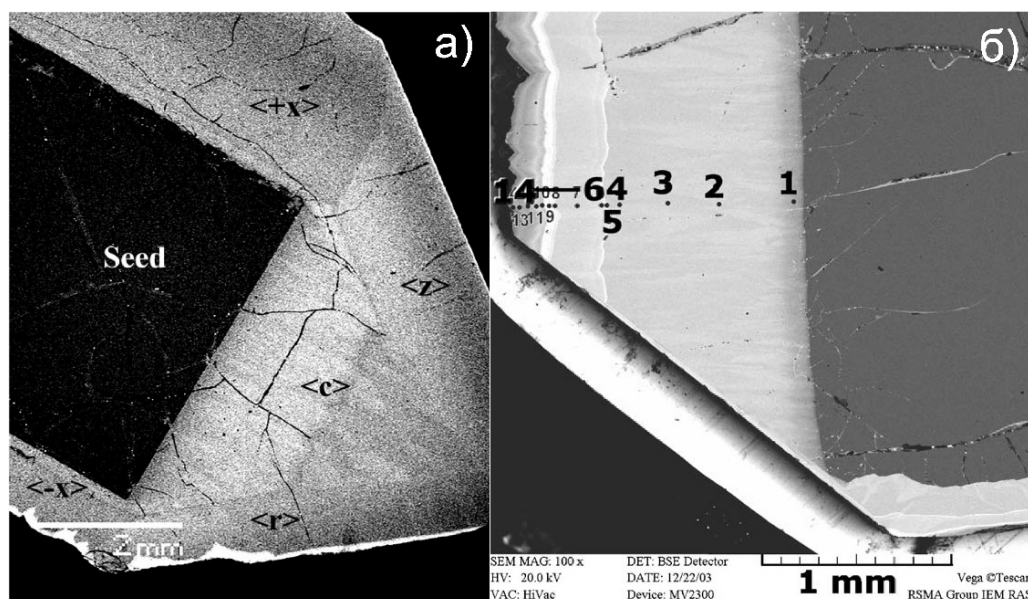


Рис.1.3.1 Распределение примеси германия в кристаллах кварца, выращенных при 600°C на затравку ZY. Фотография в обратно рассеянных электронах. А) Секториальное строение кристалла подчеркивается распределением германия по секторам $\langle c \rangle$, $\langle r \rangle$, $\langle z \rangle$, $\langle +x \rangle$, $\langle -x \rangle$ в соответствии с данными [30]; в распределении германия наблюдается четкий градиент концентрации, перпендикулярный нарощемому слою. Б) В секторе роста $\langle c \rangle$ в призатравочной области наблюдается четкая свилеватость, обусловленная неоднородностью распределения германия. На краю нарощего слоя видна контрастная полосчатая ростовая зональность, подчеркивающая морфологию регенерирующей поверхности. Изображения а) из [34], б) из [30].

Как видно из рис. 1.3.1б, помимо секториального захвата примеси германия для нарощего слоя кварца характерно и зональное распределение Ge. Причины появления такой ростовой зональности не вполне ясны, поскольку рост кристаллов осуществлялся при постоянстве средней температуры и температурного перепада. Кроме того, увеличение содержания германия также происходит при увеличении температуры [24].

При росте кристаллов кварца в щелочных растворах на затравки пинакоидальной ориентировки фронт роста представляет собой совокупность пологих холмов, названных «булыжной мостовой». При выращивании кварца из фторидных растворов морфология пинакоидального фронта роста сменяется на совокупность острых пирамид, в огранке

³Это не совсем верно, здесь, вероятно, имеется в виду направление роста. В настоящее время считается, что грани гексагональной призмы кварца пассивны в процессе роста, соответствующие им сектора роста формируются путем чередующегося роста кристалла по ромбоэдрам r и z , а значит, как такового собственного сектора роста не образуется [33]. Макроскопически это выражено в формировании штриховки на гранях призмы.

которых представлены грани ромбоэдров r и z ; в подчиненном виде присутствуют грани тригональной бипирамиды s [35].

В отличие от чистого синтетического кварца, в германийсодержащем кварце проявлена трещиноватость, трещины преимущественно ориентированы параллельно граням ромбоэдров. Данные трещины связаны не с полиморфным переходом, а возникают из-за гетерометрии [36] – различия параметров элементарных ячеек кварца затравки и германийсодержащего кварца выросшего слоя [24, 30, 32, 34, 35].

В работе [37] использовались принципиально другие виды шихты: синтетический кристобалит и кварцевое стекло выступали как источник кремнезема, германий вносился также в виде оксида германия. Рост осуществлялся в щелочных растворах. Показано, что эксперименты с использованием кварцевого стекла приводили к большему содержанию изоморфного германия. Помимо этого, использованные минерализаторы не приводят к высоким содержаниям германия в силу их малой растворяющей способности: x_{\max} в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ равен 0.13. Также описана зависимость увеличения дисторсии каркаса от степени изоморфного замещения германием; зависимость имеет практически линейный вид.

Исследование [38] интересно с точки зрения использования теоретических методов расчета свойств кристаллов и их сопоставления с реальными данными. Кристаллы германиевого кварца выращивались гидротермально из щелочных растворов, что привело к малому замещению германием (x_{\max} порядка 0.12). Затем они исследовались на пьезоэлектрические и нелинейно-оптические свойства; полученные значения качественно и количественно совпадают с результатами теоретических расчетов на основе DFT.

Усилия, направленные на повышение количества германия в структуре, привели к появлению ряда работ по синтезу и исследованию монокристаллов высокогерманиевого кварца (ВГК). К таким относятся кристаллы, содержащие более 10 масс.% GeO_2 . Выращиванию таких кристаллов посвящены работы [35, 39]. Так же, как и в [24, 30, 32], использовались разнообразные затравочные направления. Шихта готовилась из смеси синтетического кварца и оксида германия; в ряде экспериментов оксид германия заменяли обломками дефектных кристаллов кварца с 10–15 масс.% GeO_2 . Выращивание кристаллов ВГК осуществляется исключительно из фторидных растворов.

Получено, что наиболее качественные кристаллы растут на затравки тригональной бипирамиды и тригональной призмы. Изучены свойства этих кристаллов и показано, что добротность, пьезоэлектрические свойства и температура фазового перехода увеличиваются по сравнению с обычным кварцем. Также установлено, что использование в качестве шихты обломков ранее выращенного германийсодержащего кварца приводит к

исчезновению в новообразованных кристаллов двойников и повышению содержания германия на 1.5–2.0 масс.%. Оптимальными условиями для выращивания ВГК из фторидных бесщелочных растворов являются температуры 540–650°C и давления 120–150 МПа [40].

§ 1.4 Выращивание кристаллов твердого раствора $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$

Интерес к изоморфному замещению $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ связан с получением соединений с изоморфизмом этих ионов в тетраэдрической позиции и исследованием свойств этих соединений. Примерами таких соединений является сложный гранат [41] и разные силикаты [42], полученные различными методами, в т.ч. гидротермальными.

Небольшое количество работ посвящено выращиванию $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ со структурой α -кварца. Как и в случае германийсодержащего кварца, в работах применялся гидротермальный метод температурного перепада. Шихта приготавливалась из обломков синтетического кварца и тонкокристаллического оксида олова (IV), в качестве минерализатора использовался Na_2CO_3 . Эксперименты проводились при 400–420°C и 1.3 кбар, перекристаллизация осуществлялась на затравки пинакоида. При таких условиях были получены монокристаллы с $x = 0.005$ и $x = 0.01$ [43]. Однако в работе не указано, действительно ли олово находится в структурном положении; возможно, оно локализуется в каналах структуры или захватывается в виде включений SnO_2 . К тому же выбор минерализатора для эксперимента не совсем удачен, поскольку не способствует достаточному растворению оксида олова; использование того же фторида аммония привело бы к большей растворимости. Важным результатом является увеличение температуры полиморфного перехода на 27°C при 1% содержания олова. Изменение параметров элементарной ячейки, как и в случае замещения германием, также является функцией содержания примеси.

Аналогичные эксперименты приведены в [44]. Результаты и феноменология в целом схожи с [43]. Помимо выращивания, в работе приведены результаты измерения оптической добротности выращенного кристалла FTIR методом. Она составляет $3.7 \cdot 10^5$ и $2.4 \cdot 10^5$ для 3410 см^{-1} и 3500 см^{-1} соответственно.

Более комплексное исследование процессов кристаллизации и свойств монокристаллов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ описаны в [3]. Шихта приготавливалась из смеси кварца и касситерита. Затравки выпиливались параллельно пинакоиду. Осуществлены три экспериментальных цикла, отличающиеся соотношениями компонентов шихты, концентрациями минерализатора Na_2CO_3 , а также давлением и температурами. Несмотря на

широкий диапазон условий, замещение крайне мало, и количество изоморфного олова в монокристалле не превышает $x = 0.001$; большая часть олова затрачена на формирование нового соединения, структура которого также определена в работе. В целом, по мнению авторов, изоморфное замещение кремния оловом в структуре кварца возможно, однако для его реализации процесс эксперимента должен быть переработан и улучшен. Поэтому авторы предлагают возможные решения по увеличению количества входящего в структуру олова, например, использование более концентрированного минерализатора для лучшей растворимости компонентов и для формирования предпочтения у ионов олова координироваться в тетраэдрах.

Помимо экспериментальных результатов, в цитируемой работе приведены теоретические расчеты пьезоэлектрических свойств. С использованием DFT рассчитаны пьезоэлектрические свойства кристаллов $\text{Si}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Si}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$, которые сопоставлялись со свойствами кристаллов, содержащих такое же количество изоморфного германия. Получено, что значения пьезоэлектрических модулей d_{11} и e_{11} возрастают с увеличением количества изоморфного олова. Также показано, что замещение кремния оловом приводит к более значительному увеличению пьезоэлектрических свойств α -кварца, нежели замещение кремния германием [3].

Понятно, что монокристаллы с такими более интенсивными пьезосвойствами будут более востребованы; однако отсутствие разработанной экспериментальной модели изоморфизма $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ в достаточно широких пределах не позволяет качественно и количественно сопоставить результаты моделирования и осуществленного в [3] эксперимента. В этой связи интересно экспериментально проверить, действительно ли примесь германия является триггером вхождения других примесей (в т.ч., как мы предполагаем, олова) (см. §1.2); в таком случае в образце будет наблюдаться парная корреляция содержаний Ge и Sn. Определению данной корреляции и посвящена настоящая работа.

§ 1.5 Общая характеристика гидротермальных методов. Метод температурного перепада.

Как говорилось выше, на основании анализа результатов предыдущих исследований в качестве способа получения кристаллов Ge- и Sn-содержащего кварца был выбран их гидротермальный рост. Поэтому рассмотрим совокупность методов гидротермального роста и их модификаций несколько подробнее. Стоит отметить, что гидротермальные методы впервые применены геологами для воспроизведения условий минералообразования в лабораторных условиях. В течение долгого времени гидротермальные методы

используются для получения макро- и микрокристаллов соединений различных классов – силикаты, оксиды, фосфаты, германаты и др. Многие из полученных таким способом соединений являются перспективными материалами и не имеют природных аналогов. Как и все методы выращивания из растворов, гидротермальные методы основаны на использовании зависимости растворимости веществ от термодинамических параметров системы: давления, температуры и концентрации растворителя. Для повышения растворимости компонентов выращиваемого кристалла в водный раствор добавляются специфические добавки – минерализаторы [45].

Выращивание кристаллов в гидротермальных условиях производится в специальных сосудах – автоклавах. Существует большое количество автоклавов, выполненных из различных материалов; в целом, конструкция и положение основных узлов схожи, отличаются они только устойчивостью при определенных температурах и давлениях. Выбор подходящего автоклава определяется условиями эксперимента и стойкостью материала автоклава по отношению к растворителю при условиях эксперимента. Вообще, идеальный автоклав определяется следующими параметрами:

- Инертность по отношению к растворителям любой специфики (кислотные, щелочные);
- Достаточная длина для получения температурного градиента;
- Простота в использовании;
- Сохраняющаяся герметичность при требуемых температурах и давлениях;
- Прочность, позволяющая выдерживать длительные эксперименты [46].

Выбор конкретного варианта гидротермального метода зависит от параметра, который в большей степени определяет изменение растворимости соединения. Так выделяют:

- Метод температурного перепада;
- Метод общего снижения температуры без градиента температуры;
- Метод общего снижения температуры с постоянным градиентом температуры;
- Метод «метастабильной фазы»;
- Метод разделенной шихты;
- Метод разделенных исходных компонентов;
- Метод наклона реактора.

Каждый из вышеописанных методов можно разделить на варианты синтеза и перекристаллизации. Синтез подразумевает получение кристаллов из смеси компонентов, и является методом исследования фазовых диаграмм многокомпонентных систем и методом поиска новых материалов. Метод перекристаллизации применим для получения крупных

монокристаллов из шихты, состав которой близок к составу получаемых монокристаллов [17].

Поскольку в экспериментальной части настоящей работы выращивание кристаллов осуществлялось методом температурного перепада, уделим наибольшее внимание его рассмотрению.

Метод температурного перепада наиболее распространен в практике гидротермального выращивания кристаллов. Зачастую он является единственным методом промышленного выращивания кристаллов определенных веществ (например, кварц). Данный метод применяется в том случае, когда растворимость вещества заметно изменяется с температурой, характер изменения можно оценить через температурный коэффициент растворимости (ТКР) $k = (\partial C_a / \partial T)$, характеризующий изменение концентрации вещества в растворе (C_a) при изменении температуры (при прочих постоянных условиях). В зависимости от значения k выделяют: вещества с положительным ($k > 0$) и отрицательным ($k < 0$) коэффициентом растворимости. В последнем случае говорят о ретроградной растворимости веществ [15]. Нужно понимать, что ТКР не является монотонной функцией температуры – у этой функции есть точки экстремума (что подразумевает смену знака ТКР). Также знак и значение ТКР одного конкретного вещества может изменяться в зависимости от состава и концентрации раствора [17, 46].

