

Влияние воды на фазовый α – β -переход в поверхностном слое кварца

© В.И. Веттегрень¹, Г.А. Соболев², С.М. Киреев², Ю.А. Морозов², А.И. Смутьская², Р.И. Мамалимов¹, В.Б. Кулик¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2013 г.)

Методами инфракрасной и рамановской спектроскопии исследована температурная зависимость концентрации α -фазы в поверхностных слоях и объеме пластин кварца, выпиленных на расстоянии ~ 2 mm от естественной поверхности роста друз месторождения Додо на Приполярном Урале. Обнаружено, что в объеме образцов температурная зависимость ведет себя так, как и ожидается для фазового перехода первого рода: до 800 К она неизменна, а при больших температурах стремится к нулю. В поверхностных слоях толщиной ~ 0.15 и ~ 0.8 μm концентрация α -фазы монотонно уменьшается примерно на 10% при повышении температуры до 780 К. Температурная зависимость концентрации α -фазы в слое, расположенном на глубине ~ 6 μm , имеет два минимума: при температурах ~ 370 и ~ 570 К, при которых концентрация этой фазы уменьшается приблизительно наполовину. Одновременно растет концентрация β -фазы. Обнаруженные зависимости концентрации α -фазы с ростом температуры объяснены воздействием воды на искажения кристаллической решетки около дислокаций роста. При 370 К из межзеренных границ испаряется свободная вода, а при 570 К — вода, связанная водородными связями с группами SiOH. При испарении воды изменяются напряжения в межзеренных границах, что и приводит к изменению концентрации α -фазы. Установлено, что в поверхностном слое кварца толщиной до ~ 0.8 μm при увеличении температуры появляются растягивающие напряжения, достигающие ~ 170 МПа. Под влиянием напряжений образуются микротрещины, которые приводят к разрушению образца. Появление растягивающих напряжений объяснено увеличением объема слоя макрокристалла, расположенного на расстоянии от ~ 1 до ~ 8 μm от его поверхности из-за роста в нем концентрации β -фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 130500010).

1. Введение

До последнего времени считалось непреложным, что фазовый α – β -переход первого рода в кварце происходит только при температуре 846 К. Однако недавно было обнаружено [1], что в нанокристаллах кварца размером ~ 20 nm в псевдотахилите концентрация α -фазы начинает уменьшаться уже при ~ 330 К, а при ~ 650 К становится пренебрежимо малой. Затем было обнаружено [2], что в слое, расположенном на расстоянии ~ 10 μm от естественной поверхности роста синтетического кварца, концентрация α -фазы начинает уменьшаться уже при ~ 350 К, а при увеличении температуры до 812 К снижается примерно в 5 раз. Одновременно растет концентрация β -фазы.

Настоящая работа продолжает цикл исследований, начатых в работах [1,2]. Ее цель — выяснить, как влияет вода, содержащаяся в кварце, на фазовый α – β -переход.

2. Объект и методы исследования

Кристаллы кварца были взяты из друз месторождения Додо на Приполярном Урале. Кристаллы длительное

время находились в воде и подвергались воздействию высоких давлений. Поэтому в них содержалось значительное количество воды. Из кристаллов алмазной пилы выпиливались пластины размером $50 \times 50 \times 2$ mm на расстоянии ~ 2 mm от естественной поверхности роста. Пластины прижимались к стальному цилиндру с намотанной на него нихромовой спиралью. Температуру варьировали от 295 до 850 К, изменяя силу тока, проходящего через спираль. Температура измерялась хромель-копелевой термопарой, прижатой к пластине. Устройство для варьирования температуры помещалось в приставку для записи инфракрасных (ИК) спектров отражения SRM-8000. Приставка устанавливалась в кюветное отделение ИК Фурье-спектрометра IR-21 „Prestige“. Угол падения ИК-излучения на естественную поверхность роста макрокристалла составлял 10° . Спектры отражения ИК-излучения пересчитывались в спектры затухания (мнимой части диэлектрической функции) $\epsilon''(\nu)$, где ν — частота. С этой целью использовали метод, предложенный в [3] и включающий в себя методы Крамерса–Кронига и классического дисперсионного анализа.

