

УДК 550.32

РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ α - β ПЕРЕХОД В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПРИРОДНОГО КВАРЦА

© 2014 г. Г.А. Соболев¹, В.И. Веттегрень², С.М. Кирееенкова¹, Ю.А. Морозов¹,
А.И. Смульская¹, Р.И. Мамалимов², В.Б. Кулик²

¹ *Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, г. Москва, Россия*

² *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия*

Методами инфракрасной и рамановской спектроскопии исследована температурная зависимость концентрации α -фазы в поверхностных слоях и объеме пластин кварца, выпиленных на расстоянии 2 мм от естественной поверхности роста друз месторождения Додо на Приполярном Урале. Обнаружено, что в объеме образцов температурная зависимость ведет себя 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 ~1 мкм концентрация α -фазы при повышении температуры до 780 К приблизительно монотонно уменьшается на ~10%. Температурная зависимость концентрации α -фазы в слое, расположенном на глубине ~6 мкм, имеет минимумы при ~370 и ~570 К, в которых концентрация α -фазы уменьшается почти наполовину.

Обнаруженные зависимости концентрации α -фазы от температуры объяснены искажениями кристаллической решетки около винтовых дислокаций в поверхностном слое кварца, где при его толщине до ~1 мкм с увеличением температуры появляются растягивающие напряжения, достигающие ~170 МПа при 780 К. Под влиянием напряжений образуются трещины, что приводит к разрушению образца. Появление растягивающих напряжений объясняется увеличением объема поверхностного слоя макрокристалла толщиной ~6 мкм из-за роста в нем концентрации β -фазы.

Ключевые слова: кварц, фазовый переход, внутренние напряжения.

Введение

В начале XXI в. получило развитие новое направление в физике горных пород, направленное на анализ их свойств на наноуровне [Богатилов, 2003; Чантурия и др., 2006]. В наших исследованиях особое внимание было обращено на изучение образцов горных пород, подвергавшихся воздействию высоких температур и давлений как в естественных условиях, так и в искусственно созданных [Кирееенкова, Соболев, 2005; Соболев и др., 2007, 2009, 2011, 2012; Кулик и др., 2011; Веттегрень и др., 2011, 2013; Веттегрень, Мамалимов, Соболев, 2013]. Для этой цели применялись рамановская и инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия) отражения как основные методы, позволяющие исследовать горную породу на наноуровне. Были изучены образцы песчаников, ксенолита, гранита, псевдотахилита. Размеры наночастиц кварца, анатаза, плагиоклаза, пирропа, омфацита, слюды и других минералов варьировали в диапазоне ~6–20 нм; были обнаружены искажения кристаллической решетки, превышающие 2%. Вызвавшие эти изменения эффективные растягивающие и сжимающие внутренние напряжения достигали ± 1 ГПа. При исследовании зеркала скольжения в песчанике были обнаружены существенные преобразования минералов в разрывной зоне [Соболев и др., 2012].

До последнего времени считалось, что фазовый α - β переход первого рода в кварце происходит только при температуре 846 К. Однако недавно [Веттегрень и др., 2013]

было установлено, что в нанокристаллах кварца размером ~ 20 нм в псевдотрахилите концентрация α -фазы начинает уменьшаться уже при ~ 330 К, становясь при ~ 650 К пренебрежимо малой. Затем явление размытия α - β перехода было прослежено для синтетического кварца [Веттегрень, Мамалимов, Соболев, 2013]. Оказалось, что в слое, расположенном на расстоянии ~ 10 мкм от поверхности, концентрация α -фазы начинает снижаться уже при ~ 350 К, а при увеличении температуры до 812 К падает примерно в 5 раз; одновременно растет концентрация β -фазы.

Возник важный для понимания процессов в глубинах Земли вопрос – существует ли размытый α - β переход в широко распространенном в земной коре природном кварце? В настоящей работе изложены первые результаты, посвященные этому вопросу.

Методика исследований

Кристаллы кварца были взяты из друз месторождения пьезокварца Додо на Приполярном Урале. На расстоянии ~ 2 мм от естественной поверхности роста кристаллов алмазной пилой выпиливались пластины размером примерно $50 \times 50 \times 2$ мм, которые помещались на торец стального цилиндра, нагреваемого нихромовой спиралью, намотанной на его боковую поверхность. Меняя силу тока, проходящего через спираль, варьировали температуру нагрева от 295 до 900 К; температура измерялась хромель-копелевой термопарой, прижатой к пластине. Цилиндр с образцом помещался в приставку для записи инфракрасных спектров (ИК спектров) отражения SRM-8000 так, чтобы инфракрасный луч падал на естественную поверхность роста кристалла. Приставку устанавливали в кюветное отделение Фурье-спектрометра IR-21 Prestige. Инфракрасный луч падал на естественную поверхность роста макрокристалла под углом 10° , отражался от него и направлялся на приемник излучения. Полученные спектры отражения пересчитывались в спектры затухания (мнимой части диэлектрической функции) $\varepsilon''(\nu)$, где ν – частота. С этой целью использовался метод, основанный на комбинации метода Крамерса–Кронига и дисперсионного анализа [Kuzmenko, 2005].

Для исследования строения объема пластин их помещали внутрь металлической трубки с намотанной на нее нихромовой спиралью, на которую подавалось переменное напряжение. Трубка с пластиной закрывалась с торцов теплоизолирующим материалом с отверстиями для лазерного луча и хромель-копелевой термопары и помещалась на предметный столик, установленный в кюветном отделении рамановского спектрометра Ramalog-5. Спектры возбуждались аргоновым лазером Ar⁺⁺ 16508 (Spectra Physics), линия 514.5 нм. Луч лазера падал в центр пластины, рассеивался и направлялся в монохроматор спектрометра. Так как кварц прозрачен для излучения с длиной волны 514.5 нм, используемый способ получения спектров позволял получить сведения о строении объема его макрокристалла.

Результаты изучения спектров кварца

Спектр отражения $R(\nu)$ и рассчитанный из него спектр затухания $\varepsilon''(\nu)$ инфракрасного излучения (ИК излучения) при комнатной температуре показаны на рис. 1. Нас будут интересовать изменения интенсивности и частоты максимумов полос 693.2, 795.2 и 1065.2 см^{-1} (при температуре 295 К) в зависимости от температуры. Названные полосы приписаны валентным колебаниям Si-O связей в кристаллической ячейке α -фазы кварца [Spitzer, Kleinman, 1961; Etchepare, Merian, Kaplan, 1974].

