



	<b>Experiment title:</b> In situ XAS and X-ray fluorescence of the Ge solubility and Ge atomic environment under hydrothermal crystal growth conditions of $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$	<b>Experiment number:</b> 17032
<b>Beamline:</b> BM30b	<b>Date of experiment:</b> from: 24.09.08 to: 30.09.08	<b>Date of report:</b> 03.10.08
<b>Shifts: 12</b>	<b>Local contact(s):</b> J-L. Hazemann	<i>Received at ESRF:</i>

**Names and affiliations of applicants** (\* indicates experimentalists):

PhD student RANIERI Vincent, Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex

Dr CAMBON Olivier, Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5

Dr. HAINES Julien, Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5

Dr LE PARC Rozenn, Laboratoire Colloides Verres et Nanomatériaux, CNRS UMR 5587, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5

Dr. LEVELUT Claire, Laboratoire Colloides Verres et Nanomatériaux, CNRS UMR 5587, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 /

**Report:**

La croissance de cristaux par le procédé hydrothermal met en jeu différents phénomènes, la dissolution du matériau utilisé comme corps mère, le transport des espèces solvatées et la recristallisation de celle-ci sur un germe. Dans le cas d'un matériau mixte tel que  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ , la composition du cristal final est directement reliée au transport des espèces en solution. Le but de l'expérience est de déterminer la concentration et la spéciation du germanium en solution en fonction de la température et de la pression dans l'eau et dans NaOH dilué à 0,5M. NaOH est un minéralisateur employé au niveau industriel pour augmenter la vitesse de dissolution et la solubilité du corps mère dans le cas de la croissance de cristaux de quartz. Les mesures ont été effectués *in situ* dans un autoclave HT-HP (Institut Néel, équipe de J-L.Hazemann) installée sur la ligne Fame BM30b FAME opérant à la fois en transmission et en fluorescence grâce à des fenêtres en béryllium. L'échantillon et la solution sont placés dans une cellule en carbone vitreux fermée par deux pistons en saphir. Une pression de gaz Hélium homogène dans toute l'enceinte est assurée par un surpresseur. Les acquisitions de spectres XANES et EXAFS ont été enregistrés au seuil K du Ge (11,1 KeV) en fonction de la température à pression constante de 1500 bars.

## Premiers résultats:

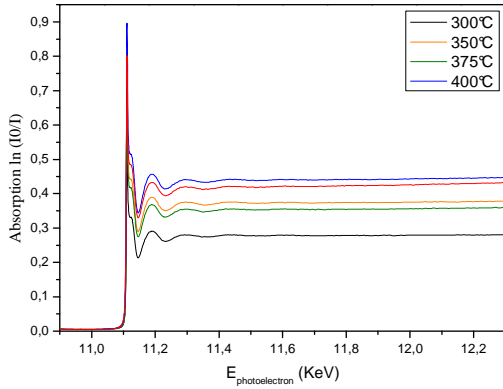


Figure 1: Exemple de spectres

L'étude de la dissolution de la cristobalite mixte  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  en milieu hydrothermal a pu être initiée. Les étapes préliminaires de calibration (3 shifts) des solutions utilisées pour la dissolution,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  0,5M et He (présent dans l'enceinte, il participe à l'absorption de manière significative), nous ont permis de mettre en évidence des problèmes de corrosion des pistons en saphir utilisés dans la cellule en présence de  $\text{NaOH}$ , même dilué. Ceci se traduit par un changement de densité (figure 2) de la solution suite à son enrichissement en aluminium. L'étude de la solubilité du germanium se retrouve faussée dans ces conditions. L'eau a donc été retenue pour notre première expérience de dissolution. Les valeurs de densités mesurées en fonction de la température et

celles trouvées dans la littérature concordent parfaitement (figure 2). La courbe de solubilité obtenue lors de cette première expérience correspond à un comportement attendu pour notre matériau, les concentrations de Ge présentes en solution sont en accord avec les résultats obtenus par Pokrovski et al.[1] dans le cas du  $\text{GeO}_2$  pur. La température finale visée de  $500^\circ\text{C}$  n'a pu être atteinte en raison d'un problème au niveau du régulateur de température

