

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А.П.ВИНОГРАДОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИГХ СО РАН)

УДК 535.343.2
рег. № НИОКТР АААА-А17-117101170035-3

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГХ СО РАН

д.г.-м.н.



ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Кристаллические и аморфные функциональные материалы с прогнозируемыми свойствами
№ 0350-2019-0002
(промежуточный)

Приоритетное направление IX.125. Фундаментальные проблемы развития литогенетических,
магматических, метаморфических и минералообразующих систем

Программа IX.125.3. Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов

Руководитель проекта
д.ф.-м.н. профессор

 А.И. Непомнящих

Иркутск 2020

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ


Научный руководитель
проекта, доктор физико-
математических наук,
профессор

Руководители блоков:

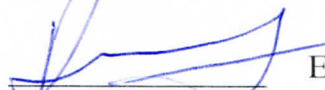
доктор физико-
математических наук

кандидат физико-
математических наук

кандидат геолого-
минералогических наук


подпись, дата
13.07.2020

А.И. Непомнящих (введение,
заключение, блок 4)


подпись, дата
13.07.2020

Е.А. Раджабов (блок 1)



А.С. Мысовский (блок 2)

подпись, дата
13.07.2020



А.М. Федоров (блок 3)

подпись, дата
13.07.2020

РЕФЕРАТ

Отчет включает 40 стр.; 28 рисунков; 8 таблиц; 2 приложения.

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ,
МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ, МЕЖЗЕРЕННЫЕ ГРАНИЦЫ,
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, КВАРЦ, КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, РОСТ КРИСТАЛЛОВ

В процессе выполнения работ в 2019 году получены следующие результаты:

Методами измерения оптических и термодеполяризационных спектров изучено изменение концентраций двухвалентных лантаноидов и диполей $\text{Ln}^{3+}\text{-F}^-$ в дважды легированных кристаллах щелочноземельных фторидов во время фото-перезарядки. Это позволило доказать схему процесса перезарядки, включающую как перенос электрона между лантаноидами так и перемещение зарядокompенсирующего фтора. Продолжено изучение влияния примесных катионов, внедренных в щелочноземельные фториды, на процессы радиационного дефектообразования, которые происходят в анионной подрешетке. Изучены процессы переноса энергии между редкоземельными ионами в молибдатах и боратах. На основе квантово-химических расчетов показано, что чем больше запрещенная зона кристалла, тем ниже относительно дна зоны проводимости располагаются уровни F-центров, следовательно тем более глубокими становятся электронные ловушки, что увеличивает время передачи энергии активатору и затягивает процесс свечения. На основе полученных экспериментальных и теоретических данных построены схемы расположения уровней двух- и трехвалентных редкоземельных ионов и F-центров в щелочноземельных галогенидах смешанного анионного состава. На основе выполненных исследований показано, что породы иркутской свиты в западной части Гарганской глыбы в целом полого погружаются в северо-западном направлении (азимут падения от 250 до 330^0 при углах наклона от 10 до 50^0) и осложнены крупными пологими флексурами северо-восточной вергентности и разломами. На основе изучения процессов кристаллизации кварцевых стекол показано, что стекла, полученные на основе кварцитов Восточного Саяна обладают существенно более высокой устойчивостью к кристаллизации, чем стекла из жильного кварца Кыштымского месторождения (Урал), что говорит об их определенном преимуществе при производстве радиопрозрачных обтекателей ракет и тиглей для выращивания кремния.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Валентность редкоземельных ионов в кристаллах галоидов	7
1.1 Перезарядка лантаноидов	7
1.2 Апконверсия инфракрасного возбуждения	8
1.3 Изменения валентности ионов RE^{3+}	9
1.4 Дигалоиды щелочно – земельные элементы (BaBrI, BaClI и SrBrI)	11
1.5 Радиационное дефектообразование	13
1.6 Система $Li_2O - V_2O_3$	15
2 Квантово-химические исследования твердотельных материалов	19
2.1 Электронная структура и оптические свойства дигалоидов щелочно-земельных элементов, легированных Eu	19
2.2 Механизмы диффузии автолокализованной дырки в кристаллах LaF_3	22
2.3 Механизмы переориентации диполя $Ce^{3+} : F^-$ в кристаллах MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$) 23	
3 Высоко-чистые кварциты Восточного Саяна	25
3.1 Геолого-геохимическая характеристика Урда-Гарганского блока	25
3.2 Структура чехла западной части Гарганской глыбы	27
4 Оптическое кварцевое стекло и мульткристаллический кремний для солнечной энергетики	30
4.1 Кварцевые концентраты	30
4.2 Кристаллизация кварцевого стекла	32
4.3 Мульткристаллический кремний	33
Заключение	36
Приложение А	37
Приложение Б	40