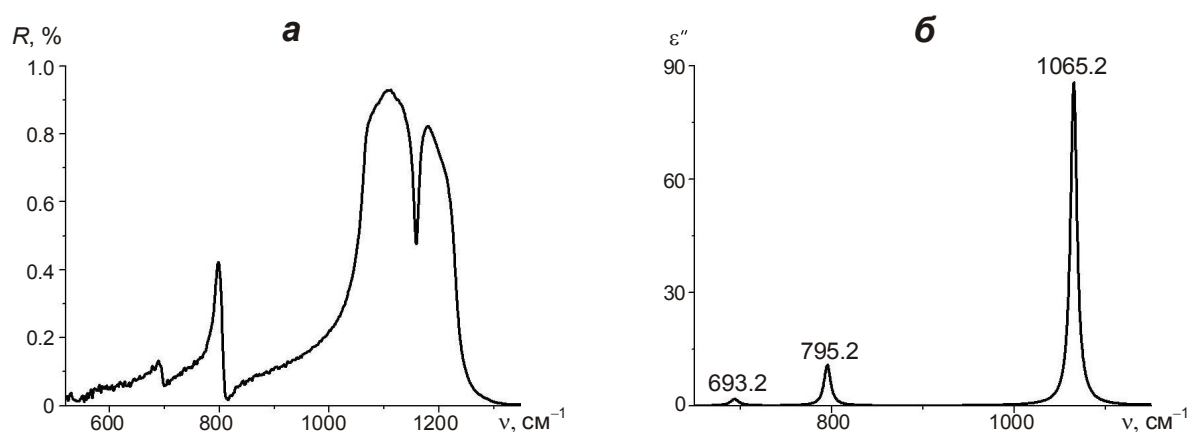


Рис. 1. Спектр отражения макрокристалла природного кварца $R(\nu)$ при перпендикулярном относительно оптической оси направлении вектора ИК излучения (а) и рассчитанный из него спектр затухания $\varepsilon''(\nu)$ (б)

Амплитуда электрического вектора света, падающего на поверхность поглощающего образца, от поверхности вглубь затухает экспоненциально. Эффективная толщина поверхностного слоя, информацию о строении которого несет спектр отражения, задана глубиной h . На этой глубине амплитуда электрического вектора света уменьшается в e раз (примерно в 2.7 раза), а интенсивность света – в e^2 раз (примерно в 8 раз)¹. Эффективная толщина вычислена по формуле [Ландсберг, 2003]: $h \approx \frac{1}{4\pi\nu k_e}$, где ν – частота света; k_e – показатель поглощения.

С ростом 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 см^{-1} увеличивается от ~ 0.1 до ~ 0.2 мкм, 795.2 см^{-1} – от ~ 0.6 до ~ 1 мкм, 693.2 см^{-1} – от ~ 3 до ~ 8 мкм. Таким образом, выбирая одну из перечисленных 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 мкм.

В области частот 402–410 см^{-1} в спектрах отражения ИК излучения проявляется максимум при $\nu \approx 406.5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3), приписанный деформационным колебаниям SiOSi кристаллической решетки β -фазы кварца [Spitzer, Kleinman, 1961; Etchepare, Merian, Kaplan, 1974]. К сожалению, из-за слабой выраженности максимума достоверно рассчитать его интенсивность в спектрах затухания $\varepsilon''(\nu)$ не удалось. Оказалось возможным грубо оценить величину показателя поглощения k_e и по нему рассчитать эффективную толщину h , которая в максимуме полосы 406.5 см^{-1} составляет ~ 5 мкм.

Кроме названных, нас будут интересовать полосы, приписанные колебаниям ОН групп в ИК спектрах воды и слюды, чья интенсивность в спектрах отражения чрезвычайно мала. Поэтому были получены спектры пропускания пластинок, по которым затем и рассчитывались спектры поглощения.

¹ Здесь e – основание натурального логарифма.

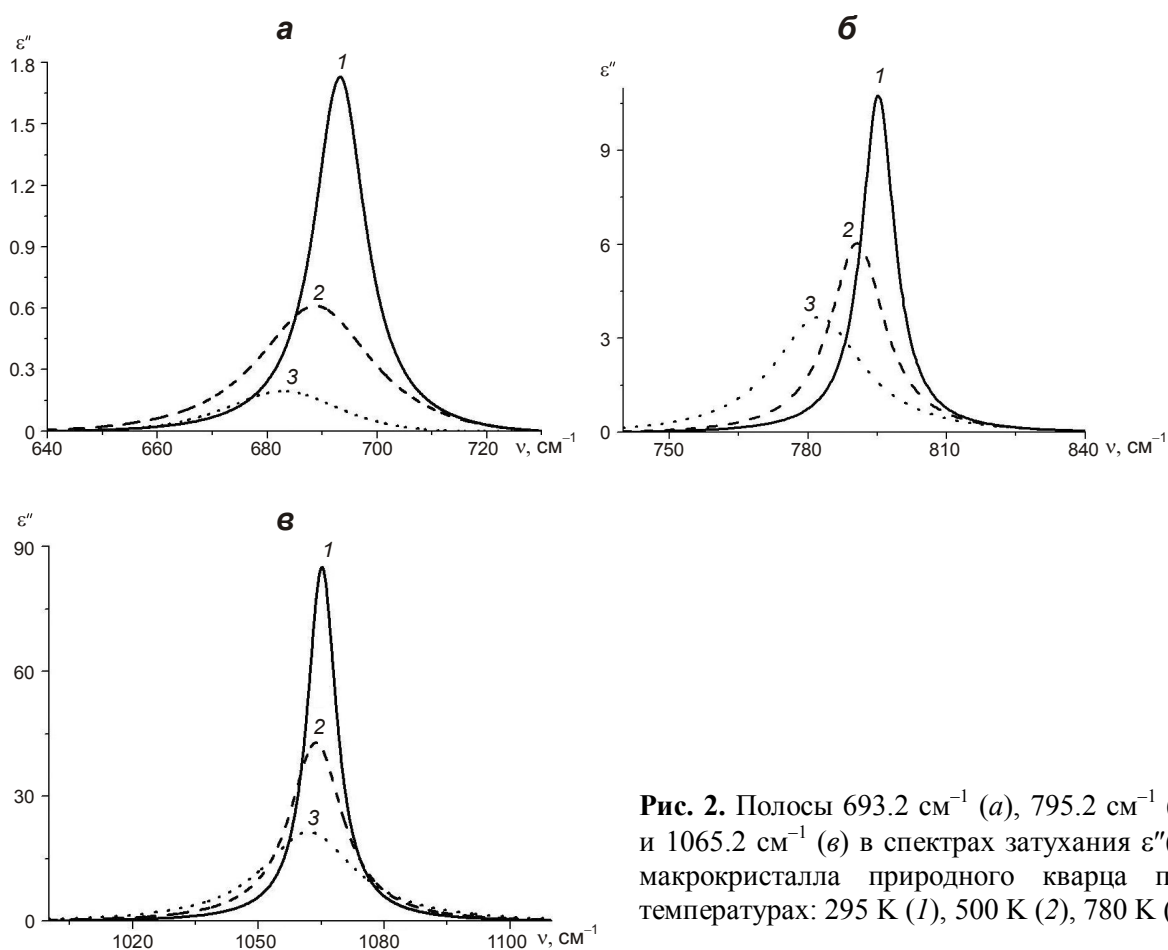


Рис. 2. Полосы 693.2 см^{-1} (а), 795.2 см^{-1} (б) и 1065.2 см^{-1} (в) в спектрах затухания $\varepsilon''(\nu)$ макрокристалла природного кварца при температурах: 295 К (1), 500 К (2), 780 К (3)

