

05;12

©1995 г.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕРМАНАТА СУРЬМЫ, ЕГО СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.И. Пополитов

Институт кристаллографии РАН,
117333, Москва, Россия
(Поступило в Редакцию 28 марта 1994 г.)

Исследована гидротермальная кристаллизация в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и проанализированы условия образования монокристаллов германата сурьмы однозонным методом и методом разделения исходных компонентов шихты с использованием независимых растворителей в общей зоне автоклава. Проведены оптические, структурные и диэлектрические исследования полученных монокристаллов $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Рассмотрены гидротермальные условия синтеза и роста монокристаллов германата сурьмы ($\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) однозонным методом и методом разделения исходных компонентов шихты с использованием независимых растворителей в общей зоне автоклава. Показано, что второй метод обеспечивает однофазный рост монокристаллов $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Изучены оптические, структурные и диэлектрические характеристики полученных монокристаллов $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Открытие сегнетоэлектрических свойств у соединений со структурным типом стибиотанталита, в которых за возникновение спонтанно поляризованного состояния ответственны ионы Sb^{3+} [1], стимулировало дальнейший поиск, получение и исследование монокристаллов на основе оксида сурьмы и диоксида германия. В связи с этим целью настоящей работы является исследование гидротермального синтеза двойных оксидов трехвалентной сурьмы и диоксида германия в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при различных физико-химических параметрах, а также изучение некоторых свойств полученных монокристаллов германата сурьмы.

Процесс синтеза монокристаллов германата сурьмы в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ изучали при 720–820 К и температурном градиенте 0.5–1.2 К/см с использованием автоклава периодического действия [1]. Мольное отношение $\text{GeO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ составило 1:8, концентрация водного раствора карбоната калия 1–30 мас.%. Отношение жидкой фазы к твердой было постоянным и равно 3.5:1.

Экспериментами установлено, что в системе $Sb_2O_3-GeO_2-K_2CO_3-H_2O$ в зависимости от мольного отношения GeO_2/Sb_2O_3 , концентрации водного раствора K_2CO_3 происходит синтез германата сурьмы $Sb_4Ge_3O_{12}$, энагерманата калия $K_4Ge_9O_{20}$ и триоксида сурьмы ромбической и кубической модификаций. Состав монокристаллов $Sb_4Ge_3O_{12}$ установлен химическим, рентгеноспектральным, а для известных монокристаллов Sb_2O_3 и $K_4Ge_9O_{20}$ рентгенофазовым анализом. Показано, что при увеличении концентрации водного раствора карбоната калия ($C_{K_2CO_3} > 12 \text{ мас.}\%$) образуется энагерманат калия. Синтез германата сурьмы и энагерманата калия для исследованных концентраций водного раствора K_2CO_3 сопровождается образованием монокристаллов Sb_2O_3 различных модификаций. Кроме того, поля кристаллизации образующихся монофаз зависят не только от концентрации водного раствора K_2CO_3 , но и от мольного отношения GeO_2/Sb_2O_3 . Нам не удалось при рассмотренных выше физико-химических параметрах гидротермальных процессов получить стопроцентный выход монокристаллов $Sb_4Ge_3O_{12}$. С целью получения стопроцентного выхода монокристаллов $Sb_4Ge_3O_{12}$ использовали метод разделения исходных компонентов шихты в различных зонах растворения автоклава с применением независимых растворителей [2]. Рис. 1 поясняет суть технического оформления эксперимента. Автоклав емкостью 500 см^3 с затвором цилиндрического типа футерован вкладышем, выполненным таким образом, что образуются две независимые зоны растворения 1 и 2, разделенные вертикальной перегородкой 3. Над перегородкой находится общая зона синтеза 5, 6, объем которой лимитируется стаканом с боковыми отверстиями 4. В зоне синтеза могут быть размещены затравочные монокристаллы, рост которых происходит за счет гетеро-валентных взаимодействий на их поверхности растворенных форм тел или иных компонентов. В зонах 1 и 2 размещали исходные Sb_2O_3 и GeO_2 и заливали растворители, которые обеспечивали бы независимую и одинаковую скорость растворения компонентов и их диффузионный массоперенос в общую зону кристаллизации, где происходит синтез или рост затравочных монокристаллов. Процесс протекает по следующим стадиям.

а) Растворение Sb_2O_3 и GeO_2 независимыми растворителями в первой и второй зонах с одинаково подобранной скоростью, т.е. необходимо, чтобы соблюдался баланс

$$dM_{Sb_2O_3}/d\tau = dM_{GeO_2}/d\tau, \quad (1)$$

где $dM_{Sb_2O_3}/d\tau$ и $dM_{GeO_2}/d\tau$ — скорости растворения Sb_2O_3 и GeO_2 в единицу времени,

б) Массоперенос растворенных форм компонентов за счет естественной конвекции в верхнюю часть первой и второй зон и последующая их диффузия в общую зону синтеза.