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяются следующие определения, сокращения и обозначения:

АЛЭ — автолокализованный экситон

F-центр — собственный дефект в ионных кристаллах, представляет собой анионную вакансию с захваченным электроном

Vk-центр — автолокализованная дырка в ионных кристаллах

LDA — приближение локальной плотности (local density approximation)

GGA — обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation)

BHLYP — гибридный функционал плотности, отличается от известного функционала

B3LYP вкладом обменной энергии Хартри-Фока, составляющим 50%. Включает также обменную поправку B88 (Becke) и корреляционный функционал LYP (Lee-Yang-Parr)

PBE — один из распространенных функционалов плотности в обобщенном градиентном приближении, назван по фамилиям авторов (Perdew-Burke-Erzenhov)

CASSCF — метод полного наложения конфигураций в пространстве активных орбиталей (complete active space self consistent field)

PBESol — функционал плотности в обобщенном градиентном приближении на основе функционала PBE, оптимизированный для расчета твердых тел

DFT — теория функционала плотности (density functional theory)

DFT+U — приближенный метод в расчетах по функционалу плотности, позволяющий скорректировать степень локализации электронных состояний для выбранных атомных оболочек

PBE+U — метод DFT+U применительно к функционалу PBE

K-сетка — набор векторов обратного пространства кристалла в пределах первой зоны Бриллюэна, используемый для моделирования заселенности состояний кристалла в расчетах по методам DFT в периодической модели

GW и GW0 — приближения в теории функционала плотности, используемые для расчета спектра возбужденных состояний системы

PZT — твердый раствор материалов PZ (PbZrO₃) и PT (PbTiO₃)

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость разработки методов получения твердотельных материалов с заданными оптическими, электрофизическими и физико-механическими свойствами определяется, прежде всего, требованиями современных направлений развития электроники, фотоники и других областей техники. Основное применение имеют кристаллические и аморфные материалы. Проект состоит из четырех блоков, связанных с исследованием процессов, приводящих к изменению валентности редкоземельных ионов в кристаллах галоидов, квантово-химическим исследованиям твердотельных материалов, процессами получения оптического кварцевого стекла и мульткристаллического кремния для солнечной энергетики и установлением генезиса высокочистых кварцитов для разработки критериев поисковых работ на данный тип сырья.

Основной целью проекта является исследование процессов, приводящих к изменению исходной валентности редкоземельных ионов в кристаллах галоидов, исследование фазового состояния, точечных и примесных дефектов, а также электронных возбуждений и оптических свойств твердого тела с помощью расчетно-теоретических методов квантовой химии и молекулярной динамики. Определение условий образования высокочистых кварцитов западного обрамления Гарганской глыбы Восточного Саяна и разработка процессов получения оптического кварцевого стекла и мульткристаллического кремния для солнечной энергетики на основе этого кварцевого сырья.

Для достижения поставленной цели в 2019 году решались следующие задачи:

- Изучить радиационные и фото-термические процессы с участием редкоземельных ионов в кристаллах щелочно-земельных фторидов и дигалоидов с помощью оптических методов и электронного парамагнитного резонанса.
- Теоретически исследовать дырочные центры окраски, автолокализованные экситоны и примесные редкоземельные ионы в кристаллах щелочно-земельных фторидов, редкоземельных фторидов и дигалоидов методами квантовой химии и молекулярной динамики.
- Провести геолого-геохимические, изотопно-геохимические и минералого-петрографические исследования кварцитовых толщ Урдагарганского участка.
- Изучить процессы кристаллизации кварцевого стекла. Исследовать взаимосвязь условий кристаллизации и структуры межзеренных границ в мульткристаллическом кремнии.