Суть метода заключается в создании двух температурных зон (зона растворения и зона кристаллизации) в автоклаве при соответствующем его нагревании. Для веществ с $\text{ТКР} > 0$ в зоне растворения поддерживается более высокая температура в сравнении с зоной кристаллизации. За счет разницы температур возникает разница плотностей вдоль оси автоклава, что приводит к непрерывному конвекционному переносу вещества между зонами. В зоне растворения раствор насыщается за счет растворения шихты, и в результате конвекции раствор попадает в зону кристаллизации. В ней раствор охлаждается, становится пересыщенным, что приводит к отложению избытка вещества на затравках и охлаждению раствора. Холодный раствор, как более тяжелый, возвращается в зону растворения, нагревается и процесс конвекции начинается заново.

Давление в автоклаве создается при температурном расширении раствора. Важную роль в создании и поддержании давления играет герметизируемый затвор, схема которого приведена на рис. 1.5.1. Первоначально автоклав механически уплотняется за счет прижатия уплотнительного кольца корпусу автоклава нажимной гайкой. При нагревании в автоклаве возрастает давление пара над жидкой фазой. По мере роста давления обтюратор

выталкивается, из-за чего последний более интенсивно сдавливает кольцо. Так автоклав окончательно герметизируется.

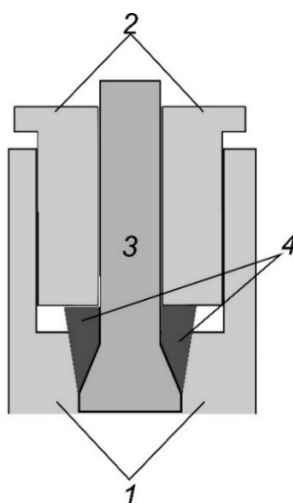


Рис.1.5.1 Элементы затвора автоклава (так называемый «модифицированный затвор Бриджмена» [45]): 1 – стенки автоклава, 2 – нажимная гайка, 3 – обтюратор, 4 – уплотнительное кольцо.

Возникающее внутри автоклава давление можно оценить по P-V-T диаграммам и таблицам (например, диаграмма Кеннеди для воды [47]), как функцию коэффициента заполнения F : $F = V_L / (V - V_S)$, где V_L – объем жидкой фазы, V_S – объем твердой фазы, V – рабочий объем автоклава [17].

Важную роль в формировании контуров конвекции играет диафрагма. Она представляет собой плоскую тонкую металлическую пластину с отверстиями. В ростовом процессе ее можно и не использовать, однако ее присутствие принципиально влияет на схему теплопереноса в автоклаве (рис. 1.5.2).

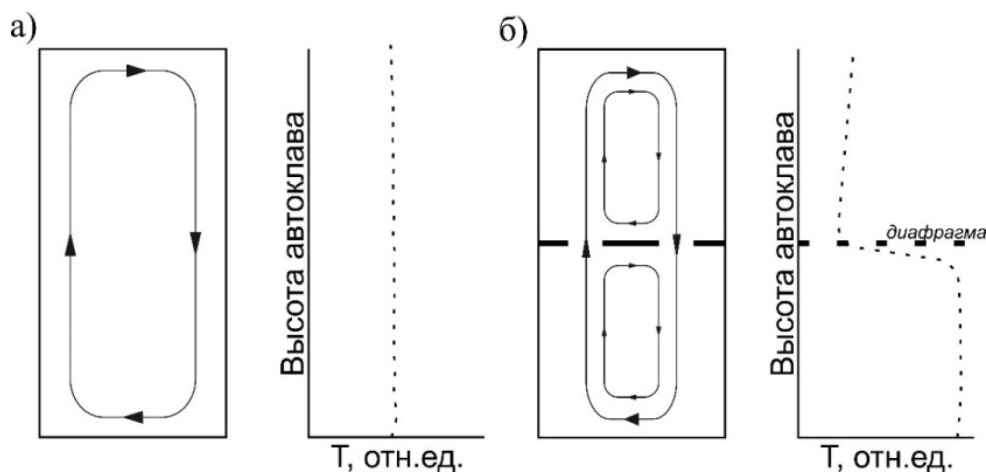


Рис.1.5.2 Схемы контуров конвекции и распределение температуры вдоль оси автоклава без диафрагмы (а) и с диафрагмой (б) (по [48]). Использование диафрагмы приводит к возникновению малых контуров конвекции и перераспределению температур в зонах автоклава.

Создавая перепад температур, диафрагма принимает некоторое промежуточное значение температур между частями автоклава. Она играет роль нагревателя для верхней части и роль холодильника для нижней. В результате в каждой зоне дополнительно возникают малые контуры конвекции. Наличие малых контуров обеспечивает стационарность температурных условиях в зонах роста и растворения [48].

Диафрагмы характеризуются коэффициентом (степенью) открытия f : $f = (S_{\text{отв}} + S_{\text{зазор}}) / S_{\text{раб}}$, где $S_{\text{отв}}$ – площадь отверстий, $S_{\text{зазор}}$ – площадь зазора между стенками сосуда и диафрагмой, $S_{\text{раб}}$ – площадь сечения рабочей области сосуда. Значение данного коэффициента влияет на скорость конвекции и тем самым на перенос вещества в зону роста. При малом f обмен между зонами ограничен, и кристаллы растут с малыми скоростями. По мере увеличения f поступление вещества в зону роста увеличивается и скорость роста возрастает. В большинстве случаев для диафрагм задают значения коэффициента f в пределах 3–10% [17].

Знак k определяет, в какую зону помещается шихта. Для веществ с положительным ТКР шихта помещается в более горячей части автоклава, и зона кристаллизации находится над зоной растворения. Такой метод называется «метод прямого температурного перепада». Для веществ с отрицательным ТКР шихта помещается в менее горячей зоне, и такой метод называется «метод обратного температурного перепада» [17].

В работе [48] систематизированы и более подробно разобраны модификации метода температурного перепада (МТП). Данные модификации классифицированы по двум признакам: расположение более нагретой камеры и относительная температура в зоне кристаллизации. Варьируя расположение зон растворения и кристаллизации по этим двум признакам, получены следующие модификации (рис. 1.5.3).

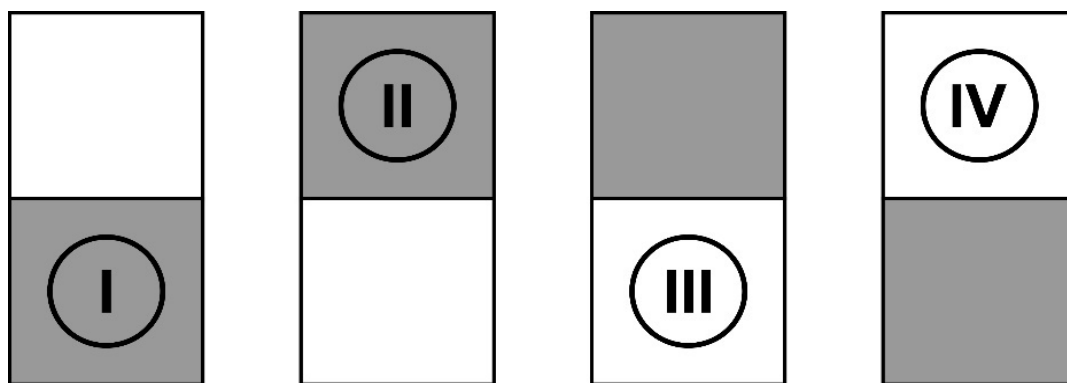


Рис. 1.5.3 Схема взаимного расположения зон в автоклаве в модификациях метода температурного перепада (по [48]). Серым обозначена более нагретая зона; кружок с идентификационным номером модификации помещен в зоне растворения.

Модификации I и II используются для веществ с положительным ТКР, модификации III и IV – для веществ с отрицательным ТКР. Использование каждой конкретной модификации определяется безразмерным критериальным коэффициентом K , учитывающим температурную и концентрационную компоненты архимедовой силы, действующих на частицы раствора [48]. В рамках настоящей работы использовался МТП-I (прямой перепад).

В заключение рассмотрения метода стоит отметить, что все описанные модели тепломассопереноса базируются на стабильности зон автоклава. Это не совсем верно, поскольку при длительном нагревании одна из зон перегревается, а вторая переохлаждается. Поэтому предложена пульсационная модель тепломассопереноса, согласно которой вышеописанное состояние является нестабильным, что приводит к «опрокидыванию» зон. Этот процесс происходит циклически; следствием его может являться тонкая ростовая зональность в выращенных кристаллах [49].

Глава 2. Материалы и методы экспериментов

§ 2.1 Материалы для исследований

Рост кристаллов осуществлялся в *футеровочных вкладышах* (рис. 2.1.1), изготовленных из золота. Выбор такого материала обусловлен требованием его инертности по отношению к раствору. Перед изготовлением вкладышей золото проходило через несколько стадий обработки и чистки. Подготовленное золото формовалось в слитки массой порядка 150 г (таких слитков было 5), после чего из слитков раскатывались плоские листы на вальцах. Из листов формировались трубы радиусом ~20 мм, продольные швы труб заваривались в пламени ацетиленовой горелки. Для каждой трубы дополнительно изготавливались крышки и доньшки. Доньшки приваривались к трубам сразу, крышки приваривались после заполнения вкладыша арматурой с затравками и твердыми компонентами. Раствор заливался шприцом через отверстие в крышке вкладыша, после чего отверстие так же заваривалось. Полученные вкладыши объемом ~95 мл отвечали требованиям герметичности и не допускали привноса посторонних примесей из автоклава в течение эксперимента.



Рис. 2.1.1 Футеровочный вкладыш и крышка с проделанным отверстием. После загрузки всех твердых компонентов и арматуры во вкладыш к нему приваривалась крышка. Через отверстие в крышке в объем вкладыша шприцом загружался раствор, после чего отверстие заваривалось.

Серьезным недостатком использования таких вкладышей является высокая пластичность золота. Из-за этого при высоких температурах форма вкладыша может значительно измениться (смятие, искривление и т.п.). Данная проблема решена с использованием суппорта – стальной трубы, в которой вкладыш плотно фиксируется в самой трубе и с ее концов. Герметично заваренный вкладыш помещается в суппорт, зажимается, после чего такая конструкция помещается в автоклав. Использование суппорта не позволяет вкладышу значительно деформироваться в ходе эксперимента.

Крупные кристаллы синтетического кварца (рис. 2.1.2) использовались для вырезания *затравочных пластин*. Кристаллы распиливались на циркулярной пиле на прямоугольные пластины размерами 1x5 см параллельно направлениям пинакоида {c} и тригональной призмы {±X}. Затравки тригональной призмы асимметричны вследствие полярности осей 2 в классе 32, из-за этого одна сторона затравки отвечает простой форме {+X}, а другая – {−X}. Полученные пластины обрабатывались на шлифовальном круге, таким образом удалялись грубые неровности распила. Итоговая толщина затравок составляла 1.5–2 мм. На краях затравок бормашиной прodelывались отверстия для фиксации затравок в платиновой рамке. Конфигурации используемых затравок приведены на рис. 2.1.3.

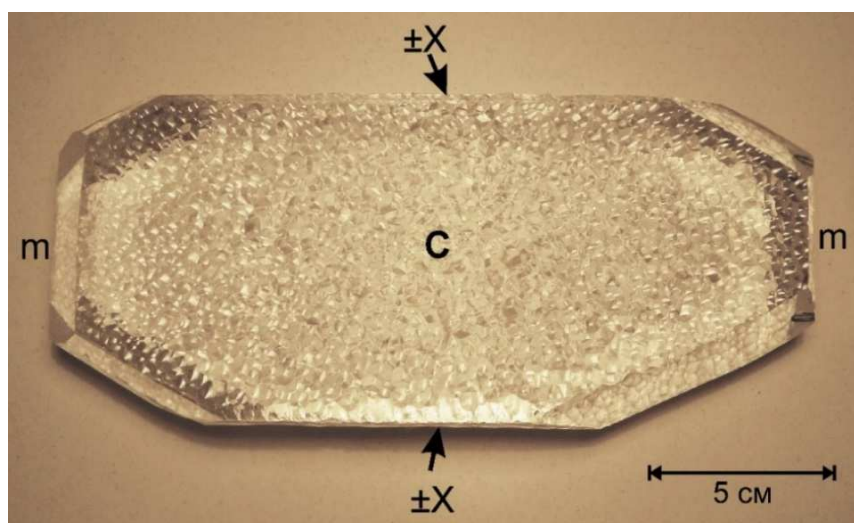


Рис. 2.1.2 Синтетический кристалл кварца, из которого изготавливались затравочные пластины. Указаны простые формы, относительно которых конфигурировались затравки: m – гексагональная призма, c – пинакоид, ±X – тригональная призма.

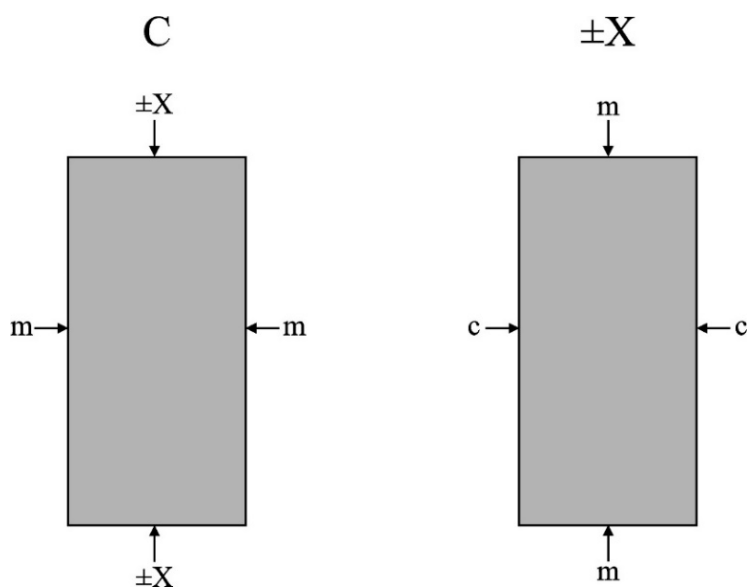


Рис. 2.1.3 Конфигурации используемых затравочных пластин. Серым показаны направление распила и ориентировка пластины, стрелками указаны грани простых форм, параллельные соответствующим торцам затравок.