При установившемся стационарном режиме растворения и конвекции скорость диффузии растворенных компонентов из первой и второй зон в общую зону синтеза будет определяться уравнениями

$$dM_{Sb_2O_3}/d\tau = (D_1 A_1 / \delta_1)(C_1_{Sb_2O_3} - C_2_{Sb_2O_3}), \quad (2)$$

$$dM_{GeO_2}/d\tau = (D_2 A_2 / \delta_2)(C_1_{GeO_2} - C_2_{GeO_2}), \quad (3)$$

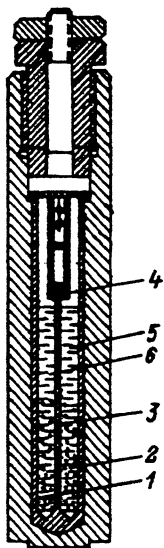


Рис. 1. Автоклав с двумя независимыми зонами растворения и общей зоной роста.

где $dM_{Sb_2O_3}/dt$ и dM_{GeO_2}/dt — количество растворенных Sb_2O_3 и GeO_2 , диффундирующих в общую зону синтеза в единицу времени; $C_1_{Sb_2O_3}$ и $C_1_{GeO_2}$ — активные концентрации растворенных Sb_2O_3 и GeO_2 в первой и второй зонах растворения; $C_2_{Sb_2O_3}$ и $C_2_{GeO_2}$ — активные концентрации растворенных Sb_2O_3 и GeO_2 в общей зоне синтеза; A_1 и A_2 — общие боковые поверхности стаканчика с дырочками ($d < 1$ мм), контактирующие с зонами растворения; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии растворенных Sb_2O_3 и GeO_2 в общую зону синтеза; δ_1 и δ_2 — толщина диффузионного слоя на границе контакта боковых поверхностей стаканчика с раствором в первой и второй зонах растворения.

Как видно из (3) и (2), процесс диффузии растворенных Sb_2O_3 и GeO_2 в общую зону синтеза будет протекать непрерывно, пока $\Delta C_1 = C_1_{Sb_2O_3} - C_2_{Sb_2O_3} > 0$ и $\Delta C_2 = C_1_{GeO_2} - C_2_{GeO_2} > 0$. При этом скорость процесса пропорциональна D_1 и D_2 , A_1 и A_2 , градиенту концентраций ΔC_1 и ΔC_2 и обратно пропорциональна δ_1 и δ_2 .

в) Гетерогенная реакция взаимодействия растворенных форм Sb_2O_3 и GeO_2 с образованием $Sb_4Ge_3O_{12}$ или рост затравочных монокристаллов за счет указанной реакции на их поверхности. В первом случае скорость образования $Sb_4Ge_3O_{12}$ пропорциональна активным концентрациям растворенных форм Sb_2O_3 и GeO_2 в зоне синтеза, т.е.

$$V = K_{Sb_2O_3}^{p-p} GeO_2^{p-p}, \quad (4)$$

K — константа скорости гетерогенной реакции.

Во втором случае скорость роста микрокристаллов $Sb_4Ge_3O_{12}$ определяется как скоростью гетерогенной реакции (4), так и характером и кристаллохимическим строением поверхности граней затравочных монокристаллов. Таким образом, получаем, что успешный синтез или рост кристаллов $Sb_4Ge_3O_{12}$ возможен лишь при условии соблюдения схем а-в. Был поставлен ряд экспериментов при $T = 820$ К, $\Delta t = 1.2$ К/см, $f = 0.6$ (f — коэффициент заполнения) с использованием в качестве растворителей для Sb_2O_3 водного раствора K_2CO_3 ,

а для GeO_2 — водного раствора КОН. Экспериментально установлено, что для соблюдения баланса (1) концентрации водного раствора K_2CO_3 и КОН должны составлять 17 и 11 мас.% соответственно. При этих условиях зафиксированы стопроцентное образование монокристаллов $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в общей зоне синтеза и рост последних на затравку. В последнем случае в качестве затравки служили монокристаллы $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, предварительно полученные синтезом в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Скорость роста граней тригонритетраэдров (габитус монокристаллов) $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при указанных параметрах и диаметре отверстий в боковой поверхности стакана составляет 0.15–0.2 мм.