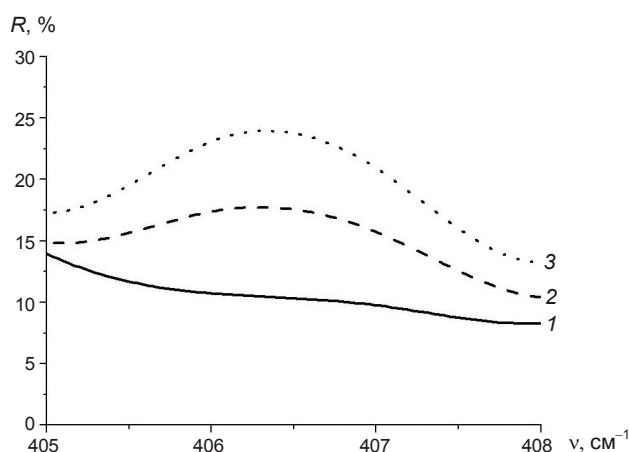


Рис. 3. Коэффициент отражения природного кварца в области частот $405\text{--}408 \text{ см}^{-1}$ при температурах: 295 К (1), 380 К (2), 433 К (3)

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

Для изучения фазового перехода в объеме пластин кварца была исследована температурная зависимость интенсивности полосы 207 см^{-1} в рамановском спектре кварца (рис. 4), которая приписана торсионным колебаниям кристаллической решетки α -фазы кварца [Etchepare, Merian, Kaplan, 1974; Iishi, Yamacuchi, 1975]. Было установлено, что при увеличении температуры интегральная интенсивность полосы уменьшается.

Для удобства анализа полученных данных значение интегральной интенсивности $I(T)$ при температуре T делили на интегральную интенсивность при температуре 298 К – $I(298)$. Величина отношения $I(T)/I(298)$ равна концентрации α -фазы при температуре T . Оказалось (рис. 5), что до ~ 800 К концентрация α -фазы практически неизменна, а при более высоких температурах уменьшается и стремится к нулю. Таким образом, в объеме исследуемого образца наблюдается классический α - β переход первого рода.

Как отмечалось в предыдущем разделе, интенсивность полос 693.2, 795.2 и 1065.2 см^{-1} в спектре затухания $\varepsilon''(\nu)$ уменьшается с ростом температуры. Для удобства анализа полученных результатов их интегральную интенсивность $A(T)$, измеренную при температуре T , также делили на интегральную интенсивность при 298 К – $A(298)$. Найденная таким образом величина $C = A(T)/A(298)$ представляет собой концентрацию α -фазы при данной температуре в поверхностных слоях разной толщины (~ 0.15 , ~ 0.8 , ~ 6 мкм) в зависимости от того, какая полоса выбрана для расчета.

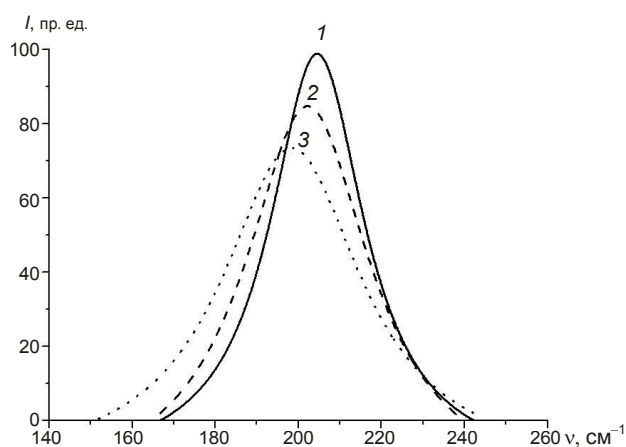


Рис. 4. Полоса 207 см^{-1} в рамановском спектре природного кварца при температурах 295 К (1), 500 К (2), 780 (3). На вертикальной оси интенсивность I в произвольных единицах (пр. ед.)

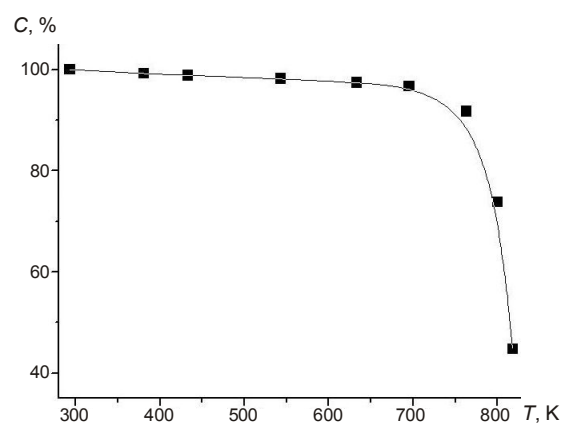


Рис. 5. Температурная зависимость концентрации α -фазы в объеме природного макрокристалла кварца

Ранее нами были проведены исследования температурных зависимостей концентрации α -фазы в поверхностных слоях синтетического кварца [Веттегрень, Мамалимов, Соболев, 2013]. На рис. 6 приведено сопоставление результатов, полученных при исследовании природного и синтетического кварца. Для природного кварца, как это следует из рис. 6, а, в слоях толщиной ~ 0.15 и ~ 0.8 мкм при увеличении температуры концентрация α -фазы монотонно уменьшается на $\sim 10\%$. Более сложный вид имеет температурная зависимость концентрации α -фазы для слоя толщиной ~ 6 мкм – наблюдаются два минимума, один при ~ 370 , второй при 570 К, в которых концентрация α -фазы уменьшается приблизительно на 50%. Одновременно растет интенсивность максимума 406.5 см^{-1} в спектре отражения (см. рис. 3). Из этого следует, что фазовый α - β переход в поверхностных слоях природного кварца размыт.

Для синтетического кварца (рис. 6, б) в слое толщиной ~ 0.15 мкм концентрация α -фазы при повышении температуры от комнатной до 800 К остается неизменной, а при более высокой температуре стремится к нулю, т.е. в этом слое происходит классический α - β переход. Однако в слое толщиной ~ 0.8 мкм концентрация α -фазы при нагреве до 500 К уменьшается на $\sim 20\%$, а при температуре > 800 К стремится к нулю. Еще значительнее изменения концентрации α -фазы в слое толщиной ~ 6 мкм: уже при нагреве до 500 К концентрация уменьшается почти в 2 раза, а при 812 К – более чем в 5 раз.