Для подготовки *шихты* из тех же синтетических кристаллов кварца вырезались примерно одинаковые фрагменты размерами ~5x5x5 мм. Они использовались в качестве источника кремнезема. Примесные элементы, такие как германий и олово, вносились в виде тонкодисперсных реактивов – диоксидов Ge и Sn.

В качестве базового *минерализатора* использовался фторид аммония NH₄F. Для приготовления растворов использовались справочные данные по плотностям раствора фторида аммония при различных его массовых содержаниях [50]. Используемые растворы с концентрациями NH₄F 5 масс.% и 10 масс.% готовились в дистиллированной воде. Для их приготовления затрачено 5,38 г и 11,37 г соответственно на 100 мл воды; для любого другого объема и/или концентрации раствора требуемую массу навески m фторида аммония можно легко пересчитать: $m = \frac{w\rho V}{(1-w)}$, где ρ – плотность раствора (г/л) при соответствующей массовой доле NH₄F w , V – объем раствора (л). Полученные растворы хранились в пластиковых емкостях, поскольку растворы фторидов агрессивны по отношению к стеклу.

Все перечисленные реактивы имели следующие квалификации: GeO₂ – «осч 7–10», SnO₂ – «чда», NH₄F – «хч».

§ 2.2 Методика гидротермального эксперимента

Для выращивания кристаллов кварца выбран метод температурного перепада, модификация метода МТП-I (рис. 1.5.3). В рамках данной работы проведены 5 ростовых экспериментов. Все экспериментальные работы можно разделить на 2 этапа. На первом, подготовительном, этапе (4 эксперимента) был проведен синтез германийсодержащего кварца. На данном этапе нарабатывалась шихта для второго этапа работ и приобретались навыки проведения гидротермальных ростовых экспериментов. На втором, основном, этапе осуществлен эксперимент по синтезу кварца, содержащего изоморфные примеси олова и германия.

Эксперименты по росту германийсодержащего кварца осуществлялись методом перекристаллизации кварца на затравку в присутствии диоксида германия. На дно золотого футеровочного вкладыша ставилась платиновая поддерживающая арматура, после чего во вкладыш засыпалась шихта: сначала добавлялся диоксид германия, затем засыпались фрагменты синтетического кварца. Общая масса шихты во всех экспериментах составляла 50 г. Выше арматуры помещалась рамка с двумя прикрепленными затравками предварительно измеренной массы и толщины. В нижней части рамки крепилась золотая диафрагма, коэффициент открытия которой составлял 10%. Высоты зон растворения и

кристаллизации составляли 13 см, в верхней части сохранялся зазор между верхним краем рамки-кристаллодержателя и крышкой в 1 см. После добавления всех твердых составляющих крышка приваривалась к вкладышу. Через отверстие в крышке добавлялся водный раствор NH_4F концентрацией 5 или 10 масс.% с заполнением вкладыша $F = 0,6$. После этого вкладыш окончательно герметизировался, помещался в суппорт и фиксировался зажимами. Вкладыш с суппортом помещался в автоклав объемом ~230 мл, выполненным из Fe-Ni сплава. Схема полностью загруженного автоклава приведена на рис. 2.2.1.

Температура ростового процесса контролировалась двумя хромель-алюмелевыми термопарами, расположенными в пятке (T_n) и обтюраторе (T_b) автоклава (рис. 2.2.1). Регулировка температуры осуществлялась терморегулятором «ПРОТЕРМ_100» (погрешность поддержания температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$), собранным с измерителем и управляющим компьютером в локальную сеть. Значение T_n поддерживалось постоянным в течение всего опыта и составляло 450°C , величина T_b в ходе опытов варьировала в пределах $402\text{--}412^\circ\text{C}$ (определялась интенсивностью спонтанно установившегося теплообмена в автоклаве). Давление в ходе экспериментов оценивалось по средней температуре $T_{\text{сред.}} = (T_b + T_n)/2$ при выбранном коэффициенте заполнения $F = 0,6$, и для чистой воды составляло величину порядка 1 кбар [47]. Длительность эксперимента – от 7 до 14 суток; при описании конкретных экспериментов это будет дополнительно оговариваться.

По окончании эксперимента вкладыш вскрывался, раствор, содержащий взвесь тонкодисперсных фаз, выливался без анализа. Новообразованные продукты, если таковые имелись, счищались со стенок вкладыша и арматуры, и промывались дистиллированной водой от остатков минерализатора. Кристаллы кварца, выращенные на затравки, на 10 секунд погружались в 45% раствор HF для удаления с их поверхности тонкой пленки аморфного кремнезема. За это время заметного травления поверхности кристаллов не происходит. У выращенных кристаллов измерялись масса и толщина выросшего слоя с двух сторон от затравки. Сами кристаллы фотографировались. За исключением фрагментов кристаллов, оставленных для последующих исследований, германийсодержащий выросший слой всех выращенных кристаллов спиливался и, разрезался на фрагменты, $\sim 5 \times 5 \times 5$ мм, которые использовались в качестве шихты для основного эксперимента.

Загрузка автоклава и вкладыша для проведения основного эксперимента в целом аналогична описанной выше за тем исключением, что на дно вкладыша помещался реактив SnO_2 , а в качестве кварцевой шихты вместо обычного синтетического кварца использовался выращенный на предварительном этапе кварц с примесью германия.

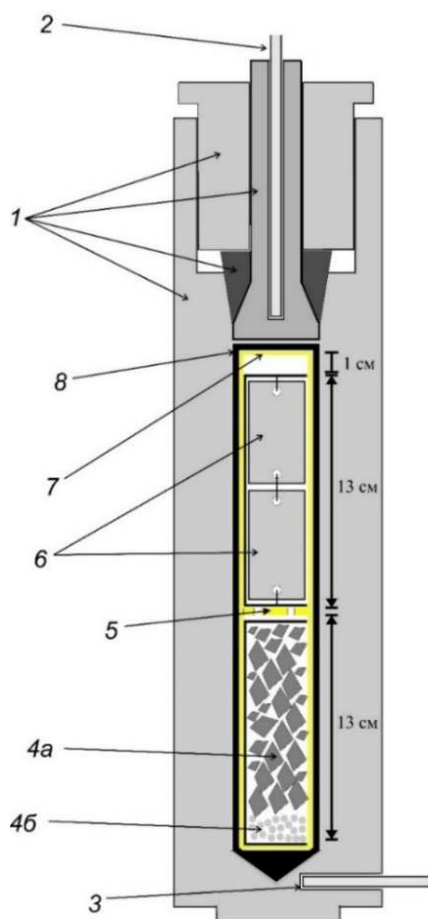


Рис. 2.2.1 Схема загрузки автоклава. Обозначения: 1- корпус и различные узлы автоклава; 2 – верхняя термопара; 3 – нижняя термопара; 4 – компоненты шихты: 4а – кварцевая шихта, 4б – допирующий компонент; 5 – диафрагма; 6 – затравки, закрепленные на платиновой рамке, 7 – футеровочный золотой вкладыш; 8 – суппорт.

Использование «готовой» Ge-содержащей шихты, с одной стороны, позволяет «пропустить» первую стадию низкотемпературного изоморфного вхождения достаточного количества германия перед последующим вхождением олова (см. §1.2). С другой – позволяет избежать появления в выросшем слое контрастной ростовой зональности [24, 30, 32, 34, 35] (см. §1.3), причины и механизм образования которой неясны. К тому же, при установлении корреляции вхождения олова и германия необходимо понимать, является ли наблюдаемая корреляция следствием изменения условий роста или же содержания этих примесей в кристалле взаимосвязаны и не зависят от условий роста.

Температурный режим основного эксперимента (рис. 2.2.2), наоборот, принципиально отличается от режима рассмотренных выше подготовительных экспериментов. Во-первых, 1-я половина экспозиции основного эксперимента осуществлялась при $T_H=450^{\circ}\text{C}$, а 2-я – при $T_H=430^{\circ}\text{C}$ при примерно одинаковой величине $\Delta T=(T_H-T_B)$. Такой ступенчатый режим был выбран для оценки влияния температуры роста на скорость роста кристаллов кварца и на вхождение в них примесей Ge и Sn. Во-вторых, ростовой режим основного эксперимента

проводился в условиях температурных отсеков для генерации в выращенных кристаллах узких различимых зон – так называемый метод индуцированной зональности [49, 51, 52].

Суть метода заключается в отключении нагревателя ростовой установки на короткий временной интервал (в нашем случае – 30 минут), после чего нагреватель включается снова и эксперимент выходит на стационарный температурный режим. Момент такого отключения фиксируется в нарощенном слое в виде узких зон – «отсечек». Причины их возникновения поясняются на рис. 2.2.3.

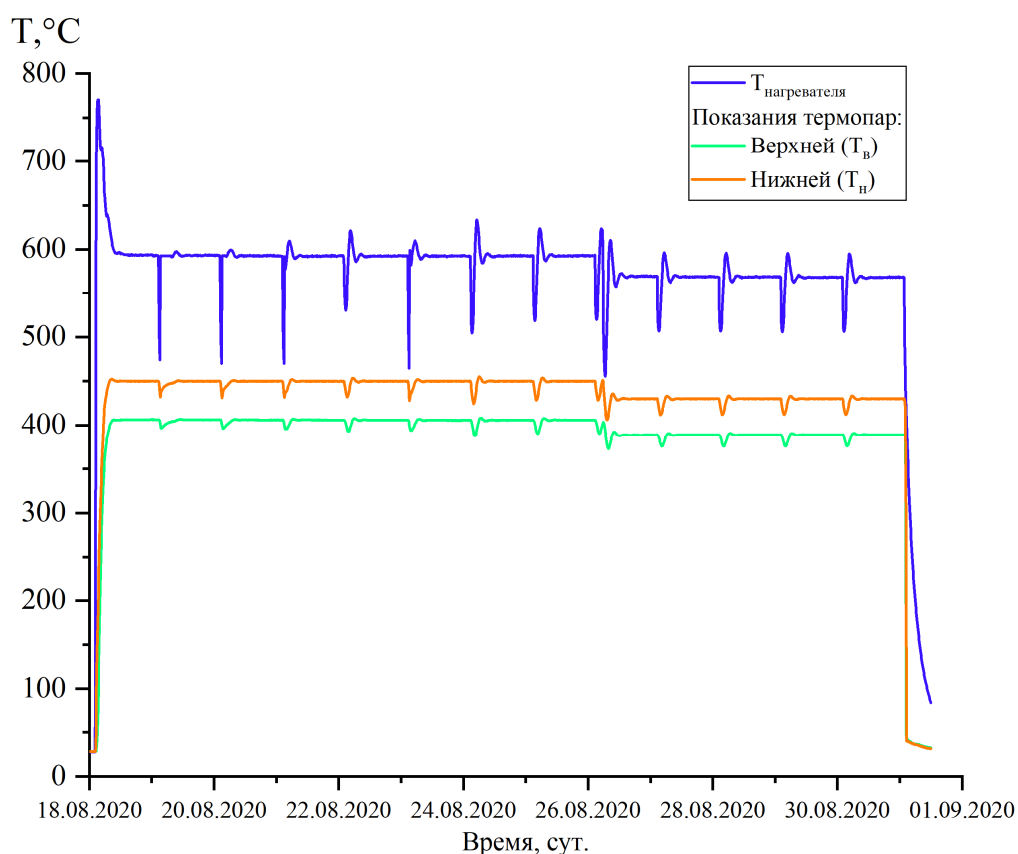


Рис. 2.2.2 Температурный режим основного эксперимента. Время эксперимента приведено в формате «день.месяц.год». Резкие скачки температуры нагревателя – температурные отсеки.

Резкий кратковременный скачок температуры приводит к аналогичному скачку пересыщения (рис. 2.2.3), в результате чего имеет место скачок скорости роста вплоть до смены механизма роста. Слой, нарощий во время температурной отсечки, характеризуется иными плотностями дислокаций, в результате чего отличается по показателю преломления от окружающей его толщи кристалла. Это делает возможным наблюдение образовавшейся узкой зоны в приготовленном из кристалла шлифе под оптическим микроскопом при использовании метода темного поля. В случае наличия в системе допирующей примеси, при отличии коэффициента эффективного распределения примеси от 1, эта отсечка так же маркируется скачком концентрации примеси в нарощенном слое.

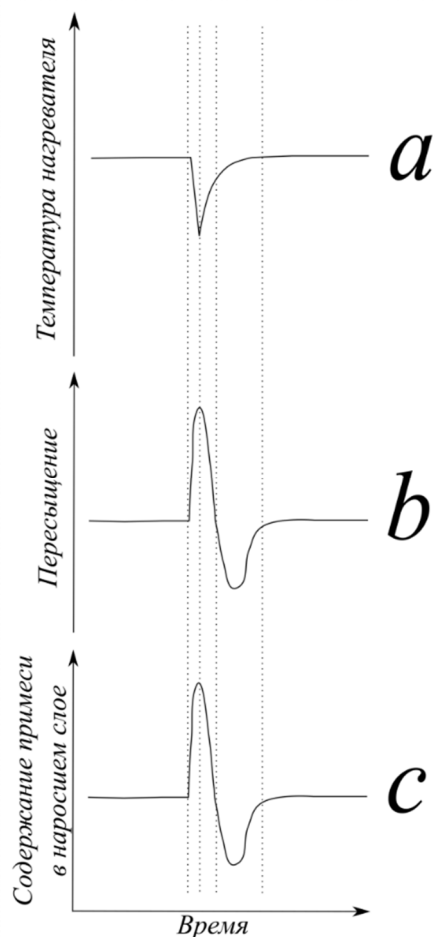


Рис. 2.2.3 Температурная отсечка (а), приводит к скачку пересыщения в гидротермальном растворе (б), что, в свою очередь, отражается на содержании примесей в нарощенном слое (с). Схемы (б) и (с) отражают случаи положительного коэффициента растворимости и коэффициента эффективного распределения примеси $k_{эфф} < 1$ соответственно.

