

Рис. 2. Участок фазовой  $T$ - $x$ -диаграммы системы  $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  при 9 ГПа.

указанном режиме растут прозрачные бесцветные, иногда светло-янтарные кристаллы призматического габитуса характерного размера  $600 \times 600 \times 1200 \text{ мкм}^3$ . Как правило, в каждом опыте одновременно с тремя-четырьмя такими кристаллами или их сростками (рис. 3) наблюдаются кристаллы большего или меньшего размеров, т.е. реализуется ситуация, неизбежная при спонтанной кристаллизации. Все кристаллы имеют одинаковый габитус, но различаются отношением ширины к длине, например,  $750 \times 750 \times 1000 \text{ мкм}^3$  и  $500 \times 500 \times 2400 \text{ мкм}^3$ . Параметры элементарной ячейки,  $a = 4,177 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,666 \pm 0,003 \text{ \AA}$ , практически идентичны табличным значениям [1, 2]. Полный структурный анализ, выполнен-

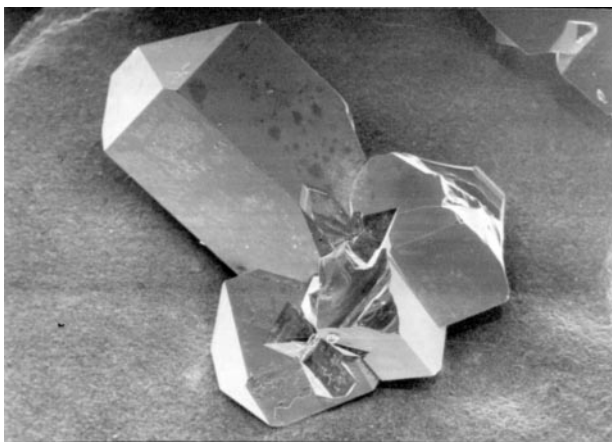


Рис. 3. Сросток кристаллов стишовита.

ный с использованием монокристалльного дифрактометра РЭД-4, воспроизвел в пределах погрешности значения структурных и тепловых параметров, фигурирующих в работе [2].

Индексы граней определены путем рентгеновской дифракции оптически ориентированных кристаллов в прецессионной камере Бургера. Как и следовало ожидать, габитус кристаллов формируют наиболее плотно заселенные грани (110) и (111) (рис. 4).

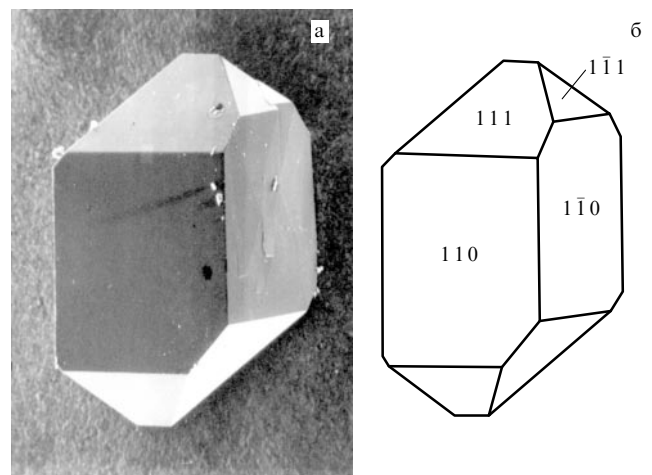


Рис. 4. Морфология кристалла стишовита: реальный кристалл (а), символы граней (б).

Некоторые указания на роль примесей в появлении янтарной окраски кристаллов получены в опытах с растворителем в виде 1 М раствора  $\text{NaOH}$  при тех же значениях остальных параметров выращивания. Обнаруженный в осадке оксалат натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) позволил предположить, что происхождение центров окраски каким-то образом связано с диффузией углерода из нагревателя в ампулу.

### Список литературы

1. Стишов С М, Попова С В *Геохимия* (10) 837 (1961)
2. Sinclair W, Ringwood A E *Nature* **272** 714 (1978)
3. Ramley A R, McMillan P F, Holloway J R *Science* **261** 1024 (1993)
4. Lityagina L M et al. *J. Cryst. Growth* **222** 627 (2001)
5. Дюжева Т И и др. *Кристаллография* **43** 554 (1998)
6. Pistorius C W et al. *J. Chem. Phys.* **38** 600 (1963)

PACS numbers: 61.43.Er, 81.30.Hd

## Твердофазная аморфизация стишовита при нагревании

С.В. Попова, В.В. Бражкин,  
Р.Н. Волошин, М. Гримсдич

То обстоятельство, что кремнезем является одним из основных породообразующих минералов Земли, определило особый интерес к интенсивному изучению ( $P$ ,  $T$ -условий его образования. Эти исследования призваны были ответить на вопросы, связанные с нахождением разных фаз (кварца, коэсита, стишовита) в природе и об интервалах глубин в мантии Земли, в которых эти фазы устойчивы.