Для исследования строения объема пластин их помещали внутрь металлической трубки с намотанной

на нее нихромовой спиралью, на которую подавалось переменное напряжение. Трубка закрывалась с торцов теплоизолирующим материалом с отверстиями для лазерного луча и хромель-копелевой термопары, при помощи которой измерялась температура. Трубка с пластиной помещалась на предметный столик, установленный в кюветном отделении рамановского спектрометра Ramalog-5. Спектры возбуждались аргоновым лазером Ar^{++} 16508 (Spectra Physics), линия 514.5 nm. Геометрия рассеяния — 180° . Поскольку кварц прозрачен для излучения с длиной волны 514.5 nm, такой способ позволил получить сведения о строении объема пластин кварца.

3. Инфракрасные и рамановские спектры кварца

Спектр отражения $R(\nu)$ и рассчитанный на его основе спектр затухания $\epsilon''(\nu)$ ИК-излучения при комнатной температуре показаны на рис. 1. Нас будут интересовать изменения интенсивности и частоты максимума полос

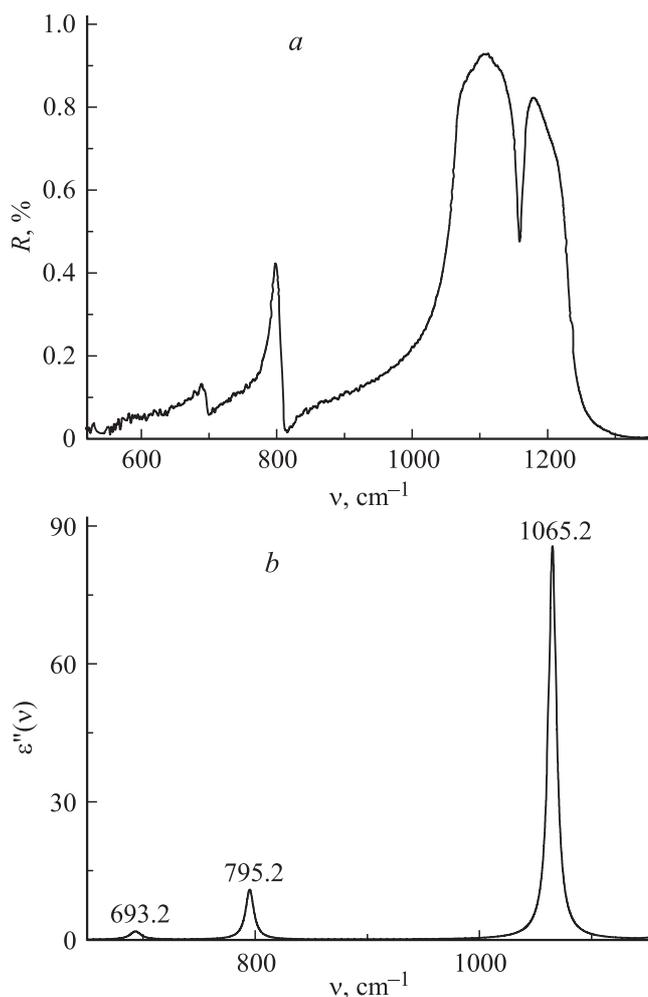


Рис. 1. Спектры отражения (a) и затухания $\epsilon''(\nu)$ (b) инфракрасного излучения естественной поверхности природного кварца.