Проведение регулярных температурных отсечек через заданные промежутки времени, на порядок превосходящие продолжительность единичной отсечки, позволяет значительно повысить информативность экспериментов для исследования влияния условий экспериментов на скорости роста, химический состав и физические свойства кристаллов [51].

Помимо поставленных нами экспериментов, для данного исследования коллективом лаборатории синтеза и модифицирования минералов ИЭМ РАН предоставлены образцы монокристаллов кварца, выращенные на стержневидные затравки (т.н. *s*-стержни). Рост этих стержней осуществлялся в автоклавах из Cr-Ni сплава объемом ~50 мл без футеровки, и олово было единственной примесью в системе, которая вносилась также в виде химического реактива SnO₂. В качестве минерализатора использовалась H₃BO₃ (20% водный раствор). Давление в автоклаве составляло порядка 100 МПа (~1 кбар) при коэффициенте заполнения $F \approx 0.35$ [47]. T_н и T_в автоклава в течение эксперимента составляли 600 и 650°C соответственно.

§ 2.3 Методы анализа выращенных кристаллов

После экспериментов выращенные кристаллы взвешивались на весах, их толщина измерялась электронным штангенциркулем. Зная эти значения, можно рассчитать интегральное значение скорости роста в течение всего эксперимента. Измеренные и рассчитанные величины заносились в журнал. Затем из монокристаллов перпендикулярно затравке и удлинению кристалла выпиливались плоские пластины, которые затем шлифовались абразивными карборундовыми порошками по нисходящей (100-50-40-20-10-7 μm) и в конце полировались алмазной пастой 2.5 μm . Дальнейшим исследованиям подвергались уже подготовленные пластины.

Пластины германийсодержащих кристаллов, полученных на подготовительном этапе работ, исследовались в ИЭМ РАН на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) и кристалл-дифракционным (INCA Wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

Изучение распределения содержания германия и олова в кварце по направлению от затравки к поверхности выращенного образца проведено в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований (ИГМ СО РАН) на микроанализаторе JEOL JXA-8100 регистрацией рентгеновского излучения на спектрометрах с волновой дисперсией. Измерения выполнены «поточно» с шагом 10 μm при ускоряющем напряжении 30 кВ с силой тока зонда 300 нА и с диаметром электронного пучка $\sim 1 \mu\text{m}^4$ у поверхности образца. Аналитическими линиями служили Ge K_{α} - и Sn L_{α} -линии. В качестве образцов сравнения использованы Ge металлический и синтетический SnO₂. Время регистрации интенсивностей для каждого элемента равнялось 20 с. Из них по 10 с на пиках аналитических линий и по 5 с в позициях фона с двух сторон от них. Излучение германия регистрировали одновременно на двух спектрометрах, интенсивность для олова измеряли на одном светосильном спектрометре. В этих условиях съемки предел обнаружения элементов для одностороннего 1σ критерия (доверительная вероятность обнаружения компонента 84%) составил ~ 0.0025 масс.%. Пересчет измеренных интенсивностей в содержание элементов произведен методом XPP [54].

⁴При взаимодействии электронного пучка с мишенью анализируется область грушеобразной формы, размер которой зависит от условий съемки [53]. В нашем случае диаметр области составляет $\sim 10 \mu\text{m}$, и при шаге измерений 10 μm проведенный точечный анализ фактически соответствует анализу непрерывного профиля.

В силу, как оказалось, недостаточной точности зондового микроанализа в отношении Sn образцы, предположительно содержащие олово, так же анализировались масс-спектрометрически. Концентрации Sn и Ge определялись методом ЛА-ИСП-МС с использованием квадрупольного масс-спектрометра XSERIES 2 (Thermo Scientific Research), объединенного с системой лазерного пробоотбора NewWave UP-213 (длина волны 213 нм). Параметры лазера: размер пятна 50 μm , частота повторения 10 Гц, мощность 60–75 Дж/см² (определялась на поверхности образца). Каждое измерение состояло из измерений фона (30 сек) и 60-секундного сбора сигнала. В качестве внутреннего стандарта использовался ²⁹Si для коррекции матричных эффектов и инструментального дрейфа. В качестве внешнего стандарта использовался многоэлементный сертифицированный стандартный образец - стекло NIST 612 с концентрацией Sn – 38.6 ppm и Ge – 36.1 ppm [55]. Параметры масс-спектрометра, такие как настройка напряжения на ионных линзах, масс-калибровка и др., обеспечивающие максимальную чувствительность в полном диапазоне анализируемых масс, оптимизировались по раствору 10 мг/л Mg, In, Ce, Ba и U в 0.5% HNO₃. Поток распыленного газа регулировался таким образом, чтобы соотношения CeO/Ce и Ba²⁺/Ba⁺ было меньше 3%.

Глава 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Сведения об условиях проведения экспериментов, включая эксперименты, в которых были синтезированы образцы, предположительно, содержащие исключительно примесь олова, предоставленные нам коллективом лаборатории синтеза и модифицирования минералов ИЭМ РАН, приведены в таблице 1.

Скорости роста выращенных нами кристаллов в направлениях, параллельных плоскости затравочных пластин, измеренных штангенциркулем по толщине наростшего слоя, приведены в таблице 2. В зависимости от места расположения затравки по высоте вкладыша, скорости роста кристаллов, выросших на затравки одинаковой ориентировки, существенно различались: скорость роста нижней части нижнего кристалла, V_{\min} , составляла от 70 до 90% от скорости роста верхнего в верхней его части, V_{\max} . Об аналогичном эффекте сообщали Балицкий В.С. с коллегами [56] для случая отсутствия диафрагмы между зонами роста и растворения. Наличие диафрагмы в нашем случае, таким образом, не позволяет полностью избежать градиента температуры в зоне роста, а лишь ослабляет его. Для определенности в дальнейшем рассмотрении, за исключением отдельно оговоренных случаев, мы исследовали верхние части верхних кристаллов.

Таблица 1. Условия ростовых экспериментов по выращиванию кварца.

№ оп.	Пропорции компонентов шихты	Концентрация минерализатора	Тип затравки		Режим			Время, сут.
					T_n , °C	T_v , °C	ΔT , °C	
Подготовительные эксперименты								
1	1GeO ₂ :18.5SiO ₂	NH ₄ F, 5 масс.%	±X	±X	450	404	46	7
2	1GeO ₂ :9SiO ₂	NH ₄ F, 5 масс.%	±X	±X	450	412	38	9
3	1GeO ₂ :9SiO ₂	NH ₄ F, 5 масс.%	C	C	450	408	42	14
4	1GeO ₂ :9SiO ₂	NH ₄ F, 10 масс.%	C	C	450	402	48	14
Основной эксперимент								
5	1SnO ₂ :20(Ge:SiO ₂)	NH ₄ F, 10 масс.%	±X	C	450	404	46	13
Предоставленные образцы								
6	1SnO ₂ :20SiO ₂	H ₃ BO ₃ , 20 масс.%	s-стержень		600	650	50	21
7	1Sn _{мет} :15SiO ₂	H ₃ BO ₃ , 20 масс.%	s-стержень		600	650	50	21

Обозначения: T_n – температура в нижней части автоклава, T_v – температура в верхней части автоклава, ΔT – величина перепада. Типы затравок (за исключением предоставленных образцов) указаны согласно рис. 2.1.3.

Таблица 2. Максимальные (V_{\max}) и минимальные (V_{\min}) скорости роста кристаллов в направлении, нормальном к плоскости затравок, измеренные по толщине наростшего слоя.

№ эксп.	Ориентировка затравок		V_{\max} , мм/сут	V_{\min} , мм/сут
	верхняя	нижняя		
1	+X	+X	0.36	0.33
	-X	-X	0.18	0.16
2	+X	+X	≥ 0.42	≥ 0.30
	-X	-X	0.18	0.17
3	C	C	0.15	0.13
4	C	C	≥ 0.39	≥ 0.36
5	+X	C	0.21	≥ 0.46
	-X		0.06	

В ряде экспериментов растущее затравочное направление полностью закрывается гранями других простых форм, из-за чего определить точное значение скорости роста невозможно. Поэтому оценка скорости роста осуществлялась по ее минимальному значению ($\geq V$ мм/сут), при котором растущее направление «выклинивается» из огранки.

В опыте 1 скорость роста +X 0.36 мм/сут, при этом во опыте 2 (с меньшим значением температурного перепада) скорость роста +X составляла не менее 0.42 мм/сут, что противоречит общим закономерностям⁵ [45]. Мы объясняем это меньшей площадью используемых затравочных пластин в опыте 2. Также скорости роста +X чувствительны к изменению пересыщения вдоль оси зоны кристаллизации и уменьшаются в нижней части зоны роста до 0.30–0.33 мм/сут. Скорости роста же -X слабо изменяются при изменении температурного перепада и составляет ~ 0.17 мм/сут. К тому же видно, что в опытах 1 и 2 $V(+X) : V(-X) \approx 2 : 1$.

Скорости роста кристаллов при их выращивании на затравку C в опытах 3 и 4 слабо изменяются вдоль оси зоны кристаллизации, и, следовательно, слабо зависят от вертикального градиента пересыщения. Решающую роль в изменении скоростей пинакоидальных затравок сыграло увеличение концентрации NH_4F в растворе (опыт 4), что способствовало значительному увеличению скорости роста с 0.15 мм/сут до ≥ 0.39 мм/сут в верхней части вкладыша.

§ 3.1 Подготовительные эксперименты.

Фотографии кристаллов, выращенных на затравки, параллельные направлениям тригональной призмы ($\pm X$) и базопинакоида (C), приведены на рис. 3.1.1. Кристаллы, выращенные на оба типа затравок, содержат сеть трещин гетерометрии, обусловленных

⁵Имеется в виду для веществ с положительным температурным коэффициентом растворимости (ТКР), коим и является кварц.

различием параметров элементарной ячейки чистого (затравка) и германийсодержащего кварца (наросший слой). В этом наши результаты перекликаются с результатами предыдущих авторов [24, 30, 32, 34, 35].

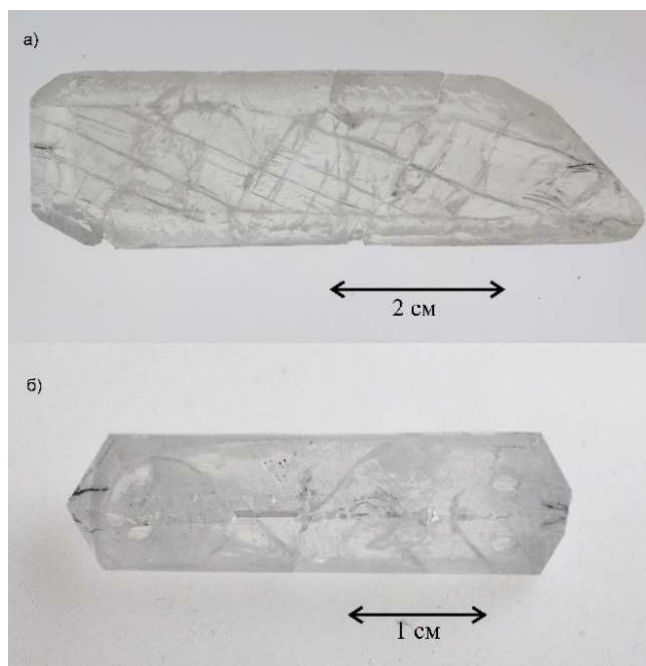


Рис.3.1.1 Кристаллы германийсодержащего кварца, выращенные на затравки тригональной призмы (а) и пинакоида (б). Наросший слой разбит сетью трещин, обусловленных гетерометрией.

Помимо роста кристаллов на затравки, в экспериментах имела место и спонтанная кристаллизация. Спонтанные кристаллы формировались в верхних частях зоны роста на стенках вкладыша как на наиболее холодных частях кристаллизационного сосуда. Для данных кристаллов характерны развитие граней простых форм r , z и m ; на гранях m развита тонкая штриховка. Характерны единичные кристаллы с двумя головками и их различные сростки (рис. 3.1.2). В виде скрытокристаллических выделений обнаружен так же диоксид германия. Посторонних фаз не наблюдалось.

Предварительное рассмотрение распределения германия в объеме выращенных кристаллов и исследование их внутреннего строения проводилось на шлифах, выпиленных из кристаллов нормально затравке и торцевым граням гексагональной призмы. Съемка осуществлялась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) в режиме обратно-рассеянных электронов. СЭМ-фотография пластины, выпиленной из кристалла кварца (направление распила \parallel пинакоиду), выращенного в опыте 2 (см. табл.1) на затравку $\pm X$, приведена на рис. 3.1.3. Не содержащая примеси Ge затравка ясно выделяется более темным цветом. Разрыв примерно в центре затравки – результат залечивания отверстия, исходно просверленного в затравочной пластине для крепления ее в рамке-кристаллодержателе. Поверхность затравки повсеместно (в том числе и на стенках

отверстия) оторочена тонкой рыхлой присыпкой. Согласно анализу, эта оторочка сложена разноориентированными игольчатыми кристаллами GeO_2 размерами $\sim 1 \times 10$ мкм.