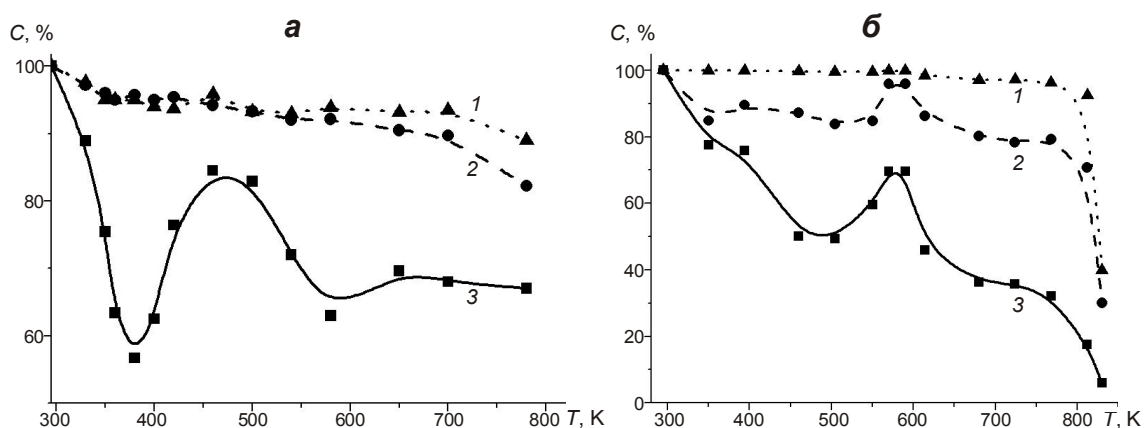


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации α -фазы в поверхностных слоях природного (а) и синтетического (б) кварца толщиной 0.15 мкм (1), 0.8 мкм (2), 6 мкм (3). Кружки, треугольники, квадраты – экспериментальные данные

Сопоставление температурных зависимостей концентрации α -фазы (рис. 6) позволяет сделать два вывода: 1) явление размытия фазового α - β перехода наблюдается в поверхностных слоях как природного, так и синтетического кварца; 2) температурные зависимости концентрации α -фазы в поверхностных слоях природного и синтетического кварца различны; причины отмеченного различия обсуждаются ниже.

Физическая причина размытия α - β перехода в поверхностных слоях кварца

Как можно видеть на рис. 6, концентрация α -фазы в слоях толщиной 0.15 и 0.8 мкм изменяется меньше, чем в слое толщиной 6 мкм. Это свидетельствует о том, что источник размытия лежит в слое, расположенном на глубине $> \sim 1$ мкм. Механизм возникновения размытых фазовых переходов был развит в [Кенциг, 1960]. Согласно этим исследованиям, размытие вызвано образованием зародышей новой фазы с линейными размерами ~ 1 мкм 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.

Известно [Dove, Han, De Yoreo, 2005; Lang, Miuscov, 1967], что поверхностные слои кристаллов кварца, независимо от того, выращены они из раствора или из расплава, содержат винтовые дислокации роста. Эти дислокации возникают на границах между растущими навстречу друг другу микрокристаллами, так как расположение их кристаллографических плоскостей в пространстве, как правило, не совпадает. На границах соприкасающихся микрокристаллов образуется винтовая дислокация роста, “компенсирующая” это несовпадение.

Для выяснения причин различия температурных зависимостей концентрации α -фазы в поверхностных слоях природного и синтетического кварца исследовалось строение их поверхностей. Вблизи дислокаций существует градиент напряжений – от поверхности вглубь кристалла. Чем ближе к поверхности, тем легче деформируется кристаллическая решетка; поэтому на поверхности вокруг выходящих на нее винтовых дислокаций образуются “бугорки” с винтообразными ступенями (рис. 7). Напряжения около дислокаций становятся пренебрежимо малыми. Поэтому при увеличении температуры до 750 К концентрация α -фазы в слое синтетического кварца толщиной 0.15 мкм практически не меняется, а в слое толщиной ~ 0.8 мкм изменяется на $\sim 20\%$. В то же время в слое толщиной ~ 6 мкм деформация решетки кристалла затруднена, и вокруг дислокаций возникают значительные напряжения, в связи с чем изменение концентрации α -фазы в указанном диапазоне температур более значительно.

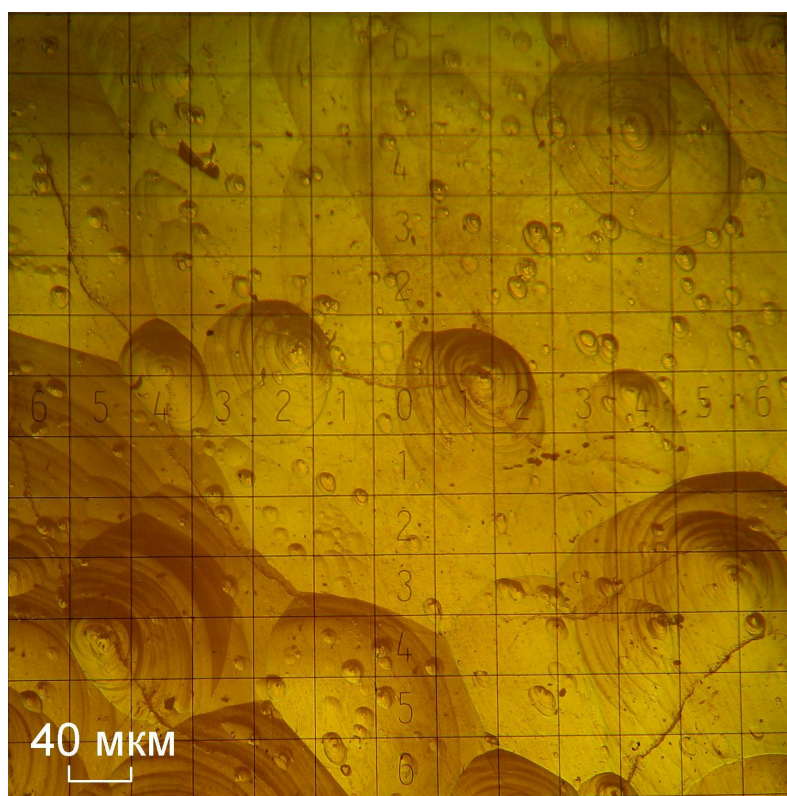


Рис. 7. Фотография поверхности синтетического кристалла кварца. “Бугорки” – выходы винтовых дислокации на поверхность кристалла

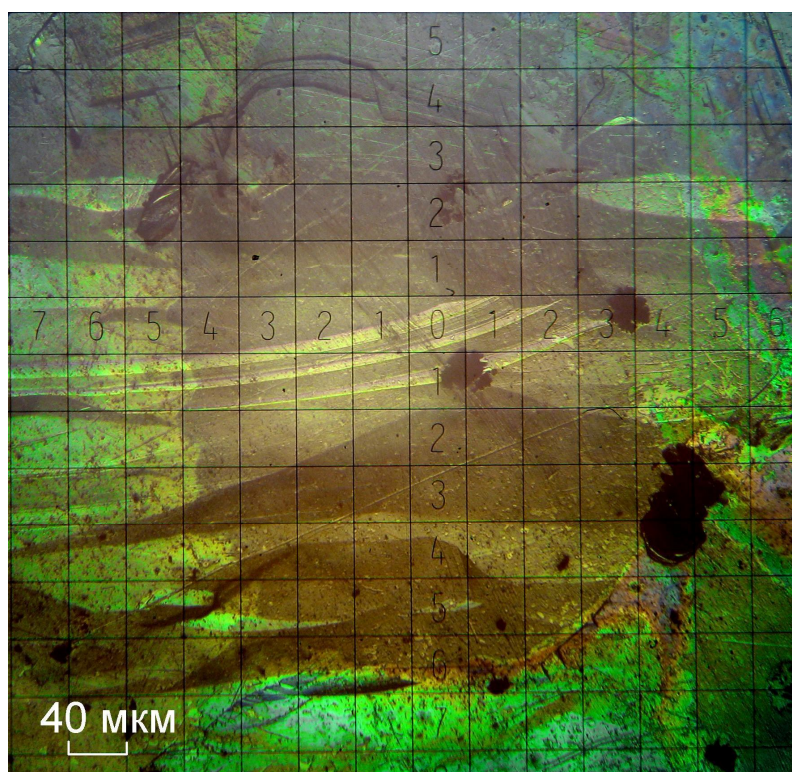


Рис. 8. Фотография поверхности природного кристалла кварца. Коричневым цветом изображены ямки травления, зеленым – слюды мусковита и иллита, черным – выходы инклюзий на поверхность