Монокристаллы $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ тригонритетраэдрического габитуса в основной массе прозрачны, бесцветны, но некоторые окрашены от слабожелтого до оранжевого цвета с алмазным блеском. Спайность совершенная, перпендикулярна тройной оси. Плотность $\rho_{\text{экс}} = 5.26 \text{ г/см}^3$ хорошо согласуется с $\rho_{\text{теор}} = 5.22 \text{ г/см}^3$. В иммерсионных жидкостях под микроскопом наблюдается слабая анизотропия, по показателям преломления монокристаллы практически одноосны: $n_g 1.990(3)$, $n_p 1.980(3)$ ($\lambda = 589 \text{ нм}$). Подобие химических формул кристаллов $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и редкого минерала эвлитина $\text{V}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$, близость параметров их кубических ячеек $a 10.478(4)$, $10.272(4) \text{ \AA}$ соответственно, межплоскостных расстояний $z = 4$, $I43d$ предопределяли аналогичность структурных построений, что и подтвердилось в результате анализа ИК спектра и структурной расшифровки [3]. На рис. 2 в высокочастотной части ИК спектра $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ группа линий в области $740\text{—}840 \text{ см}^{-1}$ соответствует характерным линиям, присущим тетраэдру GeO_4 . Отсутствие дополнительных линий, связанных с колебаниями мостиковых связей Ge—O—Ge , указывает на существование лишь изолированных GeO_4 тетраэдров. Действительно, атомы Ge располагаются в искаженных ортетраэдрах из атомов O в особых точках зеркальных осей $\bar{4}$ или же на двойных поворотных осях ($\text{Ge—O} = 1.747$; $\text{O—O} = (4) 2.815$ и $(2) 2.927 \text{ \AA}$) в 12-кратной позиции (a). Два противоположных длинных ребра (2.927 \AA) Ge тетраэдра, всегда нормальных к двойным поворотным осям, являются общими с двумя пустыми искаженными тетраэдрами ($\text{O—O} = (2) 2.824$, $(2) 3.197$, 2.927 и 2.809 \AA). Пустые тетраэдры своими короткими ребрами (2.809 \AA) в свою очередь объединены с

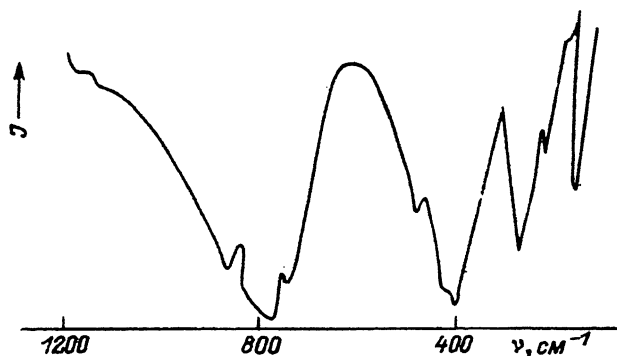


Рис. 2. ИК спектр монокристаллов $\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (пропускание).

поступи восьмивершинниками — крупными “октаэдрами” с центрами в особых точках 4 (расстояния от особой точки оси 4 до атомов O равны (4) 2.487 Å) второй 12-кратной позиции (e). В таких октаэдрах две вершины заменены на два коротких ребра (2.809 Å). Указанные полиэдры в очередности Ge-тетраэдр-пустой тетраэдр-пустой восьмивершинник-пустой тетраэдр-Ge тетраэдр... навязаны на непересекающиеся в тройном измерении и создают бесконечные колонны (линейки).

Атомы Sb^{3+} , окруженные атомами O в асимметричной шестерной координации, расположены не в центре уплощенного октаэдра, а ближе к основанию, большему по площади. Расстояние атомов Sb до трех атомов O (2.003 Å) значительно отличаются от трех оставшихся $Sb-O=2.699$ Å, поэтому можно говорить о тройной координации атомов Sb^{3+} зонтичного типа. Яркой деталью структуры $Sb[GeO_4]_3$, как и у большинства неодинаковых по химическому составу гранатов с голоэдрической федоровской группой $O_h^{10} - Ia3d$, являются заполненные материалом тройные оси. На каждой из четырех тройных осей располагаются четыре атома Sb, отстоящие друг от друга на расстоянии 4.537 Å, из которых третий повторяет первый (одна трансляция), а четвертый — второй. Между ними четыре пустые тригональные усеченные пирамиды (но не призмы, как в гранате) своими основаниями упираются в основания Sb октаэдров.