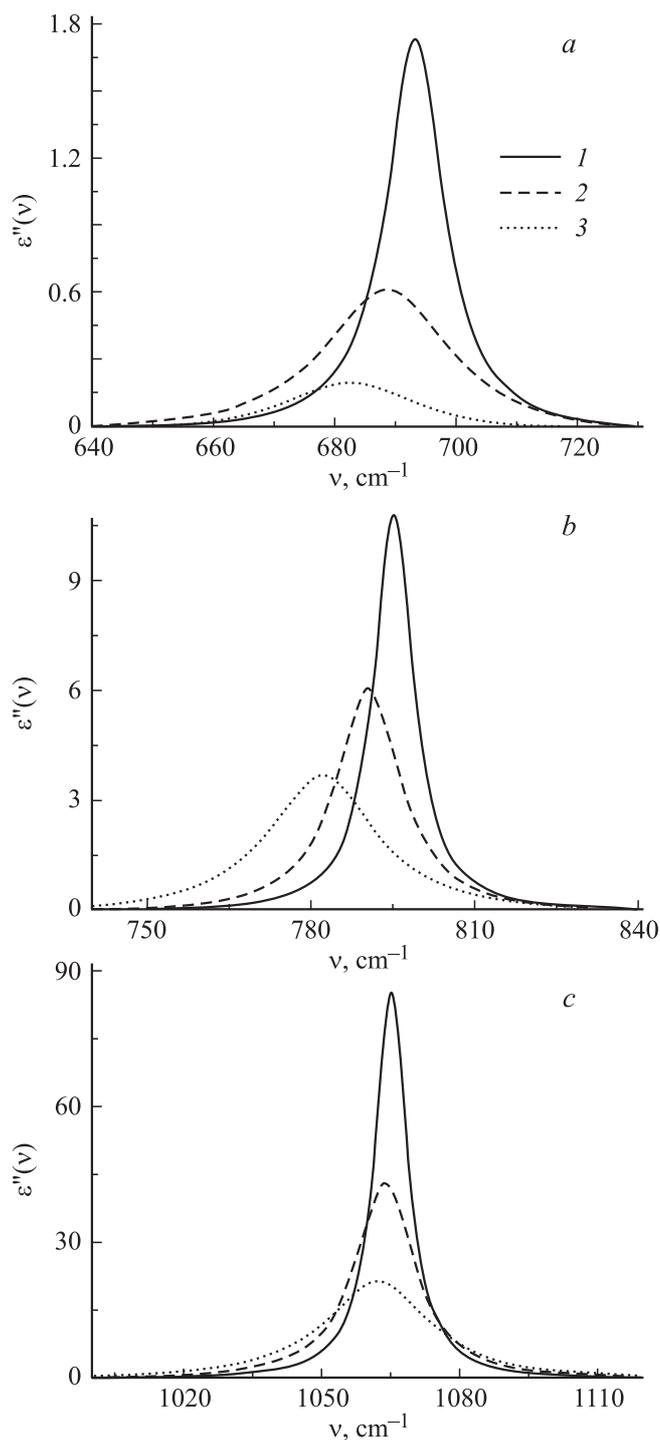


Рис. 2. Полосы 693.2 (a), 795.2 (b) и 1065.2 cm^{-1} (c) в спектрах $\epsilon''(\nu)$ кристалла природного кварца при температурах, К: 295 (1), 500 (2) и 780 (3).

693.2, 795.2 и 1065.2 cm^{-1} при изменении температуры. Все они приписаны валентным колебаниям связей Si—O в кристаллической ячейке α -фазы кварца [4,5].

Амплитуда вектора электрического поля света, падающего на поверхность поглощающего образца, затухает экспоненциально с глубиной. Эффективная тол-

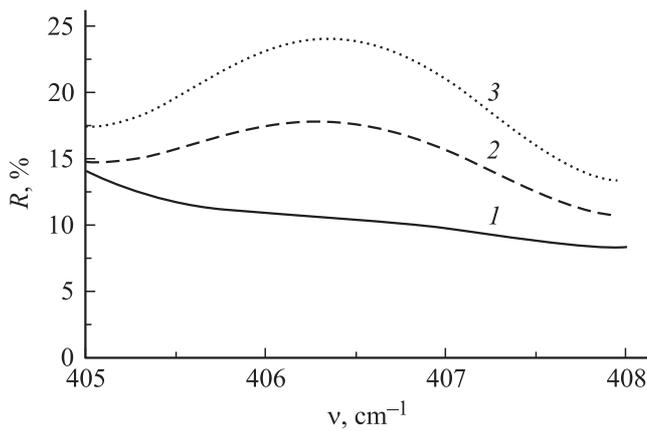


Рис. 3. Спектр отражения естественной поверхности роста природного кварца при температурах, К: 295 (1), 503 (2), 623 (3).

щина поверхностного слоя, о строении которого несет информацию спектр отражения, задана глубиной h , на которой амплитуда вектора электрического поля света уменьшается в e раз, а интенсивность света — в e^2 раз (~ 8 раз). Она вычислена по формуле [6]

$$h \approx \frac{1}{4\pi\nu k_e},$$

где k_e — показатель поглощения, а ν — частота света.