Рассмотрим фотографию поверхности природного кварца (рис. 8). На ней “бугорки” отсутствуют; вместо них наблюдаются достигающие глубины около 3 мкм впадины, имеющие на рисунке темно-коричневую окраску. Такие впадины, получившие название ямок травления, возникают при травлении водными растворами электролитов областей кристалла вблизи выходов дислокаций [Dove, Han, De Yoreo, 2005]. В этой связи важно, что в ИК спектре наблюдается полоса 2349 см^{-1} (рис. 9), приписанная колебаниям С-О в инклюзиях состава $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$ [Sarma, Mohan, Prasad, 2010].

Известно, что в воде NaCl диссоциирует на ионы Na^+ и Cl^- . При этом образуется электролит и, следовательно, появляются условия для травления кварца вблизи дислокаций. На вышеприведенном рис. 8 выходы инклюзий на поверхность окрашены в черный цвет.

Существенную роль в скорости травлении кварца играют слюды [Kamp, 2008], которые также можно видеть на рис. 8, где они окрашены в зеленый цвет. Такая окраска показывает, что толщина слюд близка к половине длины волны зеленой составляющей спектра видимого света, т.е. составляет $\sim 0.2\text{--}0.3$ мкм. Для выяснения, что это за слюды, рассмотрим фрагменты ИК спектра природного кварца (рис. 10, 11). На первом из них (рис. 10) приведена полоса с максимумом 474 см^{-1} , которая наблюдалась только в спектре природного кварца и приписана деформационным колебаниям SiOSi в кристаллической решетке мусковита [Savin, Reichenbach, 1978]. Во втором спектре (рис. 11) наблюдаются три узких интенсивных полосы с максимумами 3379 , 3431 и 3483 см^{-1} , которые приписаны валентным колебаниям О-Н связей в соединениях AlOH и LiOH , входящих в состав мусковита и иллита и связанных водородными связями с молекулами воды [Velde, 1978]. Это показывает, что наряду с мусковитом на поверхности существует и иллит. Важно, что обе слюды находятся в воде.

Кварц и слюды имеют разные электрохимические потенциалы, в связи с чем в электролите между ними возникает ток [Meyer et al., 2006; Kristiansen et al., 2011], что ведет к резкому возрастанию скорости растворения кварца. По-видимому, основная причина возникновения ямок травления связана с наличием солевого раствора в воде, окружающей кварц и слюды. Продуктом травления кварца является силикагель [Meyer et al., 2006], для обнаружения которого мы анализировали спектр $\epsilon''(\nu)$ поверхностного слоя природного кварца в области $1030\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (рис. 12). Наблюдаемая в этом спектре полоса с максимумом 1066 см^{-1} асимметрична со стороны высоких частот. Так как полосы в ИК спектрах обычно имеют симметричную дисперсионную форму [Ipatova, Maradudin, Wallis, 1967; Madelung, 1972], наблюдаемая асимметрия вызвана наложением на рассматриваемую полосу другой, менее интенсивной полосы. После разложения на составляющие были найдены частоты максимумов этих полос – 1065 и 1070 см^{-1} . Более интенсивная полоса с максимумом при 1065 см^{-1} соответствует валентным колебаниям SiOSi в кристаллической решетке α -кварца, а менее интенсивная – 1070 см^{-1} – приписана валентным SiOSi колебаниям в силикагеле [Almeida, Pantano, 1990]. Таким образом, на поверхности кварца после травления действительно образуется силикагель.

Обратимся вновь к рассмотрению ИК спектра в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 11). Кроме рассмотренных выше полос, в нем присутствуют широкие полосы 3199 и 3312 см^{-1} , которые приписаны валентным колебаниям молекул воды, соединенных между собой и с группами SiOH кварца водородными связями.

Представленные результаты позволяют предположить, что различие температурных зависимостей α -фазы в поверхностных слоях природного и синтетического кварца вызвано воздействием на поверхность природного кварца электролита – раствора NaCl в воде.

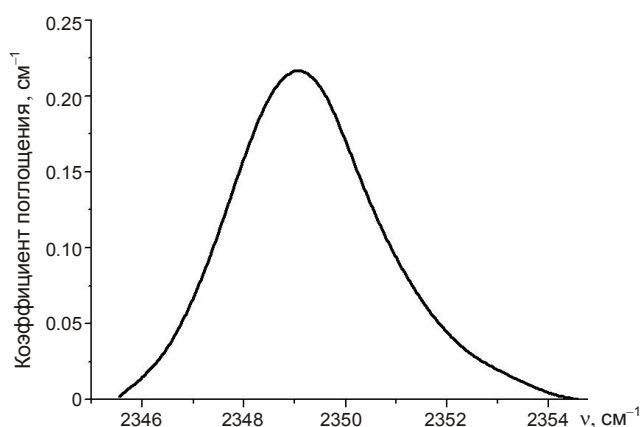


Рис. 9. Полоса 2349 см^{-1} в ИК спектре природного кристалла кварца

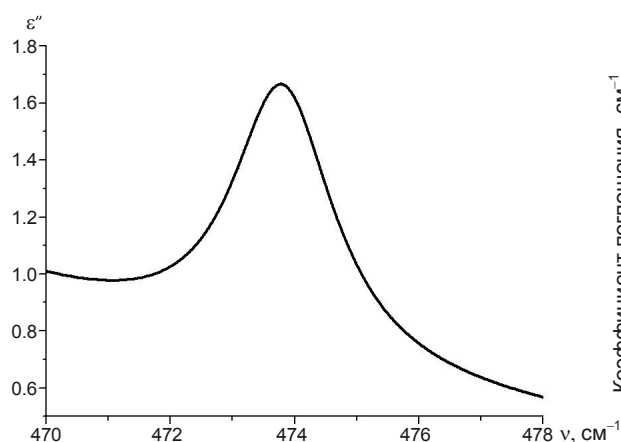


Рис. 10. Полоса 474 см^{-1} в ИК спектре природного кристалла кварца

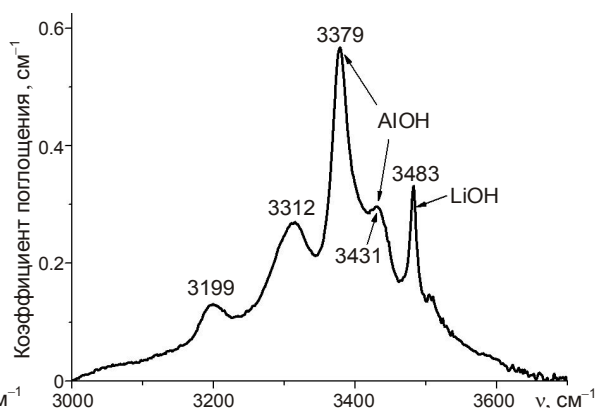


Рис. 11. ИК спектр поглощения природного кварца в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Стрелками показаны полосы, соответствующие колебаниям группировок AlOH и LiOH