Рис.3.1.2 Сrostок спонтанных кристаллов кварца с двумя головками под бинокулярным микроскопом. Диаметр поля зрения 10 мм.

На фотографии видно, что скорость роста относительно медленно растущей отрицательной тригональной призмы $\langle -x \rangle$ составляет ~ 0.1 мм/сут. Скорость роста растущей с более высокой скоростью положительной тригональной призмы $\langle +x \rangle$ оценить нельзя, поскольку это направление полностью закрылось гранями гексагональной призмы, но она не ниже 0.2 мм/сут. Фронт роста $\langle -x \rangle$ характеризуется наличием ярко выраженных ростовых аксессуарий (субиндивидов?), склоны которых непараллельны ни одной грани гексагональной призмы. На выноске (а) рис. 3.1.3 приведен увеличенный фрагмент торца кристалла, ограниченного гранью гексагональной призмы m . Видно, что эта грань имеет собственную пирамиду нарастания толщиной ~ 50 мкм, т.е. скорость роста грани m в этом опыте составляла величину порядка 0.004 мм/сут, т.е. была на полтора порядка ниже относительно медленно растущей грани $\langle -x \rangle$.

Говоря о распределении Ge по площади рассматриваемого шлифа, можно сказать, что оно более-менее равномерное (рис. 3.1.3), по крайней мере, существенно равномернее, чем в работах [24, 30, 32, 34, 35] (см. рис. 1.3.1). Несмотря на примерную равномерность распределения Ge, в плоскости шлифа все же можно выделить ряд неоднородностей. Во-первых, это область зарастания отверстия в затравке, содержание германия в которой понижено. Полуколичественные анализы, проведенные по взаимно перпендикулярным профилям Prof1 и Prof2 (рис. 3.3) подтверждают сделанный нами вывод. Это мы объясняем тем фактом, что отверстия («отрицательные» кристаллы) зарастают иным набором граней, чем растущие в тех же условиях выпуклые («положительные») кристаллы [57].

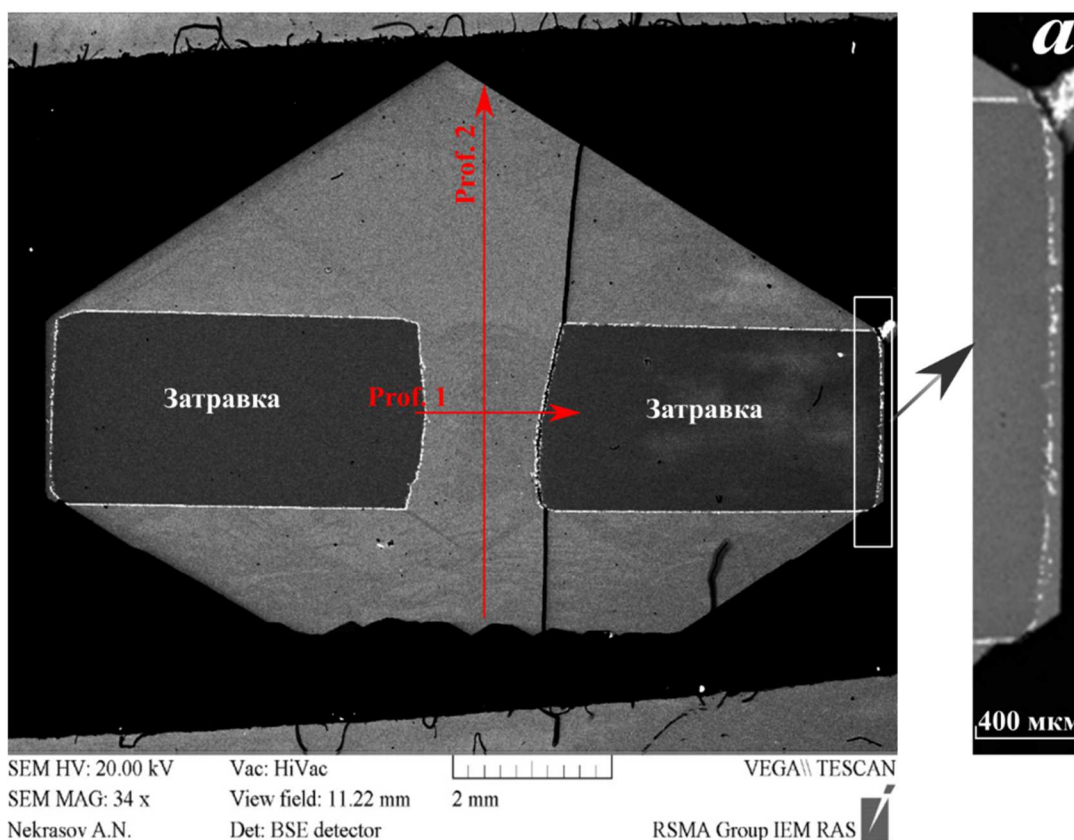


Рис.3.1.3 СЭМ-фотография пластины, выпиленной из кристалла кварца (пил \parallel пинакоиду), выращенного в опыте 2 (см. табл.1) на затравку $\pm X$, выполненная в режиме обратно-рассеянных электронов. Более светлые тона серого цвета отвечают более высоким концентрациям Ge. На выноске (а) справа – увеличенный фрагмент, иллюстрирующий «сектор роста» гексагональной призмы. Красные линии - профили точечных химических анализов.

Во-вторых, более низкие концентрации Ge обнаружены так же в узких секторах роста граней гексагональной призмы m , окаймляющих пинакоидальный срез шлифа. Аналогичные сектора наблюдаются и в толще нарощего слоя: в верхней части шлифа над левым фрагментом затравки и в нижней части под залеченным отверстием. Эти данные свидетельствуют о нарушении плоскогранного роста фронтов $\langle \pm x \rangle$ и требуют отдельного исследования.

И, наконец, в-третьих, в толще сектора роста $\langle -x \rangle$ отмечается большое количество слабо выраженных мелких искривленных аномалий концентрации Ge, близких по форме к упомянутым выше аксессуарам на фронте роста этой поверхности. Эти неоднородности весьма напоминают спонтанно возникающую ритмическую зональность, возникающую при росте несингулярных поверхностей берилла из-за пульсационного характера массообмена [49].

В опытах по росту кристаллов на затравки пинакоидальной ориентировки (оп. 3 и 4, см. табл.1) выросли прозрачные кристаллы кварца, так же содержащие трещины

гетерометрии (рис. 3.1.1). Несмотря на то, что рост осуществлялся при разных концентрациях минерализатора NH_4F , 5 и 10 масс.%, качество кристаллов было примерно одинаково. Принципиально различаются они лишь средними скоростями роста: 0.13–0.15 мм/сут в 5%-ом растворе и 0.36–0.39 мм/сут в 10%-ом растворе NH_4F (табл.2). Исходя из близости качества наросших слоев, для постановки основного эксперимента был выбран именно 10% раствор NH_4F .

СЭМ-фотография шлифа, выпиленного из кристалла кварца, выращенного в опыте 4, снятая в режиме обратно-рассеянных электронов, приведена на рис. 3.1.4. Достаточно ясно выделяются сектора роста пинакоида $\langle c \rangle$ и обоих ромбоэдров $\langle r \rangle$ и $\langle z \rangle$. Сектор $\langle c \rangle$ более обогащен германием, чем сектора $\langle r \rangle$ и $\langle z \rangle$; среднее содержание GeO_2 по результатам энерго-дисперсионного анализа составляет 4.7 масс.%. В нижнем секторе $\langle c \rangle$ наблюдаются частично залеченные трещины гетерометрии. Возможно, эти трещины идут по границам секторов роста ростовых аксессуарий.

Интерес представляет выделение некоторого объема, который можно трактовать как сектор роста гексагональной призмы $\langle m \rangle$ и в котором наблюдается минимальное содержание германия. Согласно классическим представлениям о механизме образования сектора грани m , последний образуется при комбинационном росте ромбоэдров r и z [33]. Если это действительно так, то распределение германия в $\langle m \rangle$ было бы близко к распределению в секторах $\langle r \rangle$ и $\langle z \rangle$, что в нашем случае не наблюдается. В качестве объяснения здесь можно предположить, что либо грани m формируют собственные пирамиды нарастания, либо этот сектор формируется за счет более быстро растущих, т.н. «острых» ромбоэдров (рис. 1.1.3) с другим характером распределением примеси.

Также видно, что границы сектора роста грани m неровные, что вызвано изменением соотношений скоростей роста граней кристалла, формирующих данный сектор в процессе роста [58].

На врезке (а) рис. 3.1.4 приведен фрагмент сектора роста призмы $\langle m \rangle$, выполненный при более высоком разрешении. На границе затравка-наросший слой наблюдается экранировка из тонкокристаллических агрегатов GeO_2 , аналогичная описанной выше. В самом наросшем слое наблюдается тонкая зональность, выраженная чередованием параллельных полос, которую мы так же интерпретируем, как спонтанную ростовую зональность, обусловленную пульсационным характером массообмена в ходе ростового процесса. В призатравочной области границы полос прямые, по мере удаления от затравки границы искривляются. Таким образом фиксируется эволюция ростовой скульптуры грани в течение эксперимента.

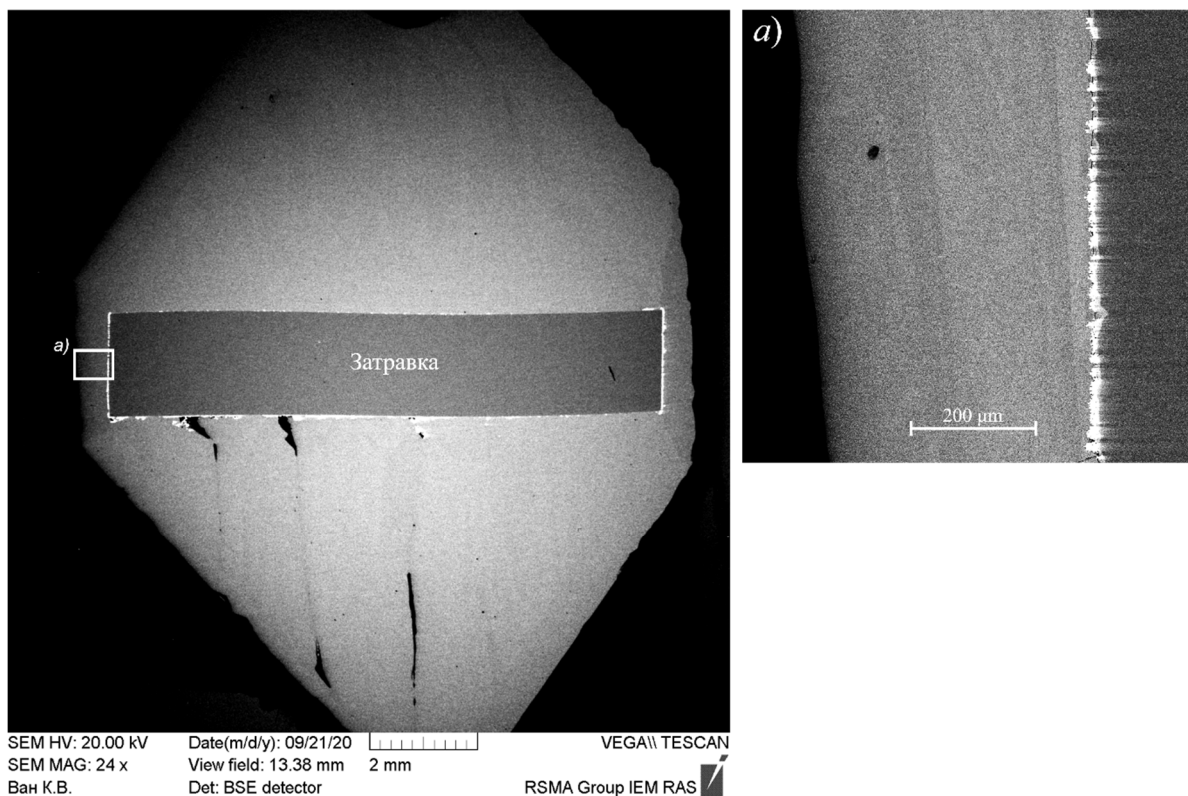


Рис.3.1.4 Пластина кристалла германийсодержащего кварца, выращенного на затравку С в опыте 4 (см. табл. 1). На врезке (а) – фрагмент сектора роста гексагональной призмы m при больших разрешениях. В секторе роста $\langle m \rangle$ проявлена полосчатая зональность.

§ 3.2 Основной эксперимент.

Как было отмечено в разделе 2.2 «Методика гидротермального эксперимента», рост кристаллов в основном эксперименте методологически отличался от выращивания кристаллов на подготовительном этапе. Отличия заключались в следующем:

- 1) В связи с тем, что скорость роста кристаллов кварца в 10% растворе NH_4F примерно в 2.5 раза выше (см. табл.2), чем в 5%, а качество наросшего слоя не меняется, в качестве минерализатора использовался водный раствор с концентрацией 10 масс.%;
- 2) В качестве шихты использовались распиленные фрагменты выращенных в подготовительных экспериментах кристаллов германийсодержащего кварца, примесь олова вносилась в виде химического реактива SnO_2 . Среднее содержание GeO_2 в шихтовом кварце, по нашим оценкам, составляет 4.5 масс.%;
- 3) С целью исследования влияния температуры ростового процесса на скорость роста кристалла и концентрацию вошедших в него примесей Ge и Sn, эксперимент проводился при двух температурных режимах ($T_{\text{н1}} = 450^\circ\text{C}$, $T_{\text{н2}} = 430^\circ\text{C}$). Кроме того, для измерения скоростей роста кристаллов в различные моменты времени использовался метод индуцированной зональности – отсечка производилась ежедневно в одно и то же время суток, продолжительность отсечки – 30 минут.