При увеличении температуры интенсивность полос в максимуме уменьшается (рис. 2) и толщина h растет. Так, при увеличении температуры от 298 до 780 К значение h в максимуме полосы 1065.2 cm^{-1} увеличивается от ~ 0.1 до $\sim 0.2 \mu\text{m}$, 795.2 cm^{-1} — от ~ 0.6 до $\sim 1 \mu\text{m}$, а 693.2 cm^{-1} — от ~ 3 до $\sim 8 \mu\text{m}$. Таким образом, выбирая для исследований одну из перечисленных выше полос, мы получаем возможность исследовать, как зависит от температуры концентрация α -фазы кварца в поверхностных слоях, средняя толщина которых равна ~ 0.15 , ~ 0.8 и $6 \mu\text{m}$.

В области частот $402\text{--}410 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах отражения ИК-излучения, записанных при температуре выше 500 К, проявляется максимум при $\sim 406.5 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 3), приписанный деформационным колебаниям SiOSi кристаллической решетки β -фазы кварца [4,5]. К сожалению, из-за слабой интенсивности максимума достоверно рассчитать его форму и интенсивность в спектрах затухания $\epsilon''(\nu)$ не удалось. Оказалось возможным грубо оценить величину показателя поглощения k_e и по нему рассчитать эффективную толщину h . В максимуме полосы 405 cm^{-1} она составляет $\sim 5 \mu\text{m}$.

Для исследования фазового перехода в объеме кварца исследовалась температурная зависимость полосы 207 cm^{-1} в рамановском спектре кварца. Она приписана торсионным колебаниям кристаллической решетки α -фазы кварца [4,7].

4. Фазовый α – β -переход в объеме и поверхностных слоях кристалла кварца

На рис. 4 показана полоса 207 cm^{-1} в рамановском спектре макрокристалла кварца при различных температурах. Видно, что при увеличении температуры ее интенсивность уменьшается. Для удобства анализа полученных данных значение интегральной интенсивности $I(T)$ при температуре T делили на интенсивность при температуре 295 К — $I(295)$. Величина отношения $I(T)/I(295)$ равна концентрации α -фазы при температуре T . Оказалось (рис. 5), что до ~ 800 К концентрация α -фазы неизменна, а при более высоких температурах уменьшается и стремится к нулю. Таким образом, в объеме образца наблюдается классический α – β -переход.

Выясним теперь как изменяется концентрация α -фазы в поверхностных слоях натурального кварца. С этой

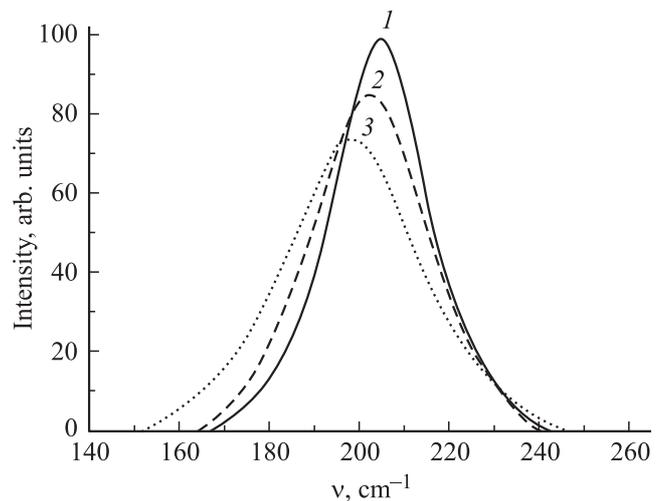


Рис. 4. Рамановский спектр кристалла кварца при температурах 295 (1), 380 (2) и 433 К (3).

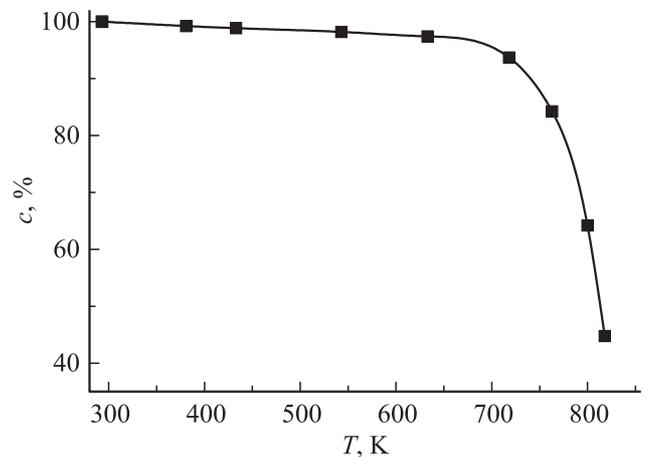


Рис. 5. Температурная зависимость концентрации α -фазы в объеме кристалла кварца.