Видимо, этим определяется то, что за 30 лет, прошедших с момента первой публикации об экспериментальном получении стишовита [1], было опубликовано гораздо больше работ по изучению условий синтеза при высоком давлении, чем по исследованию процесса перехода в равновесное состояние самого стишовита при комнатном давлении. Между тем, этот процесс не тривиален и происходит через образование промежуточной неравновесной фазы с разупорядоченной (стеклообразной) структурой.

Превращение стишовит–стекло представляет большой интерес для понимания процесса твердофазной аморфизации. В отличие от многих других веществ (тетраэдрические полупроводники,  $\text{SnI}_4$  и др. [2–4]) превращение стишовита происходит в условиях нагрева при атмосферном давлении и доступно для количественного измерения таких величин, как теплота перехода, энергия активации, структурные и спектральные исследования аморфной фазы.

В настоящем докладе приведены результаты калориметрических измерений параметров фазовых превращений в стишовите при атмосферном давлении, влияние давления на температуры переходов, структурные исследования (рентгеновские и рамановские спектры), а также высказаны некоторые предположения по поводу модели твердофазной аморфизации [5, 6].

Образцы стишовита были получены из аморфного кремнезема (примеси  $\text{H}_2\text{O} < 3\%$ , другие  $< 1\%$ ) в контейнерах из графита или металла (Ta, Pt) при давлении 9 ГПа в интервале температур 1050–1500 К.

Для определения температуры перехода ( $T_{tr}$ ), теплоты ( $Q$ ), энергии активации ( $\Delta G$ ) и показателя Аврамы ( $n$ ) образцы стишовита отжигали на дериватографе МОМ "С" с различными скоростями от 2 до 20  $\text{K мин}^{-1}$ . На кривой изохронного отжига стишовита присутствуют два экзотермических пика: первый соответствует образованию аморфной фазы, второй — кристаллизации кристобалита (рис. 1).

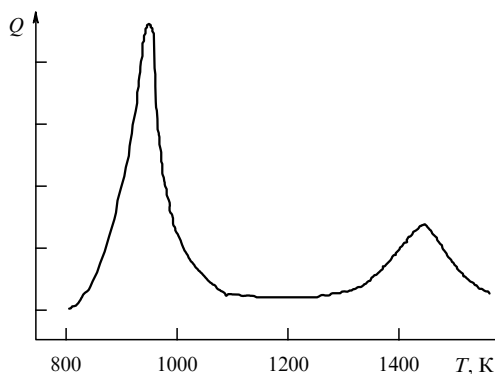


Рис. 1. Пики тепловыделения при нагревании стишовита. Изохронный отжиг со скоростью 20  $\text{K мин}^{-1}$ .

Значения параметров переходов при нагреве стишовита со скоростью 20  $\text{K мин}^{-1}$  приведены в таблице [5].

Влияние давления на температуру переходов определялось методом термобарического анализа [7]. Показано, что температура твердофазной аморфизации возрастает с давлением, а температура кристаллизации стекла падает, при этом уже при  $P > 0,5$  ГПа происходит кристаллизация  $\alpha$ -кварца. Пересечение границ этих пере-

Таблица

Переход	$\Delta T_{tr}$ , К	$Q$ , кДж моль $^{-1}$	$\Delta G$ , кДж моль $^{-1}$	$n$
СТИШОВИТ–СТЕКЛО	890–950	$41 \pm 3$	$220 \pm 30$	$\sim 1$
СТЕКЛО–КРИСТОБАЛИТ	1370–1470	$5 \pm 1,5$	$400 \pm 50$	$3 \pm 0,5$

ходов происходит вблизи линии равновесия кварц–коэзит. Таким образом, при давлениях, превосходящих давление перехода в фазу коэзита, происходит прямое превращение стишовит–коэзита, минуя аморфное состояние (рис. 2). Это свидетельствует о том, что твердофазная аморфизация происходит в ограниченном диапазоне давлений и температур в области устойчивости фаз кремнезема с четверной координацией кремния по отношению к кислороду.