Момент смены температурного режима маркировался двойной отсечкой. Температурный режим эксперимента приведен на рис. 2.2.2.

В результате получены монокристаллы кварца, выращенные на затравочные пластины С и $\pm X$. Затравочная пластина $\pm X$ располагалась в верхней части зоны кристаллизации во вкладыше, для обеспечения более высокой скорости роста по данному направлению. Выращенные кристаллы отличались однородностью и не содержали трещин гетерометрии. Средние скорости роста, измеренные по толщине выросшего слоя, составляли не менее 0.46 мм/сут на затравку С, 0.21 мм/сут и 0.06 мм/сут на направления $+X$ и $-X$ соответственно.

На рис. 3.2.1 изображен кристалл, выращенный на направление С в основном эксперименте. Кристалл, выращенный на направление $\pm X$, в ходе роста прикоснулся к стенке вкладыша и прирос к ней. Поэтому при разгрузке вкладыша он был разрушен на несколько фрагментов, и из дальнейшего исследования был исключен. Из рисунка видно, что выращенный монокристалл кварца свободен от трещин гетерометрии, что позволяет ожидать в нем более низкие концентрации Ge, чем в кристаллах, выращенных в предварительных экспериментах.

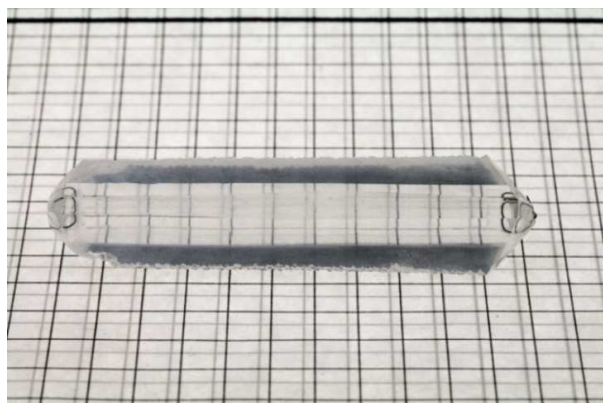


Рис.3.2.1 Монокристалл кварца размерами (размеры 57x10.1x12.02 мм), выращенный на затравку С в основном эксперименте (оп.5, табл.1).

На стенках вкладыша в зоне кристаллизации также имел место спонтанный рост мелких удлиненных кристаллов кварца (длина ~ 2 мм). Среди спонтанных кристаллов, как и в подготовительных экспериментах, встречаются кристаллы кварца с двумя головками. Посторонних фаз не наблюдалось; по-видимому, мелкодисперсные частицы SnO_2 и GeO_2 были удалены с обработанным раствором при разгрузке вкладыша.

Как видно на СЭМ-фотографии шлифа, приготовленного из кристалла (см. рис. 3.2.1), выращенного на затравку С перпендикулярно удлинению кристалла (рис. 3.2.2), затравка не покрыта рыхлой тонкой присыпкой кристаллов GeO_2 , которую мы наблюдали в ранее рассмотренных опытах.

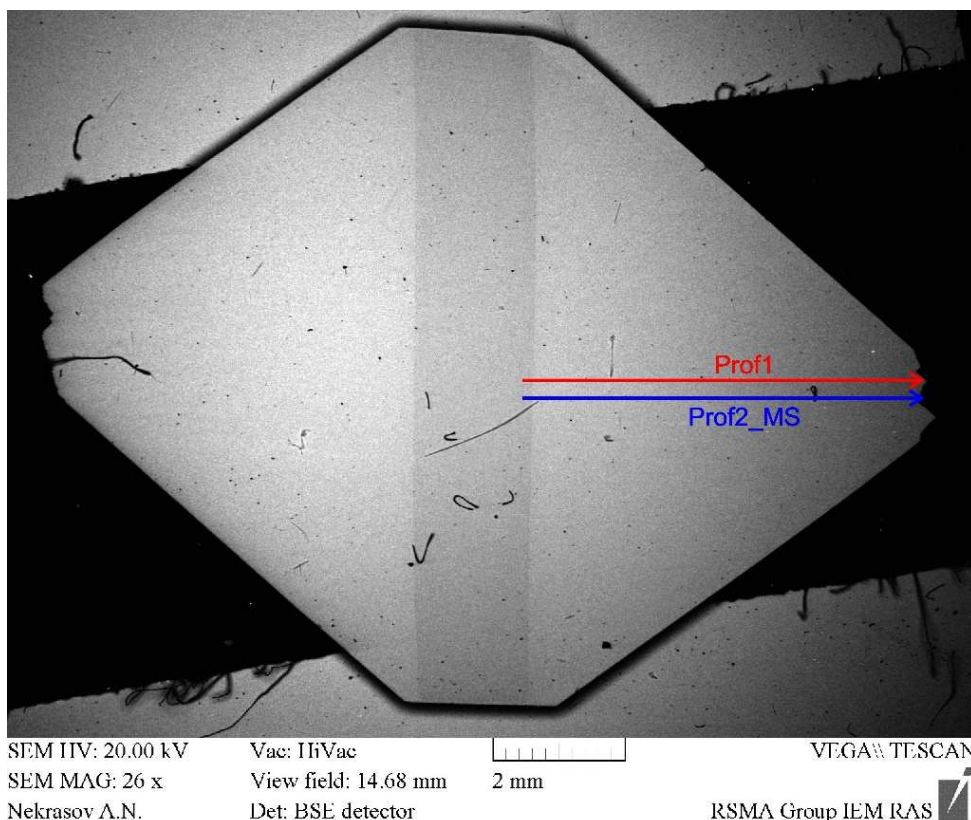


Рис.3.2.2 СЭМ-фотография шлифа, приготовленного перпендикулярно удлинению кристалла, выращенного на затравку С в основном эксперименте (оп.5, табл. 1), выполненная в режиме обратно рассеянных электронов. Вдоль практически непрерывного профиля Prof1 анализировалось распределение Ge и Sn в кристалле средствами электронно-зондового микроанализа. Вдоль профиля Prof2_MS с шагом ~ 1.5 мм аналогичная задача решалась методом ICP MS LA.

На рис. 3.2.2 видно, прежде всего, что затравка (более темная из-за отсутствия Ge в своем составе), на которую был выращен кристалл, выпилена с отклонением от точной ориентировки направления c на величину $\sim 3^\circ$. Углы между основными гранями в левой и правой частях рисунка одинаковы и составляют 76° , что согласуется с величиной привершинного угла между малым и большим ромбоэдрами в кварце. Примерное равенство скоростей роста граней ромбоэдров не позволяет приписать их к конкретным простым формам r и z . Угол между гранью, ограняющей торцевую поверхность затравки (вверху и внизу рис. 3.2.2), и прилегающими к ней гранями ромбоэдров составляет 128° , т.е. торцы огранены гранями гексагональной призмы m . Собственный сектор роста грани m , в отличии от ранее рассмотренных случаев, практически не выражен. В поясе граней $[10\bar{1}0]$ между ромбоэдрической и призматической гранями (верхняя правая половина рис. 3.2.2) наблюдается грань, положение которой отличается от положения других граней и краев пластины. Угол этой грани с прилегающей гранью призмы m составляет 167° , что позволяет приписать ее простым формам $\{30\bar{3}1\}$ или $\{03\bar{3}1\}$ – одному из острых ромбоэдров (см. рис. 1.1.3). Сектор роста грани острого ромбоэдра относительно обогащен Ge.

Исследование распределения германия и олова по профилю через выросший слой перпендикулярно затравочной пластине (Prof1 на рис. 3.2.2) производилось средствами зондового микроанализа. В разделе § 2.3 «Методы анализа выращенных кристаллов» подробно описана методика анализа, в т.ч. почему данный профиль является непрерывным, хоть и снимался «поточечно». График распределения примесей приведен на рис. 3.2.3.

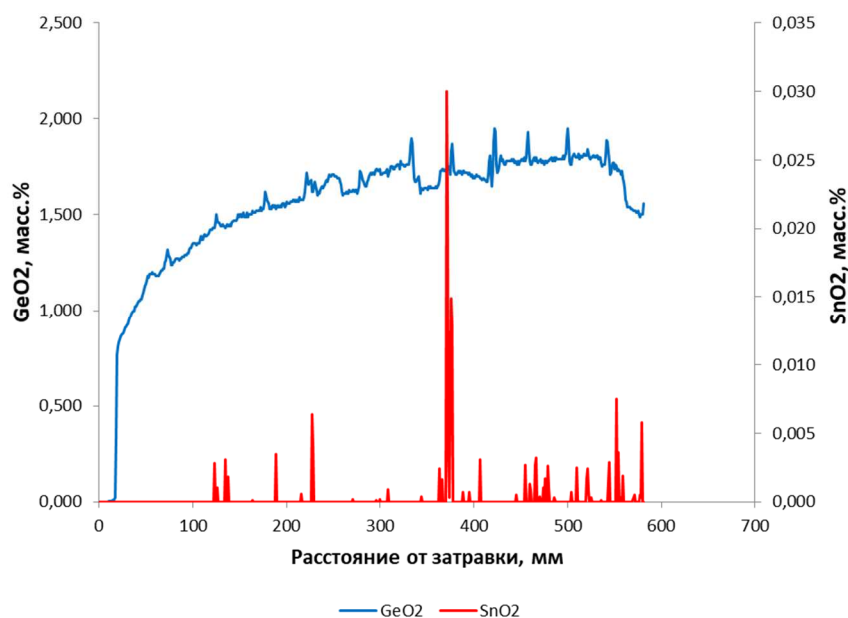


Рис.3.2.3. Распределение примесей германия и олова по выросшему слою кристалла, выращенного на затравку С. Содержание германия плавно увеличивается при удалении от затравки, в распределении германия наблюдаются периодические всплески, фиксирующие 11 температурных отсечек.

Результаты измерений показали, что содержание оксида германия в выросшем слое почти достигает 2 масс.%, медленно возрастая от затравки к периферии кристалла. Измеренные концентрации GeO_2 в выросшем слое оказываются в два раза ниже, чем оцененные нами содержания этого компонента в шихтовом кварце, что может свидетельствовать о значении эффективного коэффициента распределения GeO_2 , $k_{\text{эфф}} < 1$. На профиле содержаний оксида германия отчетливо видны узкие квазипериодические скачки, появившиеся, как мы считаем, в результате температурных отсечек (см. рис. 2.2.2)⁶. Всего насчитывается 11 подобных скачков против 12 сделанных отключений температуры, что позволяет нам предположить, что рост кристаллов начался со вторых суток ростового эксперимента, а в первые сутки происходило насыщение гидротермального раствора кварцем. Форма скачков содержания германия (сначала резкий всплеск, затем короткое снижение и возврат на прежние значения) согласуется с нашим заключением о $k_{\text{эфф}} < 1$ (см. рис. 2.2.3).

⁶Заметим, что эти отсечки, в отличие от отсечек в шлифах кристаллов берилла [47], не видны под оптическим микроскопом, т.е. непрерывный профиль микроанализа – единственный способ их фиксации.

Распределение содержания в кристалле SnO₂ вдоль рассмотренного профиля почти повсеместно демонстрирует концентрации ниже предела обнаружения. Исключения представляют редкие резкие скачки содержания оксида олова, положение которых пространственно коррелирует с положением температурных отсечек и, соответственно, со скачками концентрации GeO₂. Ввиду явной недостаточности чувствительности зондового микроанализа для столь низких содержаний олова, параллельно рассмотренному профилю было проанализировано несколько точек на Prof2_MS (рис. 3.2.2) с шагом ~1.5 мм более чувствительным методом ICP-MS-LA. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Концентрации примесей германия и олова, определенных методом масс-спектрометрии на профиле Prof2_MS (рис. 3.2.3).

	1*	2	3	4	5
SiO ₂ , %	100	100	100	100	100
Ge, ppm	0.30	4594.28	5115.95	5152.35	6123.15
Sn, ppm	0.13	0.08	0.10	0.15	0.12

*Точка локализована в пределах затравки.

Содержания Ge, полученные по профилю Prof2_MS методом ICP MS LA (табл. 3), качественно согласуются с таковыми, полученными методом зондового микроанализа (рис. 3.2.3) для профиля Prof1. Содержания олова по профилю Prof2_MS меняются незакономерно и характеризуются средним значением $\bar{x} = 0.116$ ppm и среднеквадратичным отклонением $\sigma = 0.027$ ppm. Приведенная величина \bar{x} близка к пределу обнаружения метода ICP-MS-LA и к измеренному содержанию Sn в области затравки. Учитывая этот факт, а также незакономерность вариаций концентраций Sn на фоне закономерного возрастания содержаний Ge по профилю Prof2_MS мы можем утверждать, **что допирование германием α -кварца при выращивании его кристаллов из растворов NH₄F при средних температурах ~ 400–425°С не оказывает никакого влияния на вхождение в него примеси олова.** Тем самым мы даем отрицательный ответ на основной вопрос нашей работы. По-видимому, кварц, выращиваемый в системе SiO₂ – GeO₂ – SnO₂, является неподходящим объектом для проверки гипотезы о деформационном изоморфизме [1], а отмеченные в литературе [25] положительные корреляции содержаний Ge и Sn в природных кварцах не связаны между собой прямо, а просто имеют общую генетическую причину. Скачки содержаний Sn, пространственно коррелирующие с положением температурных отсечек (рис. 3.2.3) и, тем самым, со скачками содержания Ge, мы склонны объяснять захватом фронтом роста кристалла кварца нано-размерных кристаллов касситерита, образующихся в момент отсечки – резкого снижения температуры.

Для проверки применимости использованных нами аналитических методов для получения такого заключения приведем результаты исследования образцов сравнения – кристаллов кварца, выращенных в условиях устойчивости β -кварца в присутствии оксида олова, любезно предоставленных нам коллективом Лаборатории синтеза и модифицирования минералов ИЭМ РАН (обр. №6 и 7, табл.1). Изготовленные из этих кристаллов пластины приведены на рис. 3.2.4. Анализ проводился в нарощенном слое в точках, расположенных около углов затравочного стержня.