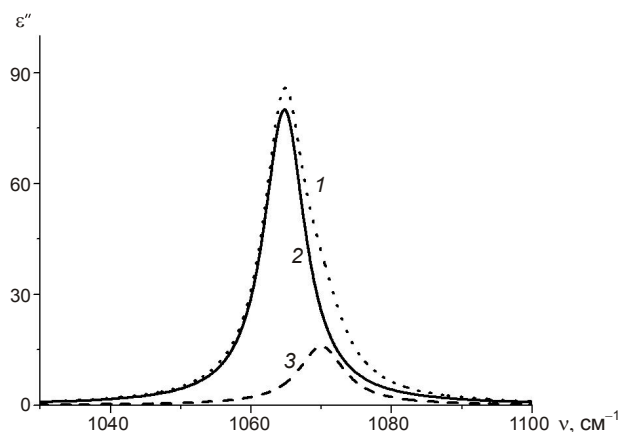


Рис. 12. ИК спектр природного кварца в области $1030\text{--}1100\text{ см}^{-1}$: 1 – суммарная полоса; 2 – полоса, приписанная колебаниям решетки кварца, 3 – полоса, приписанная колебаниям силикагеля

Основываясь на сделанном предположении, рассмотрим более подробно температурную зависимость концентрации α -фазы в природном кварце (см. рис. 6, а). Представляется неслучайным, что первый минимум на концентрационных зависимостях α -фазы наблюдается как раз около 373 К , т.е. вблизи температуры кипения свободной воды. Действительно, в работе [Yamagishi, Nakashima, Ito, 1997] было установлено, что вес порошка кварца с диаметром частиц от 0.1 до 0.4 мкм при увеличении температуры

до ~370 К уменьшается на ~15% из-за удаления с его поверхности части воды. Однако, таким образом не удастся удалить всю воду – остается еще часть воды, которая участвует в образовании прочных водородных связей с группировками SiOH на открытой поверхности кварца, на поверхностях ямок травления инклюзий состава $H_2O-NaCl-CO_2$ и полостей. Важно, что эти инклюзии и полости создают вокруг себя поля напряжения [Bakker, Jansen, 1994; Ayensu, 1997], которые складываются с напряжениями винтовых дислокаций и усиливают их. При увеличении температуры водородные связи между водой и группировками SiOH начинают разрываться, объем ямок травления инклюзий и полостей меняется, что приводит к росту напряжений и уменьшению концентрации α -фазы.

При температуре ~570 К из кварца выделяется новая порция воды [Yamagishi, Nakashima, Ito, 1997]. При этом напряжения вокруг ямок травления и открытых инклюзий и полостей уменьшаются, и концентрация α -фазы вновь увеличивается. Этому процессу, по-видимому, способствует возникновение колебаний дислокаций, что приводит к появлению максимума потерь звука, пропускаемого через кварц в килогерцовом диапазоне частот в области температур 570–620 К [Bommei, Mason, Warner, 1956; Соболев и др., 2004; Никитин и др., 2006, 2007]. Таким образом, появление двух минимумов на температурной зависимости α -фазы вызвано изменением локальных полей напряжений вблизи винтовых дислокаций роста в поверхностном слое кристалла кварца.

Внутренние напряжения в кристаллах природного кварца

Известно [Madelung, 1972], что деформация кристаллических ячеек $\varepsilon = \Delta V / V$ (V – объем, ΔV – его изменение) вызывает смещение частоты их колебаний ν . Величина смещения частоты колебания ячеек $\Delta \nu$ связана с их деформацией выражением

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = -G \frac{\Delta V}{V} = G \varepsilon(T), \quad (1)$$

где G – параметр Грюнайзена; для полос 695.1, 796 и 1061.5 cm^{-1} значения G соответственно равны 0.68, 0.32 и 0.08 [Веттегрень и др., 2013]. Используя выражение (1), по измеренному значению частоты можно определить величину деформации кристаллических ячеек α -кварца.

Из рассмотрения приведенного ранее рис. 2 следует, что при повышении температуры частота максимума полос в спектре $\varepsilon''(\nu)$ уменьшается. Это означает, что рост температуры ведёт к увеличению объема кристаллических ячеек α -кварца. Существуют три причины, вызывающие изменение объема: первая – тепловое расширение; вторая – изменение концентрации дислокаций роста в образце; третья – увеличение концентрации β -фазы, объем и модуль упругости кристаллических ячеек которой больше, чем α -фазы [Raz, Girsperger, Thompson, 2002, Соболев и др., 2004; Lakshtanov, Sinogeikin, Bass, 2007]. 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 ~6 мкм, измеряли смещение частоты полос 693.2, 795.2 и 1065.2 cm^{-1} при повышении температуры и использовали выражение (1). Найденные таким образом зависимости деформации от температуры приведены на рис. 13. Там же приведена кривая теплового расширения кристаллической решетки в объеме кристалла кварца (утолщенная линия без номера) [Raz, Girsperger, Thompson, 2002].

Видно, что деформация кристаллической решетки α -кварца в слое толщиной ~6 мкм близка к деформации за счет теплового расширения, а в слоях толщиной ~0.15 и ~0.8 мкм превышает ее.

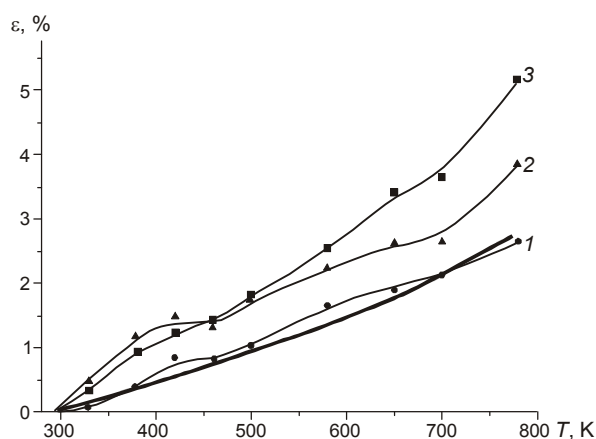


Рис. 13. Деформация кристаллической решетки α -фазы при увеличении температуры в поверхностных слоях толщиной 6 мкм (1), 0.8 мкм (2), 0.15 мкм (3) и в объеме (утолщенная линия без номера). Кружки, треугольники, квадраты — экспериментальные данные

Эти отступления вызваны появлением полей растягивающих напряжений σ , величина которых оценивалась как $\sigma = B\Delta\varepsilon$, где $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_T$ — разница между измеренной (ε) и тепловой (ε_T) деформациями; B — объемный модуль упругости (значения B при соответствующих температурах взяты из работы [Lakshitanov, Sinogeikin, Bass, 2007]). Полученные температурные зависимости напряжений приведены на рис. 14. Видно, что растягивающие напряжения появляются и начинают расти в слоях толщиной ~ 0.15 и ~ 0.8 мкм уже при ~ 330 К. Это вызвано увеличением объема слоя кристалла кварца, расположенного на расстоянии ~ 6 мкм от поверхности из-за увеличения в нем концентрации β -фазы. Объем и модуль упругости β -фазы больше, чем α -фазы [Lakshitanov, Sinogeikin, Bass, 2007], поэтому рост концентрации β -фазы вызывает увеличение объема этого слоя и растяжение расположенных над ним слоев толщиной 0.15 и 0.8 мкм.