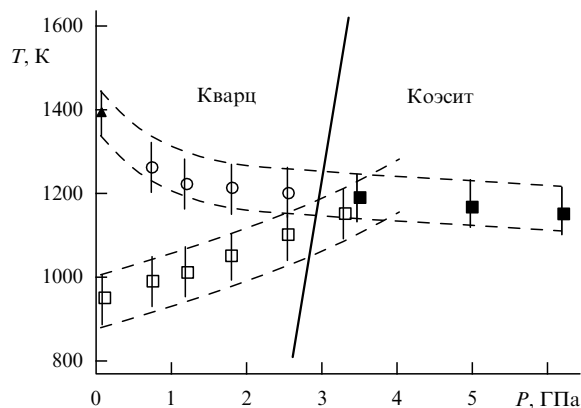


Рис. 2. Влияние давления на температуры переходов: стишовит–аморфная фаза [□], аморфная фаза–кристобалит [▲], аморфная фаза–кварц [○], стишовит–коэзит [■].

Рентгеновские спектры аморфной фазы, снятые на разных стадиях отжига, не отличаются от угловой зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для обычного кварцевого стекла (рис. 3). Однако в

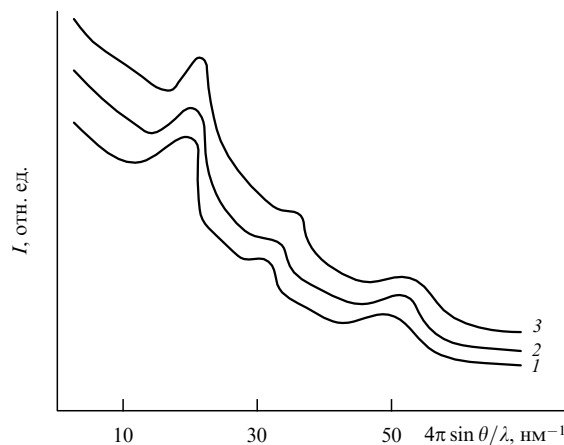


Рис. 3. Рентгеновские спектры аморфного кремнезема: обычное кварцевое стекло (1); стекло, полученное на разных стадиях отжига при твердофазной аморфизации стишовита (2, 3).

спектрах рамановского (комбинационного) рассеяния, снятых при разных температурах отжига стишовита, заметны определенные особенности. На рисунке 4 представлены результаты измерений рамановских спектров стишовита при разных температурах. Данные, полученные при комнатной температуре, совпадают с известными литературными данными [8, 9]. Соответствующие частоты слабо зависят от температуры, что характерно и для других соединений со структурой типа рутила [10, 11]. При нагревании в спектре отчетливо проявляется размытый максимум, свидетельствующий о появлении разупорядоченной фазы (рис. 4). Постепенно линии кристаллической фазы практически исчезают, и весь спектр состоит только из этого широкого пика. Максимум пика соответствует  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$  и сдвинут в область более высоких частот по сравнению с максимумом пика в рамановском спектре обычного кварцевого стекла ( $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ ). Подобной особенностью обладает, как известно, так называемое "уплотненное" кварцевое стекло, полученное при давлениях больше 10 ГПа [12, 13]. Нагрев разупорядоченных фаз — как стекла, полученного при аморфизации стишовита, так и "уплотненного" стекла, до температуры  $\sim 1200 \text{ К}$  приводит к понижению частоты максимума широкого пика в рамановском спектре и полному тождеству наблюдаемой картины со спектром рамановского рассеяния обычного кварцевого стекла [6].