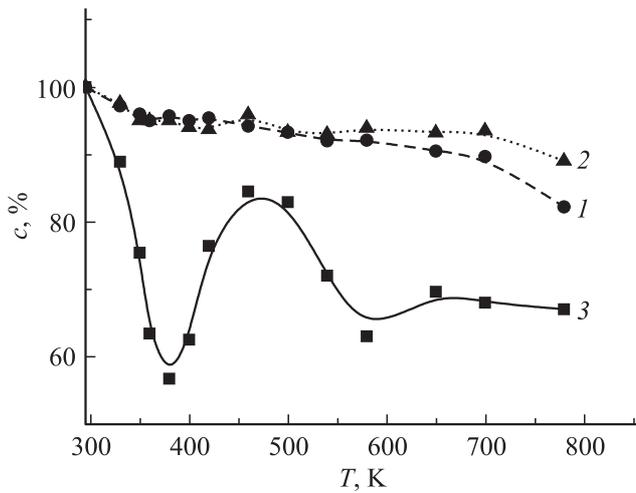


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации α -фазы в поверхностных слоях природного кварца толщиной 0.15 (1), 0.8 (2), 6 μm (3).

целью исследуем температурную зависимость отношения $A(T)/A(298)$, где $A(T)$ и $A(298)$ — интегральные интенсивности полос 693.2, 795.2 и 1065.2 cm^{-1} в спектре $\varepsilon''(\nu)$, измеренные при температурах T и 298 К соответственно. Найденная таким образом величина S представляет собой концентрацию α -фазы при данной температуре в поверхностных слоях разной толщины (~ 0.15 , ~ 0.8 и 6 μm) в зависимости от того, какая полоса выбрана для расчета.

Из рис. 6 следует, что в слоях толщиной ~ 0.15 и $\sim 0.8 \mu\text{m}$ при увеличении температуры концентрация α -фазы монотонно уменьшается на $\sim 10\%$. Более сложный вид имеет температурная зависимость концентрации α -фазы для слоя толщиной $\sim 6 \mu\text{m}$: на ней наблюдаются два минимума: при ~ 370 и 570 К. В них концентрация α -фазы уменьшается примерно на 50%. Одновременно растет интенсивность максимума 406.5 cm^{-1} в спектре отражения (рис. 3). Из этих данных следует, что фазовый α - β -переход в поверхностных слоях природного кварца размыт.

Этот результат позволяет заключить, что явление размытия фазового α - β -перехода существует в поверхностных слоях не только синтетического, но и природного кварца.

5. Природа размытия α - β -перехода в поверхностных слоях природного кварца

Обращает на себя внимание то, что величина изменения концентрации α -фазы в слоях толщиной 0.15 и 0.8 μm меньше, чем в слое толщиной 6 μm (рис. 6). Это показывает, что источник размытия лежит в слое, расположенном на глубине $\sim 6 \mu\text{m}$.

Механизм возникновения размытых фазовых переходов был развит в работах [8,9]. Согласно этим исследованиям, размытие вызвано образованием зародышей новой фазы с линейными размерами $\sim 1 \mu\text{m}$ из-за искажений кристаллической решетки около дефектов ее строения. Фазовый переход начинается в наиболее искаженных областях кристалла, а при повышении температуры распространяется на менее искаженные области.

Поверхностные слои кристаллов кварца независимо от того, выращены они из раствора или из расплава, содержат винтовые дислокации роста [10–12]. Они возникают на границах между растущими навстречу друг другу зернами кристаллов, так как расположение их кристаллографических плоскостей в пространстве, как правило, не совпадает. На границах соприкасающихся зерен образуется винтовая дислокация, „компенсирующая“ это несовпадение.