Упрощенно структуры Sb эвлитина и эвлитина можно представить как согласование “линеек” из Sb(Bi) зонтиков (тройные оси) с линейками Ge(Si) тетраэдров (двойные поворотные оси) через общие атомы O. Сцеплением по вершинам каждого тетраэдра с четырьмя зонтиками и каждого зонтика с тремя тетраэдрами создается кварцевоподобный каркас, который содержит в себе два Sb каркаса из разноориентированных Sb октаэдров. Обособленные Sb каркасы созданы своими системами больших спиралей из пар Sb полиэдров одной ориентировки вокруг псевдоосей 4_1 , возникающих на месте осей 2_1 . Левые (или правые) спирали одной системы, объединяясь через ребра общих пар Sb октаэдров, выстраивают малые спирали из “одиночных” Sb октаэдров. Малым спиральям из “одиночных” полиэдров соответствуют хорошо выступающие зигзагообразные ленты из пар Sb октаэдров одного уровня по z , тянущиеся параллельно осям x и y .

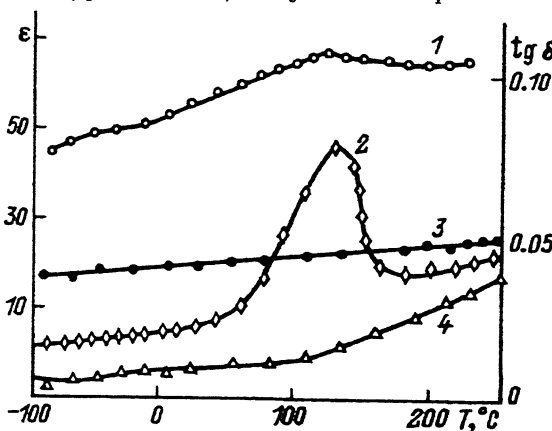


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1,3) и $\text{tg } \delta$ (2,4) монокристаллов германата сурьмы, измеренные вдоль направления (001) (1,2) и направлений (100) и (010) (3,4).

Уплощенные Sb октаэдры и пустые крупные полиэдры (октаэдры) характерны и для структур пироксенов и для сенармонтита-арсенолита (As_2O_3), обладающих спайностью по октаэдру. К тому же наличие в структурной постройке $Sb_4Ge_3O_{12}$ "слабых" двойных осей (маломатериализованные Ge линейки, они же оси 4) вместо прочных гранатовых приводит к нарушению тягучести в отдельных направлениях (появление спайности по $\{111\}$ в германате сурьмы).

Псевдосимметрия (псевдооси 4_1) и некоторые отклонения в параметрах по осям элементарного куба (a 10.487(2), b 10.472(2), c 10.492(2) Å) с учетом точности эксперимента, видимо, связаны с обнаруженной оптической анизотропией в кристаллах $Sb_4Ge_3O_{12}$.

Для диэлектрических измерений полученных монокристаллов готовили пластинки, ориентированные по направлениям, близким к псевдокубическим осям $[100]$, $[010]$ и $[001]$. Измерения проводили на приборе Е8-2 на частоте 1 кГц. При комнатной температуре наблюдалась анизотропия диэлектрической проницаемости $\epsilon_{100} = \epsilon_{010} \approx 20$, $\epsilon_{001} \approx 50$. Температурная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ представлена на рис. 3. Как видно, для направления $[001]$ имеет место аномалия ϵ и $\text{tg } \delta$, соответствующая температуре 413 К. Несмотря на то что величина ϵ в области фазового перехода весьма мала, вид зависимостей $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ напоминает таковую для сегнетоэлектрического фазового перехода. Наличие фазового перехода в $Sb_4Ge_3O_{12}$ при 413 К подтверждается температурным исследованием генерации второй оптической гармоники. Исследование проводили порошковым методом на измельченных кристаллах с помощью установки, описанной Стефановичем и Веневцевым [4]. Резкое изменение сигнала второй оптической гармоники при нагревании кристалла выше 413 К указывает на переход из полярного состояния в неполярное, параэлектрическое. Скачок в зависимости $I_2\omega(T)$ соответствует фазовому переходу первого рода, что коррелирует с небольшой величиной аномалии диэлектрической проницаемости. Однако определение природы найденного фазового перехода требует постановки дополнительных исследований.

Выводы

Найдены условия синтеза и роста монокристаллов германата сурьмы гидротермальным методом. Определены структурные особенности полученных монокристаллов и показана их аналогия со структурным типом эвлитина.

Установлено по диэлектрическим измерениям и исследованиям генерации второй оптической гармоники, что монокристаллы $Sb_4Ge_3O_{12}$ со структурой эвлитина имеют фазовый переход при 413 К.

Список литературы

- [1] Пополитов В.И. // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 3. С. 545–547.
- [2] Пополитов В.И., Мининзон Ю.М., Лобачев А.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1130–1135.
- [3] Плазов Г.Ф., Сузов В.В. // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1980. № 5. С. 66–72.
- [4] Стефанович В.Ю., Веневцев Ю.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1977. Т. 41. № 3. С. 537–541.