1 ВАЛЕНТНОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОИДОВ

Предполагаемый результат по заданию 2019 г. Спектроскопическими методами будут изучены радиационные и фото-термические процессы с участием редкоземельных ионов в кристаллах щелочно-земельных фторидов и дигалоидов.

1.1 Перезарядка лантаноидов

Процесс перезарядки гетерогенных лантаноидов в кристаллах SrF_2 и BaF_2 изучен параллельными измерениями спектров оптического поглощения и кривых термодеполяризации. Исследован перенос электрона между лантаноидами $\text{Yb}^{2+}\text{-Nd}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+}\text{-Yb}^{3+}$ в SrF_2 и между $\text{Yb}^{2+}\text{-Nd}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Yb}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ в BaF_2 (рисунок 1). Фотоперенос электрона между лантаноидами, зарегистрированный по изменению полос поглощения двухвалентных лантаноидов, сопровождается обратной миграцией зарядового компенсирующего интерстициального фтора, что было обнаружено по изменению соответствующих пиков термодеполяризации $\text{Ln}^{3+}\text{-F}^-$.

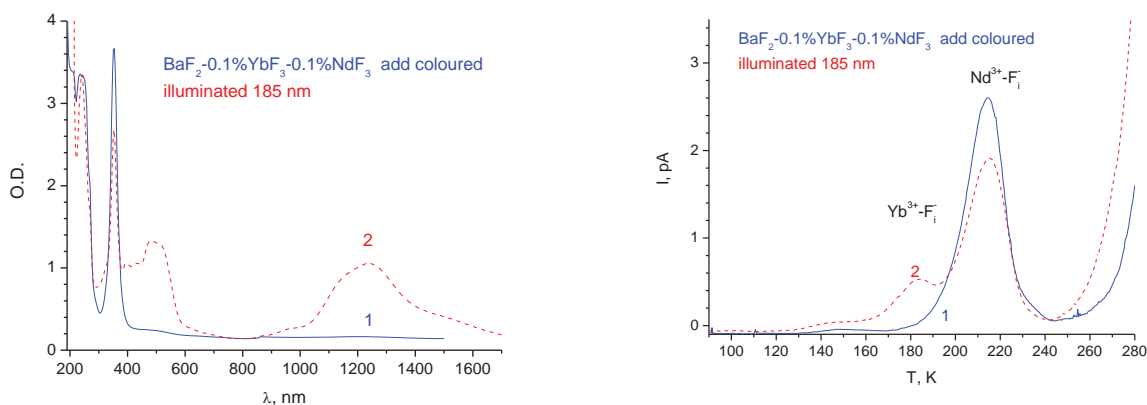


Рисунок 1 — Спектры поглощения (слева) и термодеполяризации (справа) кристаллов $\text{BaF}_2\text{-YbF}_3\text{-NdF}_3$ окрашенных в парах кальция для перевода Yb^{3+} в Yb^{2+} (кривые 1) и освещенных излучением ртутной лампы 185 нм для пересадки электрона с Yb^{2+} на Nd^{3+} (кривые 2)

Таким образом, термодеполяризационная спектроскопия позволяет отслеживать изменения концентраций диполей $\text{Ln}^{3+}\text{-F}^-$ в дважды легированных кристаллах щелочноземельных фторидов во время фото-перезарядки и является важным инструментом для изучения ионных процессов, сопровождающих перенос электронов.

Параллельные измерения оптических и термодеполяризационных спектров позволяет отслеживать изменения концентраций двухвалентных лантаноидов и диполей $\text{Ln}^{3+}\text{-F}^-$ в дважды легированных кристаллах щелочноземельных фторидов во время фото-перезарядки. Это позволило доказать схему процесса перезарядки, включающую как

перенос электрона между лантаноидами так и перемещение зарядокомпенсирующего фтора (Рисунок 2). Термодеполяризация спектрокопия является важным инструментом для изучения ионных процессов, сопровождающих перенос электронов.