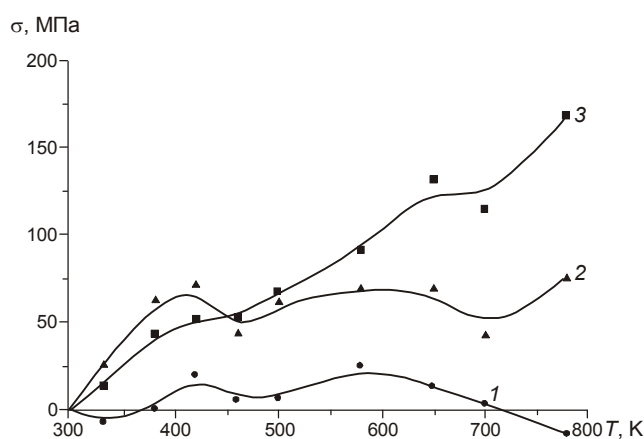


Рис. 14. Напряжения в поверхностных слоях природного кварца разной толщины. Условные обозначения те же, что на рис. 13

Максимальная величина растягивающих напряжений в слое толщиной ~ 0.15 мкм составляет ~ 170 МПа, а толщиной ~ 0.8 мкм — ~ 70 МПа. Появление таких напряжений приводит к разрушению поверхностных слоев кварца. Уже при температуре ~ 500 К на поверхности образцов наблюдались микротрещины, видимые в оптический микроскоп. Часто исследуемые образцы при температуре ~ 500 К разрушались без приложения к

ним внешних напряжений. Так, из трёх измерений только в одном случае удалось увеличить температуру до ~780 К. Поверхность этого образца уже при 700 К была усеяна микротрещинами; при температуре >780 К образец распадался на фрагменты размером в несколько мкм.

Выводы

Установлено, что в слое, расположенном на расстоянии около 6 мкм от поверхности роста кристалла природного кварца, температурная зависимость концентрации α -фазы имеет минимумы при ~370 и ~570 К, в которых концентрация α -фазы уменьшается на ~50%. Изменение концентрации α -фазы при температуре 370 К объяснено выходом молекул свободной воды из ямок травления дислокаций и инклюзий, а при 570 К – выходом новой партии воды, соединенной водородными связями с группировками SiOH на их поверхности.

При увеличении температуры в поверхностном слое кварца формируются достигающие ~170 МПа растягивающие напряжения, под влиянием которых образуются микротрещины, приводящие к разрушению образца. Появление растягивающих напряжений объяснено увеличением объема слоя кристалла, расположенного на расстоянии ~6 мкм от поверхности, из-за увеличения в нем концентрации β -фазы. Рост объема этого слоя, в свою очередь, вызывает растяжение расположенных над ним слоев толщиной 0.15 и 0.8 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 130500010).

Литература

- Богатилов О.А. Неорганические частицы в природе // Вестник РАН. 2003. Т. 73, № 5. С.426–428.
- Веттегрень В.И., Кулик В.Б. Наноструктуры в глубинном ксенолите до и после деформирования // Физика Земли. 2009. № 9. С.3–11.
- Веттегрень В.И., Кулик В.Б. Исследование влияния высокого давления и температуры на свойства нанокристаллов в горных породах методом рамановской спектроскопии // Физика Земли. 2011. № 6. С.3–12.
- Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Соболев Г.А. Размытый фазовый переход в поверхностном слое кварца при изменении температуры // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, вып. 10. С.1987–1992.
- Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Соболев Г.А., Кирееenkova С.М., Морозов Ю.А., Смольская А.И. ИК-спектроскопическое изучение нанокристаллов кварца, образовавшихся при интенсивном дроблении гетерогенного материала (гранита) // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, вып. 12. С.2371–2375.
- Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Соболев Г.А., Кирееenkova С.М., Морозов Ю.А., Смольская А.И. Фазовый переход в нанокристаллах кварца в псевдотахилите при изменении температуры // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, вып. 5. С.981–986.
- Кулик В.Б., Соболев Г.А., Веттегрень В.И., Кирееenkova С.М. Изучение нанокристаллов в горных породах, подверженных естественным и искусственным механическим и термическим воздействиям // Физика Земли. 2011. № 10. С.19–24.
- Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: ИЛ, 1960. 235 с.
- Кирееenkova С.М., Соболев Г.А. О возможности изучения природных процессов на наномасштабном уровне в физике Земли // Геофизические исследования. 2005. Вып. 1. С.108–115.
- Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Физматлит, 2003. 848 с.