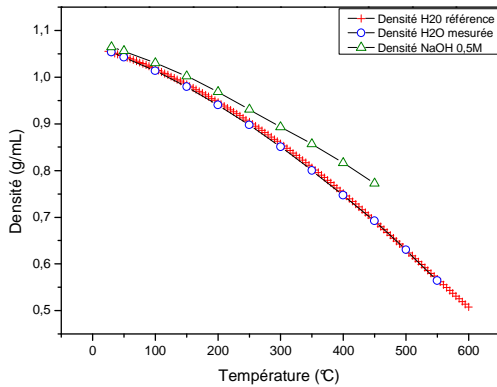


Figure 2: densité des solutions

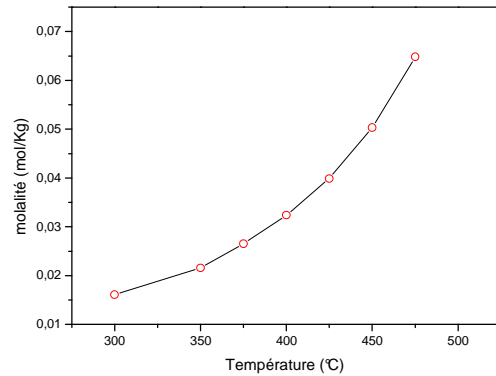


Figure 3: Solubilité de Ge en fonction de la température

Après une métallisation à l'or des pistons en saphir pour les rendre inertes et le remplacement de la cellule carbone qui s'est brisée, la dissolution dans  $\text{NaOH}$  0,5M a pu être étudiée. Comme on peut le voir en comparant les figures 4a et 4b, le comportement est très différent de celui observé avec l'eau. Après être passée par une concentration maximale, la quantité de Ge en solution diminue non seulement dans le temps mais également en augmentant la température. Le processus de dissolution est bloqué par la formation et la précipitation de germanate de sodium en solution. Ce résultat est très important car il démontre que le solvant habituellement utilisé pour la croissance cristalline du quartz n'est pas transposable dans le cas d'un composé mixte contenant du germanium. Il est possible que dans des conditions opératoires différentes notamment pour des densités de solution plus faibles (0,4 à 0,3) le processus de dissolution soit différent car les échanges entre le solvant et le solide seront favorisés, mais là encore, les problèmes de régulations nous ont limité à une température  $475^\circ\text{C}$  et le manque de temps ne nous a pas permis d'explorer un autre domaine de pression.

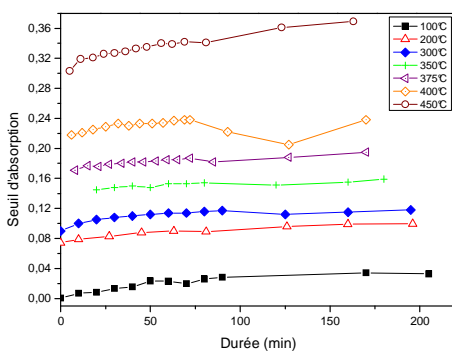


Figure 4a: Seuil d'absorption dans  $\text{H}_2\text{O}$

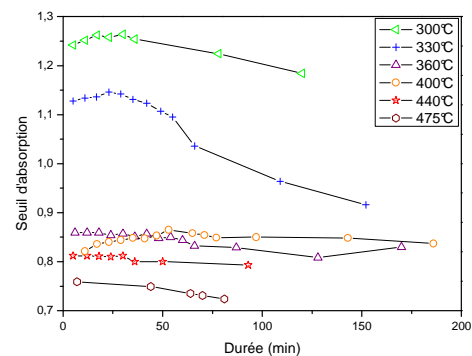


Figure 4a: Seuil d'absorption dans  $\text{NaOH}$  0,5M

L'analyse des données doit se poursuivre afin de déterminer la spéciation du germanium et comprendre les phénomènes de transport au sein de la solution, cependant, la mesure de la densité de la soude en fonction de la température n'ayant pu être faite en raison des problèmes évoqués précédemment, nous ne pouvons pour l'instant aller plus loin dans l'interprétation des résultats de la solubilité dans NaOH 0,5M.

Les problèmes techniques (régulation de température, corrosion des pistons) ne permettent pas en l'état actuel d'exploiter complètement les résultats (l'étalonnage avec NaOH 0,5M doit être repris). Par ailleurs, ces premières expériences nous incitent vivement à explorer des conditions où le solvant est dans un état supercritique. Ces nouvelles conditions vont certainement modifier le processus de dissolution. Une nouvelle proposition d'expérience a donc été demandé dans cette optique.