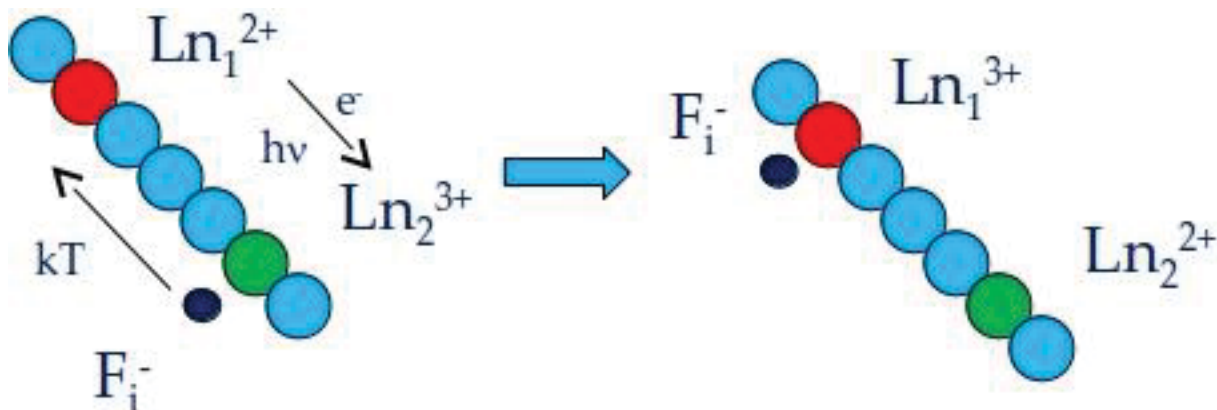


Рисунок 2 — Схема переноса электрона между лантаноидами и перемещение зарядокомпенсирующего фтора

1.2 Апконверсия инфракрасного возбуждения

Изучены процессы апконверсии в кристаллах $\text{MeF}_2\text{-ErF}_3$ (Me - Ca, Sr, Ba) в интервале концентраций ErF_3 от 0.01 до 10 моль.% при возбуждении в инфракрасных полосах иона Er^{3+} излучением лазерных диодов 808, 978, 1542 нм. При возбуждении $\lambda=1542$ нм в спектре свечения $\text{MeF}_2\text{-Er}$ преобладает полоса $^4I_{11/2}\text{-}^4I_{15/2}$ при 990 нм, доля видимых полос составляет менее 0.1 (Рисунок 3).

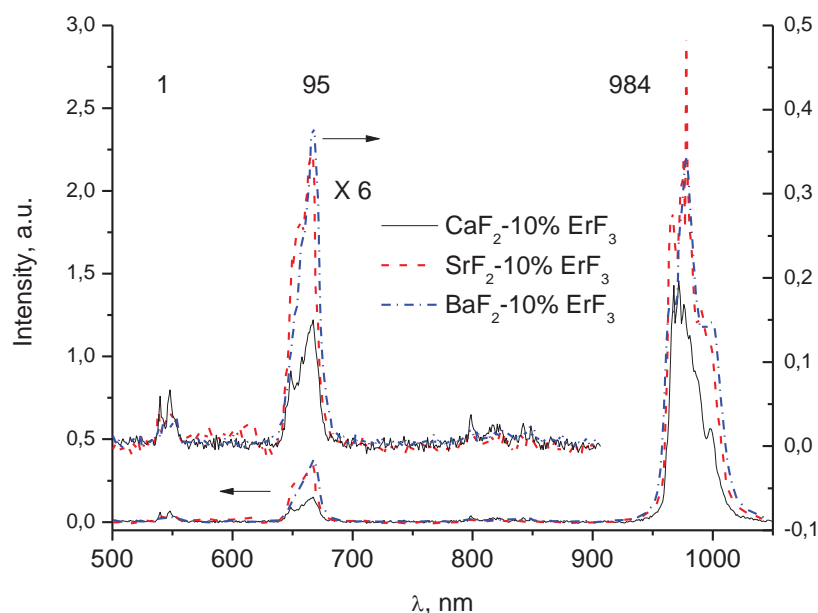


Рисунок 3 — Спектры свечения кристаллов $\text{MeF}_2\text{-10\% ErF}_3$ при возбуждении излучением лазера 1542 нм. Вверху указаны относительные светосуммы полос для $\text{BaF}_2\text{-10\% ErF}_3$

Энергетический выход апконверсионного свечения $\text{MeF}_2\text{-10\% ErF}_3$ при возбуждении 1542 нм с плотностью мощности около 1 Вт/см^2 находится в интервале 14-

26 %. Высокие значения энергетического выхода позволяют использовать апконверсию в $\text{MeF}_2\text{-Er}^{3+}$ для повышения эффективности кремниевых фотоэлектрических преобразователей.