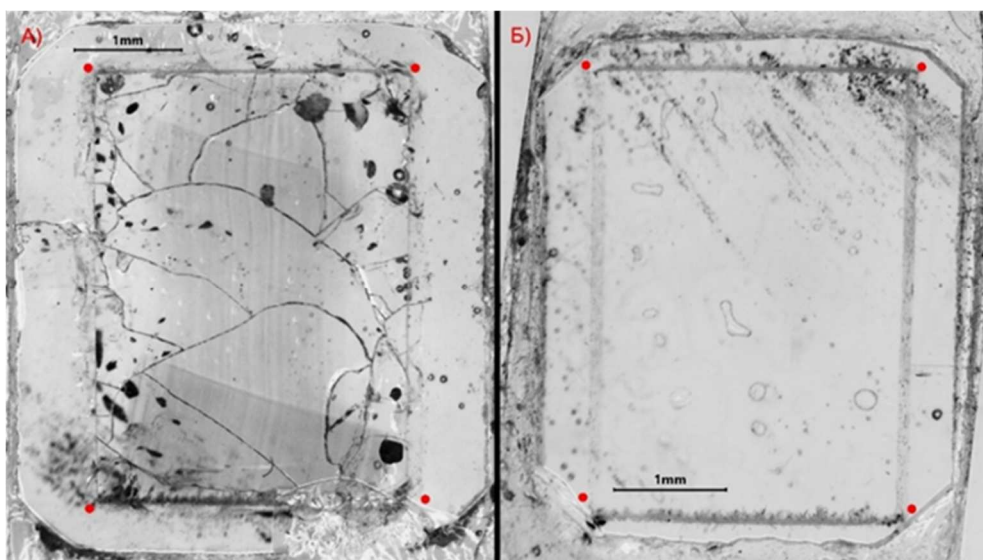


Рис.3.2.4 Пластины стержневидных кристаллов кварца (А – эксперимент 6, Б – эксперимент 7), выращенных в условиях, оговоренных в табл.1. Точки масс-спектрометрического анализа обозначены красным, расположены по углам стержневидных затравок и нумеруются от левого верхнего угла по часовой стрелке.

Результаты анализа приведены в табл. 4. В предоставленных кристаллах определены на порядок более высокие концентрации олова, что согласуется с отмечавшейся в главе 1 более высокой изоморфной емкостью β -фазы в связи повышенной рыхлостью ее структуры. Наличие германия, скорее всего, связано с недостаточной степенью очистки автоклавов от примесей перед экспериментами. Таким образом, обнаруженное отсутствие Sn в образцах, выращенных нами при 400 – 425°С можно считать надежно доказанным.

Таблица 4. Концентрации примесей олова в стержневидных кристаллах кварца (оп. №6, 7, табл. 1; рис. 3.2.4), определенных методом масс-спектрометрии.

Точки в образцах	6_1	6_2	6_3	6_4	7_1	7_2	7_3	7_4
SiO ₂ , %	100	100	100	100	100	100	100	100
Ge, ppm	0.08	16.58	0.76	0.31	0.17	0.19	0.15	0.09
Sn, ppm	0.90	1.02	1.13	0.27	0.44	0.35	0.28	0.74

Как уже говорилось, ответ на основную задачу получен. Вместе с тем, представленный в работе материал позволяет хотя бы оценочно осветить некоторые вопросы, рассмотрение которых в доступной нам научной литературе еще не проводилось. Первый — это влияние средней температуры ростового процесса кристаллов кварца пинакоидальной ориентировки в 10%-ом растворе NH_4F . Мы отмечали, что моменты температурных отсечек маркируются в нарошем слое скачками концентрации Ge. Отсюда, из анализа расстояния между соседними скачками концентрации Ge (рис. 3.2.3), учитывая, что отсечки проводились ежедневно в одно и то же время, можно определить текущие скорости роста. Таковые приведены в табл. 5. Видно, что на обоих температурных режимах скорости роста незначительно колеблются в пределах 20% и для $T_{\text{cp}} = (T_{\text{H}} + T_{\text{B}})/2 \approx 425^\circ\text{C}$ составляют ~ 0.51 мм/сут, $T_{\text{cp}} \approx 400^\circ\text{C}$ – 0.40 мм/сут.

Таблица 5. Изменение скорости роста кристалла кварца, растущего в оп. №5 (табл. 1) на затравку, параллельную пинакоиду, измеренная по температурным отсечкам.

Экспозиция, сут	2*	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13
Скорости роста, мм/сут	0.52	0.52	0.45	0.56	0.55	0.44	0.4	0.36	0.42	0.42	0.39

*В первые сутки происходило насыщение гидротермального раствора компонентами; рост на затравку отсутствовал.

**Двойной вертикальной линией разделены совокупности скоростей роста при двух режимах: (а) $T_{\text{H}} = 450^\circ\text{C}$, $T_{\text{B}} = 400^\circ\text{C}$ и (б) $T_{\text{H}} = 430^\circ\text{C}$, $T_{\text{B}} = 375^\circ\text{C}$ (см. рис. 2.2.2).

Второй вопрос, который мы рассмотрим в настоящей работе, касается постоянного нарастания концентрации GeO_2 в нарошем слое (рис. 3.2.3) на интервале ростового процесса, характеризующимся величиной $T_{\text{cp}} \approx 425^\circ\text{C}$ и примерно постоянной скоростью роста ~ 0.51 мм/сут (см. табл. 5). Форму кривой изменения концентрации GeO_2 в нарошем слое можно объяснить реализацией нескольких параллельно-последовательных реакций (здесь и далее подстрочные индексы s и l обозначают отнесение к твердой и жидкой фазам соответственно):

- 1) *растворение шихты*: $(\text{Ge}:\text{SiO}_2)_s \rightarrow (\text{Ge}:\text{SiO}_2)_l$, где $(\text{Ge}:\text{SiO}_2)$ – германийсодержащий кварц;
- 2) *частичное разложение растворенного $\text{Ge}:\text{SiO}_2$* : $(\text{Ge}:\text{SiO}_2)_l \rightarrow (\text{SiO}_2)_l + (\text{GeO}_2)_l$;
- 3) *раздельное отложение растворенных оксидов кремния и германия на затравку*: $(\text{SiO}_2)_l + (\text{GeO}_2)_l \rightarrow (\text{Ge}:\text{SiO}_2)_s$, причем текущая (измеренная для конкретного момента времени) $(C_{\text{GeO}_2})_s$ в нарошем слое кристалла является функцией искомого $k_{\text{эфф}}$ и текущей $(C_{\text{GeO}_2})_l$.

В первые сутки эксперимента протекают только реакции (1) и (2) – происходит насыщение гидротермального раствора компонентами шихты и их разложение. После насыщения раствора начинается реакция (3) – рост кристалла германийсодержащего кварца. Как было сказано ранее, раствор NH_4F концентрации 10 масс.% характеризуется величиной эффективного коэффициента распределения германия $k_{эфф} < 1$, при этом $k_{эфф} = \frac{(C_{\text{GeO}_2})_s}{(C_{\text{GeO}_2})_l}$, где C_{GeO_2} ⁷ – концентрация оксида германия. В связи с этим представляется интересным численно оценить значение $k_{эфф}$ методом стандартного масс-балансового расчета.

Для корректного расчета баланса масс необходима информация об изменении во времени массы обоих растущих кристаллов и концентрации германия в них. В силу того, что верхний кристалл, выросший на затравку $\pm X$, оказался разрушен при разгрузке вкладыша и для проведения оценки недоступен, мы рассмотрели массовые балансы для 2-х вариантов:

1. в пренебрежении наличия и роста верхнего кристалла, в качестве *a priori* неизвестных параметров расчета баланса масс использовались: C_0 – содержание кремнезема в насыщенном гидротермальном растворе, C_{Ge} – содержание GeO_2 в шихте (в масс.%), а также значение $k_{эфф}$;
2. в предположении наличия верхнего кристалла, скорость роста которого определяется *a priori* неизвестным параметром k , $V_1 = kV_2$ (V_1 и V_2 – скорости роста верхнего и нижнего кристаллов соответственно); остальные подгоночные параметры те же, что и в предыдущем варианте.

Определение *a priori* неизвестных параметров C_0 , C_{Ge} , $k_{эфф}$ и k производилось путем численного моделирования в программе EXCEL[®] с использованием встроенного в нее пакета обработки данных. Моделирование заключалось в варьировании перечисленных параметров с целью аппроксимации экспериментальной кривой содержаний германия в нарощем кварце (рис. 3.2.3) расчетными кривыми. Критерием оптимальности подбора параметров являлось минимальное значение суммы квадратов отклонений точек расчетной кривой от соответственных точек экспериментальной. Подбор оптимального значения каждого из параметров осуществлялся итерационным методом Ньютона (метод последовательных приближений). При расчете концентрации GeO_2 в нарощем слое кристалла и в гидротермальном растворе учитывалось изменение площади фронта роста за

⁷Величины определяются: $(C_{\text{GeO}_2})_s = \frac{(M_{\text{GeO}_2})_s}{(M_{\text{GeO}_2})_s + (M_{\text{SiO}_2})_s}$, $(C_{\text{GeO}_2})_l = \frac{(M_{\text{GeO}_2})_l}{(M_{\text{GeO}_2})_l + (M_{\text{SiO}_2})_l}$, где M означает массу оксида. Т.е. во втором случае, для единообразия, при определении концентрации GeO_2 в растворе не учитывается гидротермальный раствор, количество которого – основное.

счет выклинивания последнего гранями большого и малого ромбоэдров. Значения оптимальных значений подгоночных параметров и минимизированных сумм квадратов отклонений для обоих вариантов приведены в табл.6. Соответствие расчетных кривых экспериментальному распределению GeO₂ во фрагменте нарощенного слоя кристалла кварца, выросшего при T_{ср} ≈ 425°C, иллюстрирует рис. 3.2.6.

Из табл.6 (столбец «Погрешность») и рис. 3.2.6 видно, что, варьируя *a priori* неизвестные подгоночные параметры, удается хорошо аппроксимировать экспериментальную кривую распределения концентраций GeO₂ в нарощенном слое расчетными значениями. Особенно близкое соответствие получено при втором варианте расчета (погрешность аппроксимации в 2 раза ниже), учитывающего рост верхнего кристалла кварца на затравку ±X. Подгоночные коэффициенты, при этом, принимают вполне разумные значения: концентрация кремнезема (77.6 г/л) в насыщенном растворе (C₀) составляет типичные для гидротермальных ростовых процессов величины [18]; величина C_{Ge} = 4.21 масс % оказывается весьма близкой к реальным значениям (по нашим оценкам ~4.5 масс. %).

Таблица 6. Оптимальные значения *a priori* неизвестных подгоночных параметров аппроксимации экспериментального профиля концентраций GeO₂ в нарощенном слое кристалла кварца, растущего в оп. №5 (табл. 1) на затравку C, расчетными кривыми по двум вариантам расчета и погрешности аппроксимации по обоим вариантам.

Независимые подгоночные параметры	C ₀ [*] , г/л	C _{Ge} ^{**} , масс.%	k _{эфф} ^{***}	k=V ₁ /V ₂ ^{****}	Погрешность ^{*****} , %
1-й вариант расчета	71.2	5.95	0.072	—	0.363
2-й вариант расчета	77.6	4.21	0.049	0.544	0.190

Обозначения:

*C₀ – концентрация SiO₂ в насыщенном кремнеземом гидротермальном растворе, рассчитано на свободный объем вкладыша (74.7 мл);

**C_{Ge} – среднее содержание GeO₂ в шихте;

***k_{эфф} – эффективный коэффициент распределения примеси GeO₂, $k_{эфф} = \frac{(C_{GeO_2})_s}{(C_{GeO_2})_l}$;

****V₁ – неизвестная скорость роста верхнего (±X) кристалла, V₂ – известная скорость роста нижнего (C) кристалла;

*****Погрешность S определялась по формуле: $S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{344} (C_{i,эксп} - C_{i,расч})^2 \cdot 100\%}}{344 \cdot \bar{C}_{эксп}}$, где C_{i,эксп} и C_{i,расч} – соответственно экспериментально измеренные и рассчитанные значения концентраций GeO₂ в i-ой точке профиля, $\bar{C}_{эксп}$ – средняя экспериментально измеренная концентрация GeO₂ по профилю.

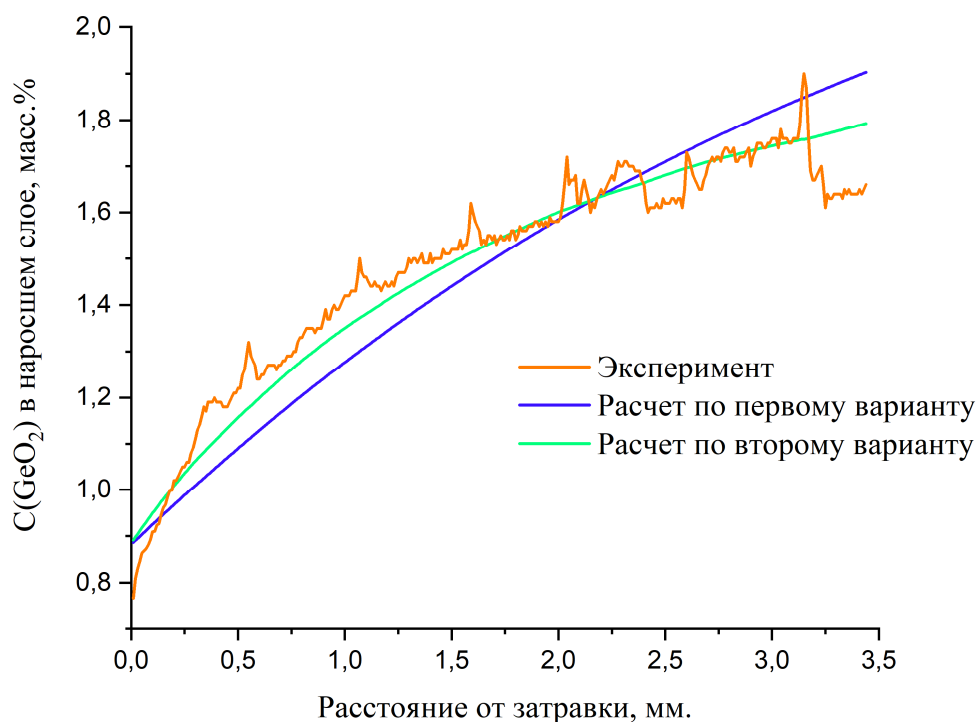


Рис.3.2.6 Кривые распределения оксида германия в нарощенном слое кристалла кварца, растущего в оп. №5 (табл. 1) на затравку С, определенные экспериментально (оранжевая) и масс-балансовыми расчетами (синяя - в случае рассмотрения роста одного кристалла, зеленая – в случае добавления в систему второго кристалла, выросшего на затравку $\pm X$).