- Никитин А.Н., Васин Р.Н., Балагуров А.М., Соболев Г.А., Пономарев А.В. Исследование тепловых и деформационных свойств кварцита в температурной области полиморфного α - β перехода методами электронной дифракции и акустической эмиссии // Письма в ЭЧАЯ. 2006. Т. 3, № 1. С.76–91.
- Никитин А.Н., Маркова Г.В., Балагуров А.М., Васин Р.Н., Алексеева О.В. Исследование структуры и свойств кварца в области α - β перехода методами электронной дифракции и акустической эмиссии // Кристаллография. 2007. Т. 52, № 3. С.450–457.
- Соболев Г.А., Пономарев А.В., Никитин А.Н., Балагуров А.М., Васин Р.Н. Исследование динамики полиморфного перехода в кварците методами нейтронной дифрактометрии и акустической эмиссии // Физика Земли. 2004. № 10. С.5–15.
- Соболев Г.А., Веттегрень В.И., Кирееenkova С.М., Кулик В.Б., Морозов Ю.А., Смутьская А.И., Пикулин В.А. Исследование нанокристаллов в горной породе методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Физика Земли. 2007. № 6. С.7–14.
- Соболев Г.А., Гениафт Ю.С., Кирееenkova С.М., Морозов Ю.А., Смутьская А.И., Веттегрень В.И., Кулик В.Б. Исследование влияния высокого давления и температуры на свойства нанокристаллов в горных породах методом рамановской спектроскопии // Физика Земли. 2011. № 6. С.3–12.
- Соболев Г.А., Кирееenkova С.М., Морозов Ю.А., Смутьская А.И., Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Мамалимов Р.И. Исследование нанокристаллов в зоне динамической подвижки // Физика Земли. 2012. № 9/10. С.17–25.
- Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессе вскрытия и разрушения материалов. М., 2006. 216 с.
- Ayensu A. Interaction between dislocations and precipitated water bubbles during high temperature creep of quartz // J. Materials Sci. 1997. V. 32. P.123–128.
- Almeida R.M., Pantano C.G. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P.4225–4232.
- Bakker R.J., Jansen J.B. A mechanism for preferential H₂O linkage from fluid inclusions in quartz, based on TEM observations // Contrib. Mineral Petrol. 1994. V. 116. P.7–20.
- Bomrei H.E., Mason W.P., Warner A.W. Dislocations, relaxations, and inelasticity of crystal quartz // Phys. Rev. 1956. V. 102, N 1. P.64–71.
- Dove P.M., Han N., De Yoreo J.J. Mechanisms of classical crystal growth theory explains quartz and silicate dissolution behavior // PNAS. 2005. V. 102, N 43. P.15357–15362.
- Etchepare J., Merian M., Kaplan P. Vibrational normal modes of SiO₂ α and β quartz // J. Chem. Phys. 1974. V. 60, N 5. P.1873–1876.
- Iishi K., Yamacuchi H. Study of the Force Field and the Vibrational Normal Modes in the α - β Quartz Phase Transition // American Mineralogist. 1975. V. 60. P.907–912.
- Ipatova I.P., Maradudin A.A., Wallis R.F. The temperature dependence of the width of the fundamental lattice-vibrations absorption peak in ionic crystal. II. Approximate numerical results // Phys. Rev. 1967. V. 155, N 3. P.882–895.
- Kamp P.C. Smectite-illite-muscovite transformations, quartz dissolution, and silica release in shales // Clays and Clay Minerals. 2008. V. 56. P.66–81.
- Kristiansen K., Valtiner M., Greene G.W., Boles J.R., Israelachvili J.N. Pressure solution – The importance of the electrochemical surface potentials // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P.6882–6892.
- Kuzmenko A.B. Kramers-Kronig constrained vibrational analysis of optical spectra // Rev. Sci. Instr. 2005. V. 76. 083108.
- Lakshatanov D.L., Sinogeikin S.V., Bass J.D. High-temperature phase transitions and elasticity of silica polymorphs // Phys. Chem. Minerals. 2007. V. 34. P.11–22.
- Lang A.R., Miuscov V.F. Dislocations and Fault Surfaces in Synthetic Quartz // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P.2477–2483.
- Madelung O. Festkorpertheorie. Berlin: Springer, 1972. 416 s.

- Meyer E.E., Greene G.W., Alcantar N.A., Israelachvili J.N., Boles J.R.* Experimental investigation of the dissolution of quartz by a muscovite mica surface: Implications for pressure solution // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. B08202.
- Sarma D.S., Mohan M.R., Prasad P.S.R.* Infrared Spectroscopic studies on the Mobility of Metamorphic Fluid in Quartz veins of Dharwar Craton // *Open Mineralogy J.* 2010. V. 4. P.1–8.
- Savin M., Reichenbach G.* Infrared spectra of muscovite as affected by chemical composition, heating and particle size // *Clay minerals.* 1978. V. 13. P.241–254.
- Spitzer W.G., Kleinman D.A.* Infrared lattice bands of quartz // *Phys. Rev.* 1961. V. 121, N 5. P.1324–1335.
- Raz U., Girsperger S., Thompson A.B.* Thermal expansion, compressibility and volumetric changes of quartz obtained by single crystal dilatometry to 700°C and 3.5 kilobars (0.35 GPa) // <http://e-collection.library.ethz.ch/view/eth:25671>. 2002.
- Velde B.* Infrared spectra of synthetic micas in the series muscovite-MgAl celadonite // *American Mineralogist.* 1978. V. 63. P.343–349.
- Yamagishi H., Nakashima S., Ito Y.* High temperature infrared spectra of hydrous microcrystalline quartz // *Phys. Chem. Minerals.* 1997. V. 24. P.66–74.

Сведения об авторах

СОБОЛЕВ Геннадий Александрович – доктор физико-математических наук, член-корр. РАН, заведующий лабораторией, Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН. 123995, ГСП-5, Москва, Д-242, ул. Большая Грузинская, д. 10, стр. 1. Тел.: 8(499)254-91-41. E-mail: sobolev@ifz.ru

ВЕТТЕГРЕНЬ Виктор Иванович – доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН. 191021, Санкт-Петербург, Политехническая улица, д. 26. Тел. (812)292-71-39. E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

КИРЕЕВКОВА Светлана Михайловна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН. 123995, ГСП-5, Москва, Д-242, ул. Большая Грузинская, д. 10, стр. 1. Тел.: 8(499)254-89-50. E-mail: ksm@ifz.ru

МОРОЗОВ Юрий Алексеевич – доктор геолого-минералогических наук, зам. академика-секретаря, Президиум РАН. 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 32а. E-mail: morozov@geodep.ras.ru

СМУЛЬСКАЯ Анна Игоревна – старший научный сотрудник, Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН. 123995, ГСП-5, Москва, Д-242, ул. Большая Грузинская, д. 10, стр. 1. E-mail: anna-smulskaya@mail.ru

МАМАЛИМОВ Рустам Исмагилович – кандидат технических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН. 191021, Санкт-Петербург, Политехническая улица, д. 26. Тел.: (812)292-71-39. E-mail: mamalimov@mail.ru

КУЛИК Виталий Борисович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН. 191021, Санкт-Петербург, Политехническая улица, д. 26. E-mail: vitaly.kulik@mail.ioffe.ru

DIFFUSE α - β TRANSITION IN SURFACE LAYER OF NATURAL QUARTZ

G.A. Sobolev¹, V.I. Vettegren², S.M. Kireenkova¹, Ju.A. Morozov¹, A.I. Smul'skaja¹,
R.I. Mamalimov², V.B. Kulik²

¹ *Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Ioffe Physical Technical Institute RAS, St. Petersburg, Russia*

Abstract. Temperature dependence of α -phase concentration was investigated by infrared and Raman spectroscopy in the surface layers and volume of plates cut from the quartz crystal being the part of drusen deposits Dodo in the Polar Urals. It was found that in the volume the temperature dependence behaves as expected for the first-order phase transition, namely, before 800 K, it remains constant and at higher temperatures, tends to zero. In the surface layers ~ 0.15 and ~ 1 μm thick, the α -phase concentration decreases monotonically by $\sim 10\%$ with the increase in temperature up to 780 K. In the layer at a depth of ~ 6 μm , temperature dependence of α -phase concentration has two minima at ~ 370 and ~ 570 K, where the concentration is reduced by approximately half. The observed relation between α -phase concentration and increase in temperature was explained by crystal lattice distortion near spiral dislocations in the surface layers of quartz. Tensile stresses appear in the surface layer about 1 μm thick and reach 170 MPa at 780 K. The cracks are formed under the influence of the stresses which cause fracture of the sample. The initiation of tensile stress was explained by increase in the layer volume located at a distance of ~ 6 μm from the surface due to increase of β -phase concentration in it.

Keywords: quartz, phase transition, internal stresses.