Известно, что дислокации „выходят“ на поверхность. Поскольку деформация поверхности требует меньших усилий, чем деформация объема, напряжения около дислокаций в поверхностном слое малы. Поэтому и изменения концентрации α -фазы в слоях 0.15 и 0.8 μm меньше, чем в слое, расположенном на расстоянии $\sim 6 \mu\text{m}$ от поверхности, где деформация решетки кристалла затруднена и вокруг дислокаций возникают значительные напряжения. Рассмотрим температурную зависимость концентрации α -фазы в этом слое более подробно. В первую очередь обращает на себя внимание, что температура, при которой наблюдается первый минимум на температурной зависимости концентрации α -фазы, равна ~ 370 К, т.е. близка к температуре кипения воды. Естественно связать появление этого минимума с испарением воды. Вода располагается на поверхности кварца, в ядрах винтовых дислокаций и в межзеренных границах [13–19]. При увеличении температуры она начинает испаряться. В результате объем межзеренных границ увеличивается, напряжения вокруг дислокаций роста возрастают. Под влиянием напряжений концентрация α -фазы уменьшается за счет ее трансформации в β -фазу. При температурах более 370 К часть воды выходит на поверхность и испаряется. В результате их объем и напряжения вокруг них уменьшаются [16], и концентрация α -фазы увеличивается.

Однако температура 370 К недостаточна для того, чтобы испарилась вся вода. Остается еще часть воды, молекулы которой образуют прочные водородные связи с группами SiOH. Они разрываются при температурах выше 570 К. Действительно, авторы [16] обнаружили, что в ИК-спектрах кварца при температуре ~ 620 К появляется полоса, приписанная валентным колебаниям OH в группах SiOH, не образующих водородные связи с молекулами воды. Вероятно, разрыву водородных связей способствуют колебания дислокаций поперек их оси, возникающие в области температур 570–620 К [20–24]. По мере приближения к температуре 570 К вода начинает испаряться. Это приводит к новому росту напряжений в межзеренных границах и уменьшению кон-

центрации α -фазы. Разрыв водородных связей молекул воды с группами SiOH ведет к испарению новой порции воды. В результате напряжения в межзеренных границах уменьшаются и концентрация α -фазы увеличивается.

6. Внутренние напряжения в кристаллах природного кварца

Известно [25], что деформация $\varepsilon = \Delta V/V$ (V — объем, ΔV — его изменение) кристаллических ячеек вызывает смещение частоты ν их колебаний. Величина смещения $\Delta\nu$ связана с деформацией ε выражением

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -G \frac{\Delta V}{V} = G\varepsilon(T),$$

где G — параметр Грюнайзена. Значения G равны 0.68, 0.32 и 0.08 для полос 695.1, 796 и 1061.5 cm^{-1} , соответственно [2]. Используя это уравнение, по измеренному значению частоты можно определить величину деформации кристаллических ячеек α -кварца.

Из рассмотрения рис. 2 следует, что при повышении температуры частота максимума полос в спектре $\varepsilon''(\nu)$ уменьшается. Это значит, что рост температуры вызывает увеличение объема кристаллических ячеек α -кварца. Существуют две причины, вызывающие изменение объема. Первая — тепловое расширение. Вторая — увеличение концентрации β -фазы, объем и модуль упругости кристаллических ячеек которой больше, чем для α -фазы [21–23,26]. Поэтому такие ячейки „давят“ на соседние ячейки α -фазы и деформируют их.

Чтобы определить величину деформации кристаллической решетки α -фазы кварца при повышении температуры в поверхностных слоях толщиной ~ 0.15 , ~ 0.8 и $\sim 10 \mu\text{m}$, измеряли смещение частоты полос 1065.2, 795.2 и 693.2 cm^{-1} и использовали приведенное выше уравнение. Найденные таким образом зависимости деформации от температуры представлены на рис. 7. Там же приведена величина теплового расширения кристаллической решетки в объеме кристалла кварца [26] (линия 1). Видно, что деформация ε кристаллической решетки α -кварца в слоях толщиной ~ 0.15 и $\sim 0.8 \mu\text{m}$ превышает ее значение в объеме. Эти отличия вызваны появлением полей растягивающих напряжений σ в приповерхностных слоях α -фазы кварца. Рост таких напряжений вызван увеличением объема слоя макрокристалла, расположенного на расстоянии $\sim 6 \mu\text{m}$ от поверхности, из-за увеличения в нем концентрации β -фазы. Объем и модуль упругости β -фазы больше, чем α -фазы [21–23,26]. Поэтому рост концентрации β -фазы вызывает увеличение объема этого слоя и растяжение слоев толщиной 0.15 и 0.8 μm .