Скорость роста затравки, ориентированной параллельно $\pm X$ оказывается примерно в 2 раза ниже таковой для затравки С, что согласуется с данными предварительных экспериментов и непосредственного измерения скоростей роста (см. табл.2). Таким образом в качестве искомой величины $k_{эфф}$ мы вправе принять значение 0.049, которое, как и ожидалось, много меньше 1.

Выводы

1. Показано, что при выращивании кристаллов кварца из 10%-го гидротермального раствора NH_4F при температуре $400 - 450^\circ\text{C}$ в системе $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{SnO}_2$ концентрация оксида олова в выросшем слое оказывается ниже пределов обнаружения во всем интервале изменения концентраций оксида германия. Кварц, выращиваемый в этой системе, является неподходящим объектом для проверки гипотезы о деформационном изоморфизме, а отмеченные в литературе положительные корреляции концентраций содержаний Ge и Sn в природных кварцах, по-видимому, не связаны между собой прямо, а просто имеют общую генетическую причину.

2. Часть объема кристаллов германийсодержащего кварца можно интерпретировать, как пирамиду роста гексагональной призмы m , которая выделяется снижением содержания GeO_2 относительно других частей кристалла. Толщина этой пирамиды закономерно меняется от опыта к опыту в силу невыясненных причин. Исходя из того, что пирамиды роста основных ромбоэдров r и z характеризуются более высокими содержаниями GeO_2 , сделан вывод, что пирамида роста грани m формируется не в результате комбинационного роста основных ромбоэдров.

3. Показана принципиальная возможность использования метода индуцированной зональности для мониторинга влияния ростовых условий на скорость роста кристаллов кварца путем добавления в ростовую среду примеси оксида германия. Содержание GeO_2 в кварце испытывает резкие скачки, приуроченные к температурным отсечкам. С использованием метода индуцированной зональности определены средние скорости роста кристаллов кварца при температурах 425°C и 400°C , составляющие соответственно 0.51 и 0.40 мм/сут.

4. Оценено значение эффективного коэффициента распределения оксида германия, $k_{эфф} \approx 0.05$, для гидротермального роста кристаллов германийсодержащего кварца на затравку {0001} в 10%-ном растворе NH_4F при температурах 425°C и давлениях ~ 1 кбар. Полученное значение согласуется с результатами интерпретации экспериментальных данных.

Список литературы

1. Томас В.Г., Кляхин В.А. Особенности вхождения хрома в берилл в гидротермальных условиях (экспериментальные данные) // Минералообразование в эндогенных процессах. – Новосибирск: Наука, 1987.
2. Thomas V.G., Daneu N., Recnik A., Fursenko D.A., Demin S.P., Belinsky S.P., Gavryushkin P.N. Crystallographic assembly of macroscopic crystals by subparallel splicing of multiple seeds // Crystal Growth and Design, 2017, 17(2), pp.763-773.
3. Clavier D., Hermet P., Van der Lee A., Haines J., Cambon O. Prediction of piezoelectric properties by first principles calculations and hydrothermal crystal growth of $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ α -quartz phase // CrystEngComm, 2018, 20, pp.7479-7485.
4. Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. Том 3. Минералы кремнезема: Пер. с англ. – М.: Мир, 1966, 429 с., ил.
5. Кауата М., Nagaoka H., Niihara T. Lunar and Martian Silica // Minerals, 2018, 8, 267.
6. Gotze J. Chemistry, structures, and physical properties of quartz – geological interpretation and technical application // Mineralogical Magazine, 2009, 73(4), pp.645-671.
7. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс: учебник. М.: Издательство Московского университета, 2010. – 256 с., ил.
8. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Общая минералогия – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательский центра «Академия», 2008. – 416 с.
9. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд., перераб. и доп. М., Недра, 1983, 647 с.
10. Раков Л.Т. Влияние щелочных ионов на изоморфизм алюминия и титана в кварце // Геохимия, 2009, №9, с. 1000–1005.
11. Барсанов Г.П., Гурьева Э.Я. О значении и методах исследования $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения природного кварца. – Труды минералогического музея им. А.Е. Ферсмана, вып.15, 1964.
12. Трейвус Е.Б. О морфологическом значении простых форм в главнейших вертикальных поясах кристаллов кварца // Вестник СПбГУ, 2013, сер.7, вып.4.
13. Костов И. Минералогия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1971, 584 с.
14. Niggli P. Beziehungen zwischen Struktur und äusserer Morphologia am Quartz // Zeit. Kristallogr.-Cryst. Mater., 1926, 63, 295–311.
15. Хаджи В.Е., Цинобер Л.И., Штеренлихт Л.М. и др. Синтез минералов. В 2-х томах. Том 1. – М.: Недра, 1987, 487 с., ил.
16. О'Доноху М. Кварц: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 136 с., ил.
17. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. – М.: Наука, 1980.
18. Laudise R.A. Kinetics of Hydrothermal Quartz Crystallization // J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 3, pp.562-566.
19. Brown C.S., Thomas L.A. The Effect of Impurities on the Growth of Synthetic Quartz // J. Phys. Chem. Solids, 1960, 13, pp.337-343.

20. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // *Acta Crystallographica B*, 1969, 25, pp.925-946.
21. Крыжановский С.К. Кристаллохимический анализ локализации собственных и примесных дефектов в структурах кремнезема: дипломная работа. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2017.
22. Bernstein L.R. Germanium geochemistry and mineralogy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, Vol. 49, pp.2409-2422.
23. Франк-Каменецкий В.А., Каменцев И.Е. Влияние структурных примесей на параметры решетки искусственного кварца. Труды ВНИИ Пьезоопт. Мин. Сырья (ВНИИП. – М.: Госгеолтехиздат, 1962, 6, с.55–70.
24. Балицкий Д.В., Балицкий В.С., Бондаренко Г.В. Экспериментальное изучение влияния условий кристаллизации на захват и распределение примеси германия в синтетическом кварце // *Вестник отделения наук о Земле РАН*, 2009, 1, 27.
25. Раков Л.Т. Роль германия в изоморфизме в кварце // *Геохимия*, 2015, №2, с.174–186.
26. Rakov L.T. Mechanisms of Isomorphic Substitution in Quartz // *Geochemistry International*, 2006, Vol. 44, №10, pp.1004-1014.
27. Ranieri V., Bourgogne D., Darracq D., Cambon M., Haines J., Cambon O., Leparc R., Levelut C., Largeteau A., Demazeau G. Raman scattering study of α -quartz and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ solid solutions // *Phys. Rev. B*, 2009, 79, 224304.
28. Раков Л.Т., Дубинчук В.Т. Структурные дефекты и полиморфные превращения в кварце // *Геохимия*, 2012, №8, с.749–763.
29. Philippot E., Palmier D., Pintard M., Goiffon A. A General Survey of Quartz and Quartz-like Materials: Packing Distortions, Temperature and Pressure Effects // *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 123, pp.1–13.
30. Balitsky V.S., Balitsky D.V., Nekrasov A.N., Balitskaya L.V. Growth and characterization of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution single crystals with quartz structure // *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275, pp.807-811.
31. Alper A.M. Phase Diagrams 6-III: Material Science and Technology (Refractory materials monograph). – Academic Press, 2012, 325 p.
32. Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Некрасов А.Н., Балицкая Л.В., Бондаренко Г.В., Самохвалова О.Л. Выращивание, структурно-морфологические особенности и некоторые свойства монокристаллов твердых растворов кварца и оксида германия со структурой кварца // *Доклады Академии Наук*, 2004, 396(1), с.89–92.
33. Кузнецов Л.Ф., Черный Л.Н., Какиуров К.Ф. Некоторые особенности роста и дефектов кристаллов кварца. В кн.: Выращивание кристаллов и их структура: тез. докл. Всесоюзного совещания по росту кристаллов, Тбилиси, 16–19 сентября 1977, с.264–265.
34. Koshchug D.G., Koshlyakova A.N., Balitsky V.S., Vyatkin S.V. Infrared and Raman spectroscopy study of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ solid solutions with α -quartz structures // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 233, 118168.

35. *Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В.* Морфология и внутреннее строение монокристаллов высокогерманиевого кварца, выращенного в сверхкритических водных растворах: тез. докл. IX Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Москва, 2017, с.164–167.
36. *Штернберг А.А.* О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесями (гетерометрия) // Кристаллография, 1962, 7(1), с.114–120.
37. *Ranieri V., Darracq S., Cambon M., Haines J., Cambon O., Largeteau A., Demazeau G.* Hydrothermal Growth and Structural Studies of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ Single Crystals // Inorg. Chem., 2011, 50, pp.4632–4639.
38. *Clavier D., Prakasam M., Largeteau A., Boy J.J., Hehlen B., Cambon M., Hermet P., Haines J., Cambon O.* Piezoelectric and non-linear optical properties of α -quartz type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ single crystals // CrystEngComm, 2016, 18(14), pp.2500–2508.
39. *Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Пуцаровский Д.Ю., Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Некрасов А.Н.* Рост и морфология монокристаллов высокогерманиевого кварца // Доклады Академии наук, 2017, 477(5), с.578–581.
40. *Balitsky V.S., Setkova T.V., Balitskaya L.V., Nekrasov A.N., Bublikova T.M.* Germanium distribution in high-germanium quartz crystals (HGQ), grown in hydrothermal solutions at temperatures of 240-720°C and pressures of 5-150 MPa // Experiment in GeoSciences, 2018, 24(1), pp.124–126.
41. *Rulmont A., Tarte P.* Solid solutions $\text{Ca}_3\text{Sn}_{2+x}\text{Si}(\text{Ge})_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.95$) and tetrahedral coordination of Sn^{4+} in the garnet structure // Journal of Solid State Chemistry, 1993, 104, pp.165–176.
42. *Kanie K., Sakaguchi M., Muto F., Horie M., Nakaya M., Yokoi T., Muramatsu A.* Mechanochemically assisted hydrothermal synthesis of Sn-substituted MFI-type silicates // Science and Technology of Advanced Materials, 2018, 19(1), pp.545–553.
43. *Miclau M., Miclau N.* Hydrothermal Synthesis of $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ single crystal // Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 2010, 4(12), pp.1984-1986.
44. *Miron I., Ursu D.H., Miclau M., Grozescu I.* Sn/SiO₂ single crystals grown by the hydrothermal method at high temperatures and pressures // Phys. Scr., 2012, 149, 014061.
45. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1974.
46. *Handbook of Hydrothermal Technology / by K. Byrappa and Masahiro Yoshimura*, Elsevier Inc., 2013.
47. *Kennedy G.C., Kight W.Z., Holser W.T.* Properties of water. Part III. Specific volume of liquid water to 100°C and 1400 bars // Am. J. Sci., 1958, 256, pp.590-595.
48. *Ковалевский А.Н.* Исследование кинетики растворения и роста кристаллов: дисс. канд. геол.-мин. наук. Петропавловск-Камчатский, 1975. – 168 с.
49. *Thomas V.G., Demin S.P., Foursenko D.A., Bekker T.B.* Pulsation processes at hydrothermal crystal growth // Journal of Crystal Growth, 1999, 206, pp.203-214.

50. Справочник химика, т.3. – Изд-во «Химия», Ленинградское отделение (глав. ред. Никольский Б.П.), 1964, 1008 с.
51. Лебедев А.С., Каргальцев С.В., Фурсенко Д.А. Метод искусственной зональности при исследовании процессов гидротермального синтеза. – Тез. докл. Всес. симпоз. Современная техника и методы экспериментальной минералогии. Черноголовка, 1983, с. 19.
52. Damen J. P., Robertson I. M. Induced non-periodic growth striations in flux grown magnetic oxide single crystal // J. Crystal Growth, 1972, 16(1), p.50–53.
53. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера, 2008, 232 с.
54. Королюк В.Н., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. О точности определения состава основных породообразующих силикатов и оксидов на микроанализаторе JXA-8100 // Журнал аналитической химии. 2009. Т.64, № 10, с.1070–1074.
55. Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D. and Enzweiler Ja. Determination of Reference Values for NIST SRM 610--617 Glasses Following ISO Guidelines // Geostandards and Geoanalytical Research, 2011, 35(4), p.397–429.
56. Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Марьина Е.А., Белименко Л.Д. Ускоренный метод определения оптимальных условий выращивания кристаллов кварца: - Труды 5-й Международной конференции “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение” // Александров. ВНИИСИМС. 2001. Т.2. С. 294–304.
57. Штернберг А.А. Морфология, кинетика и механизм роста кристаллов. // М., Наука, Сб. «Рост кристаллов», том IX, 1972, с.34-40.
58. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. – Изд-во Львовского университета, 1961, 281 с.