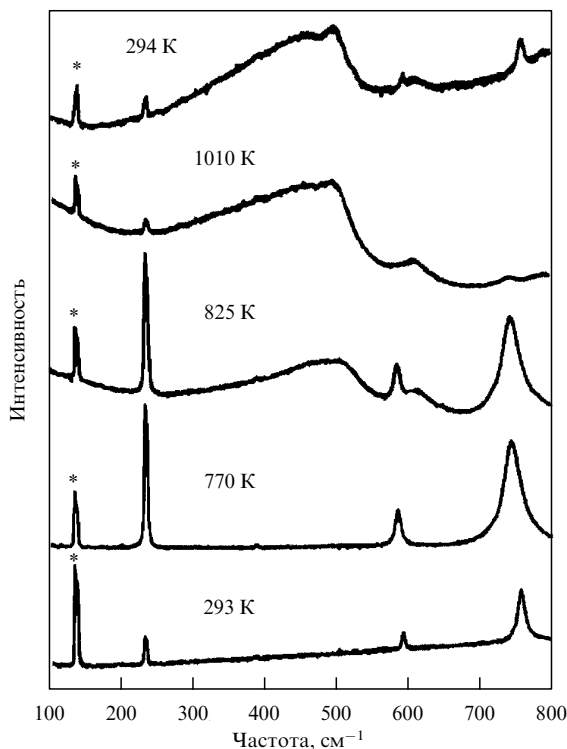


Рис. 4. Рамановские спектры при разных температурах отжига стишовита; пики кристаллической фазы стишовита  $\text{V}_{1g}$  ( $230 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{E}_g$  ( $590 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{A}_{1g}$  ( $754 \text{ см}^{-1}$ ); \* — плазменная линия; 294 К — после отжига.

Совокупность приведенных выше экспериментальных данных позволяет сформулировать модель твердофазной аморфизации, основанную на неустойчивости метастабильной фазы.

Потеря устойчивости решетки со структурой типа рутила приводит к тому, что значение энергии активации перехода кристалл–стекло  $\Delta G = 220 \text{ кДж моль}^{-1}$  оказывается значительно меньше энергии активации диффузионных процессов, равной  $400\text{--}500 \text{ кДж моль}^{-1}$  [14]. В итоге происходит массовое образование зародышей стабильной фазы с тетраэдрической координацией кремния по отношению к кислороду в таких ( $P$ ,  $T$ )-условиях, когда рост их невозможен, что подтверждается значением показателя Аврамы  $n \sim 1$ .

В отличие от известной модели "холодного" плавления, предложенная модель правильно предсказывает как знак теплового эффекта, так и структуру ближнего порядка аморфной фазы.

Работа выполнена при поддержке фонда Президента РФ (грант 00-15-96593).

### Список литературы

1. Стишов С М, Попова С В *Геохимия* (10) 837 (1961)
2. Richet P *Nature* **331** 56 (1988)
3. Blatter A, Koch N, Kambli U *J. Less. Common Met.* **145** 81 (1988)
4. Баркалов О И и др. *ФТТ* **30** 2724 (1988)
5. Brazhkin V V, Voloshin R N, Popova S V *J. Non-Cryst. Solids* **136** 241 (1991)
6. Grimsditch M et al. *Phys. Rev. B* **50** 12984 (1994)
7. Umnov A G et al. *J. Phys.: Condens. Mat.* **4** 1427 (1992)
8. Hemley R J et al. *Physica B* **139/140** 455 (1986)
9. Вигазина М Ф, Гусева Е В, Орлов П Ю *ФТТ* **31** 747 (1989)
10. Samara G A, Peercy P S *Phys. Rev. B* **7** 1131 (1973)
11. Peercy P S, Morosin B *Phys. Rev. B* **7** 2779 (1973)
12. Grimsditch M *Phys. Rev. B* **34** 4372 (1986)
13. Polian A, Grimsditch M *Phys. Rev. B* **41** 6086 (1990)
14. Ubbelohde A R *The Molten State of Matter* (Chichester: Wiley, 1978)

PACS numbers: 62.20.Dc, 81.30.Hd, **91.60**. – x

### Модули упругости и механические свойства монокристаллов стишовита

В.В. Бражкин, М. Гримсдич, И. Гуэдес, Н.А. Бенделиани, Т.И. Дюжева, Л.М. Литягина

В начале 60-х годов было осознано, что нижняя мантия Земли состоит преимущественно из силикатов, в которых кремний находится в шестерной координации по отношению к кислороду. Плотная фаза кремнезема — стишовит — явилась первым наиболее значительным и наиболее простым примером веществ, определяющих поведение земных недр [1]. В этой связи важность изучения свойств стишовита трудно переоценить. Однако до недавнего времени исследования характеристик стишовита сдерживались отсутствием крупных высококачественных монокристаллов плотного кремнезема. В частности, это касается изучения механических свойств и упругих модулей. Информация об упругих и механических свойствах плотного кремнезема может пролить свет на массоперенос и упругие характеристики нижней мантии.

Исследования упругих модулей стишовита ранее проводились, главным образом, на поликристаллических образцах. При этом как изучение сжимаемости методом рентгеновской дифракции под давлением, так и измерение объемного ( $B$ ) и сдвигового ( $G$ ) модулей из ультразвуковых данных приводили к большому раз-