Чтобы оценить их величину, рассчитывали разницу $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_T$ между измеренной ε и тепловой деформацией ε_T и умножали ее на объемный модуль упругости B (значения B при соответствующих температурах взяты из работы [27]): $\sigma = B\Delta\varepsilon$. Температурные зависимости

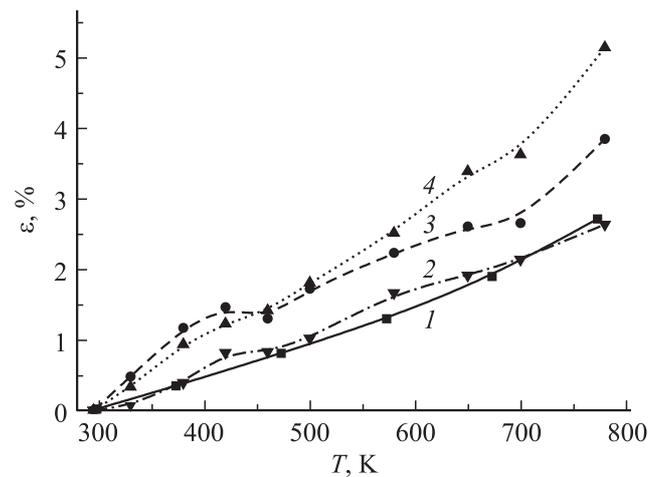


Рис. 7. Деформация кристаллической решетки α -фазы при увеличении температуры в объеме (1) и в поверхностных слоях толщиной 6 (2), 0.8 (3), 0.15 μm (4).

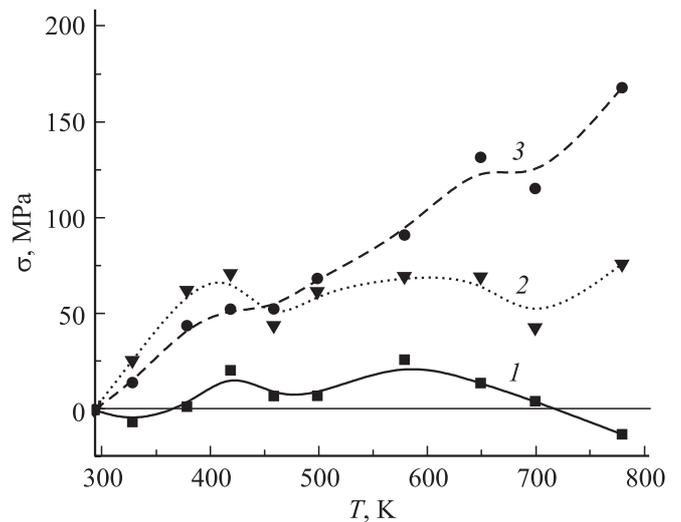


Рис. 8. Напряжения в поверхностных слоях природного кварца толщиной 6 (1), 0.8 (2), 0.15 μm (3).

напряжений в поверхностных слоях кристалла кварца приведены на рис. 8. Видно, что максимальная величина растягивающих напряжений в слое толщиной $\sim 0.15 \mu\text{m}$ составляет $\sim 170 \text{MPa}$, а в слое толщиной $\sim 0.8 \mu\text{m}$ — $\sim 70 \text{MPa}$.

Появление таких напряжений приводит к разрушению поверхностных слоев кварца. Уже при $\sim 500 \text{K}$ на поверхности образцов наблюдалось появление микротрещин, видимых в оптический микроскоп. Часто исследуемые образцы при $\sim 500 \text{K}$ разрушались в отсутствие приложенных к ним внешних напряжений. Так, из трех измерений только в одном случае удалось увеличить температуру до $\sim 780 \text{K}$. Поверхность этого образца уже при 700 K была усеяна микротрещинами. При темпе-

ратуре выше 780 К образец распадался на фрагменты размером в несколько микрометров.

