



Experiment title: In situ XAS and X-ray fluorescence of the Ge solubility and Ge atomic environment under hydrothermal crystal growth conditions of $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$

Experiment number:
30-02-949

Beamline: BM30b	Date of experiment: from: 17.06.09 to: 23.06.09	Date of report: 22.02.10
Shifts: 18	Local contact(s): 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:

Introduction:

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'une solution solide telle que $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, la composition du cristal final est directement reliée au transport des espèces en solution. Dans une expérience précédente nous avons mis en évidence que le solvant NaOH, traditionnellement utilisé pour la croissance de cristaux de quartz, était inadapté dans le cas de cristaux contenant du germanium. Le but de cette nouvelle expérience est d'étudier l'évolution de la concentration et de la spéciation du germanium en solution (dans H_2O) en fonction de la teneur en germanium et du polymorphisme du matériau dissout, de la température et de la pression. 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 fermée par deux pistons en carbone vitreux. Une pression de gaz Hélium homogène dans toute l'enceinte est assurée par un surpresseur.

Les acquisitions de spectres XAS ont été enregistrés au seuil K du Ge (11,1 KeV) en fonction de la température et de la pression.

Résultats expérimentaux:

Différents matériaux $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de fraction atomique en Ge comprise entre 0,2 et 0,5 ont été dissout en conditions hydrothermales afin de suivre l'évolution de la concentration en germanium en fonction de la température, de la pression et du temps.

La cinétique de dissolution et l'évolution de la concentration en germanium en solution est fortement influencée par la fraction atomique. Pour $x = 0,3$ la concentration de Ge en solution augmente de façon linéaire avec la température. Pour des fractions molaires plus élevées, la concentration en Ge passe par un maximum et décroît par la suite (Figure 1a).

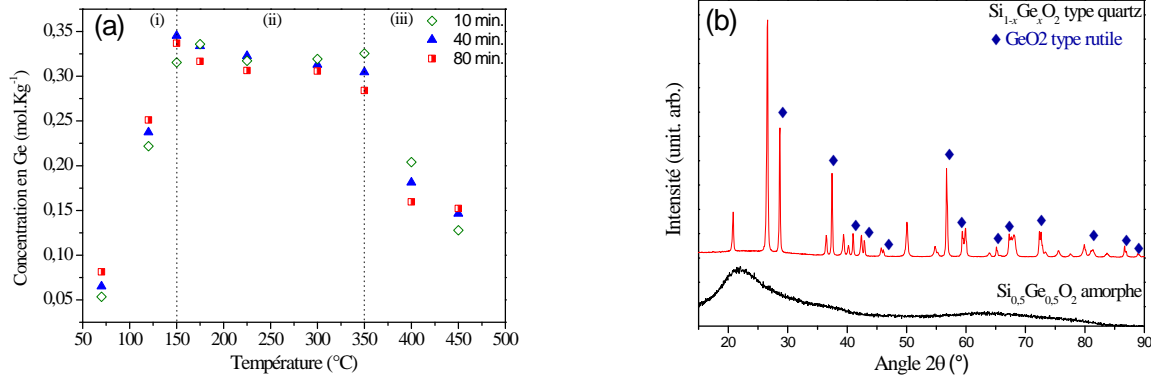
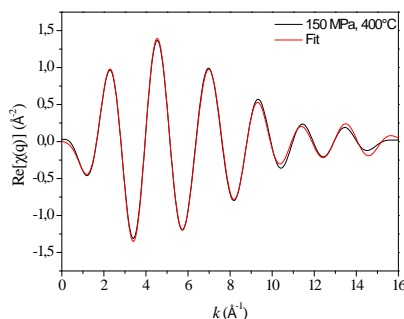


Figure 1a. Evolution de la concentration de Ge en solution en fonction de la température lors de la dissolution d'un verre $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_2$. 1b. Diffractogrammes du matériau avant (courbe noire) et après expérience (courbe rouge).

Ceci s'explique par le fait que le matériau initialement placé dans l'autoclave est une phase métastable (amorphe) qui se transforme progressivement vers les phases stables de type quartz- et GeO_2 de type rutile en conditions hydrothermales (Figure 1b). Lors de la transformation de phase, un équilibre entre le Ge qui se dissout et le Ge qui recristallise s'établit. Une fois la transition de phase terminée, la solution se retrouve sursaturée vis-à-vis des phases stable et le germanium en solution recristallise sous forme GeO_2 de type rutile. La cinétique de transition de phase augmente avec la teneur en germanium du matériau de départ. Dans le cadre de nos expériences de cristallogénèses, ce résultat nous montre qu'il est important d'ajuster les programmes de montée de température afin de contrôler au mieux la saturation de la solution et éviter de grosses variations de la concentration de Ge en solution.

Outre la cinétique de dissolution, les mesures XAS ont permis de déterminer la spéciation du germanium en solution (Figure 2).



Les résultats montrent que, dans le domaine thermodynamique exploré et quelques soient la composition et la structure du matériau employé pour l'expérience de dissolution, le germanium reste en coordinence 4 au sein d'un tétraèdre formé par 4 atomes d'oxygène. Les tétraèdres GeO_4 étant très rigides, leur géométrie est peu sensible aux variations de température et de pression dans nos conditions opératoires.

Figure 2. Exemple d'ajustement des oscillations EXAFS

Conclusion: Les différentes expériences de dissolution de solutions solides $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ont permis de mettre en évidence plusieurs résultats très intéressants pour la mise au point du procédé de cristallo-génèse et pour la compréhension des phénomènes mis en jeu. Ainsi, nous avons pu faire ressortir l'importance de la structure et de la composition du matériau dissout sur l'évolution de la concentration de Ge en solution et la nécessité d'adapter les expériences de cristallo-génèse en fonction du matériau utilisé. Nous avons également constaté que le Ge en solution est sous forme de tétraèdres GeO_4 très rigides et qu'il recristallise en GeO_2 de type rutile lorsque sa concentration en solution est élevée.