7. Заключение

Установлено, что в слое, расположенном на расстоянии $\sim 6 \mu\text{m}$ от поверхности роста кристалла природного кварца, температурная зависимость концентрации α -фазы имеет два минимума: при температурах ~ 370 и ~ 570 К концентрация α -фазы уменьшается примерно на 50%. Изменение концентрации α -фазы объяснено выходом молекул воды из межзеренных границ. При увеличении температуры в поверхностном слое кварца толщиной до $1 \mu\text{m}$ формируются растягивающие напряжения, достигающие ~ 170 МПа. Под их влиянием образуются микротрещины, которые приводят к разрушению образца.

Список литературы

- [1] В.И. Веттегрень, Р.И. Мамалимов, Г.А. Соболев, С.М. Киреевкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская. ФТТ. **55**, 5, 981 (2013).
- [2] В.И. Веттегрень, Р.И. Мамалимов, Г.А. Соболев. ФТТ. **55**, 10, 1987 (2013).
- [3] A.V. Kuzmenko. Rev. Sci. Instrum. **76**, 083 108 (2005)
- [4] J. Etchepare, M. Merian, P. Kaplan. Y. Chem. Phys. **60**, 1873 (1974).
- [5] W.G. Spitzer, D.A. Kleinman. Phys. Rev. **121**, 1324 (1961).
- [6] Г.С. Ландсберг. Оптика. ФИЗМАТЛИТ, М. (2003). 848 с.
- [7] K. Iishi, H. Yamacuchi. Am. Mineral. **60**, 907 (1975).
- [8] Г.А. Малыгин. УФН. **171**, 187 (2001).
- [9] В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М. (1960). 235 с.
- [10] P.M. Dove, N. Han, J.J. De Yoreo. PNAS. **102**, 15 357 (2005).
- [11] H. Klapper. In: Springer handbook of crystal growth / Eds G. Dhanaraj, K. Burappa, V. Passard, M. Dudley. Springer, Berlin (2010). V. XXXVIII. Pt. A. P. 93.
- [12] P. Rudolph. In: Springer handbook of crystal growth / Eds G. Dhanaraj, K. Burappa, V. Passard, M. Dudley. Springer, Berlin (2010). V. XXXVIII. Pt. A. P. 159.
- [13] D.S. Sarma, M.R. Mohan, P.S.R. Prasad. Open Mineralogy J. **4**, 1 (2010).
- [14] R.J. Bakker, J.B. Jansen. Contrib. Mineral Petrol. **116**, 7 (1994).
- [15] S.M. Sterner, R.J. Bodnar. Geochim. Cosmochim. **48**, 2659 (1984).
- [16] H. Yamagishi, S. Nakashima, Y. Ito. Phys. Chem. Minerals **24**, 66 (1997).
- [17] M.I. Heggie. Nature. **355**, 337 (1992).
- [18] A. Ayensu. J. Materials Sci. **32**, 123 (1997).
- [19] A.K. Kronenberg, S.H. Kirby. J. Geophys. Res. **91**, B12, 12 723 (1986).
- [20] Y. Hiki. Phys. Soc. Jpn. **15**, 586 (1960).
- [21] Г.А. Соболев, А.В. Пономарев, А.Н. Никитин, А.М. Балагуров, Р.Н. Васин. Физика Земли. **10**, 5 (2004).
- [22] А.Н. Никитин, Р.Н. Васин, А.М. Балагуров, Г.А. Соболев, А.В. Пономарев. Письма в ЭЧАЯ. **3**, 1, 76 (2006).
- [23] А.Н. Никитин, Г.В. Маркова, А.М. Балагуров, Р.Н. Васин, О.В. Алексеева. Кристаллография **52**, 450 (2007).
- [24] H.E. Bommei, W.P. Mason, A.W. Warner. Phys. Rev. **102**, 64 (1956).
- [25] O. Madelung. Festkörpertheorie. Springer, Berlin. (1972). 416 p.
- [26] D.L. Lakshtanov, S.V. Sinogeikin, J.D. Bass. Phys. Chem. Minerals **34**, 11 (2007).
- [27] U. Raz, S. Girsperger, A.B. Thompson. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/cgi-bin/show.pl?type=bericht&nr=184>.