1.3 Изменения валентности ионов RE^{3+} .

Продолжено изучение процессов изменения валентности ионов RE^{3+} в радиационно-окрашенных кристаллах щелочноземельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2), активированных SmF_3 , HoF_3 , TmF_3 , ErF_3 , в температурном диапазоне 300–700 К. Под действием рентгеновского излучения при комнатной температуре в кристаллах CaF_2 , активированных трехвалентными редкоземельными ионами, происходит частичное восстановление ионов RE^{3+} до двухвалентного состояния RE^{2+} . Интенсивные полосы поглощения двухвалентных редкоземельных ионов лежат в видимой и УФ областях спектра. Также наблюдается образование дырочных F_3^- и $(\text{F}_2^-)_{ii}$ центров.

В спектре поглощения неокрашенного кристалла наблюдаются полосы Er^{3+} (Рисунок 4).

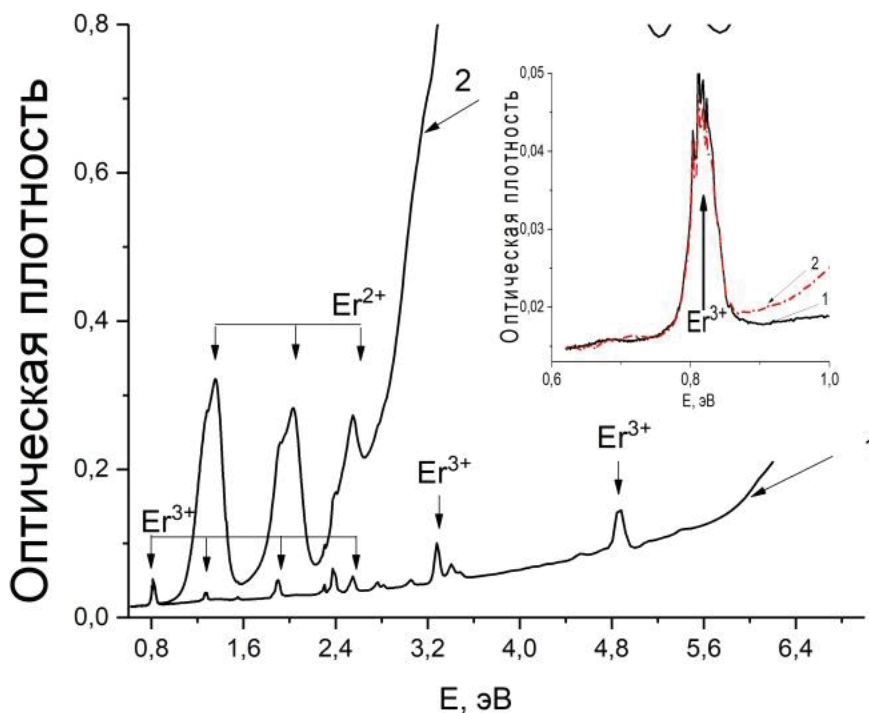


Рисунок 4 — Спектры поглощения: кристалла $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ до радиационного окрашивания (1) и радиационно-окрашенного при 300 К (2); на вставке — полоса поглощения Er^{3+} с максимумом 0.8 эВ в спектре поглощения кристалла $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ до радиационного окрашивания (1 — сплошной) и радиационно-окрашенного при 300 К (2 — пунктирный)

Далее после радиационного окрашивания в спектре поглощения наблюдаются интенсивные полосы 4f-5d переходов Er^{2+} , вместе с этим нужно отметить уменьшение оптической плотности полосы Er^{3+} с максимумом при 0.8 эВ, что свидетельствует о

частичном преобразовании ионов Er^{3+} до Er^{2+} . После нагревания окрашенных кристаллов наблюдается окисление ионов Er^{2+} до трехвалентного состояния (Рисунок 5). Спектр поглощения окрашенного кристалла $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ после нагревания до 630 К совпадает со спектром поглощения кристалла до радиационного окрашивания и содержит только полосы Er^{3+} .

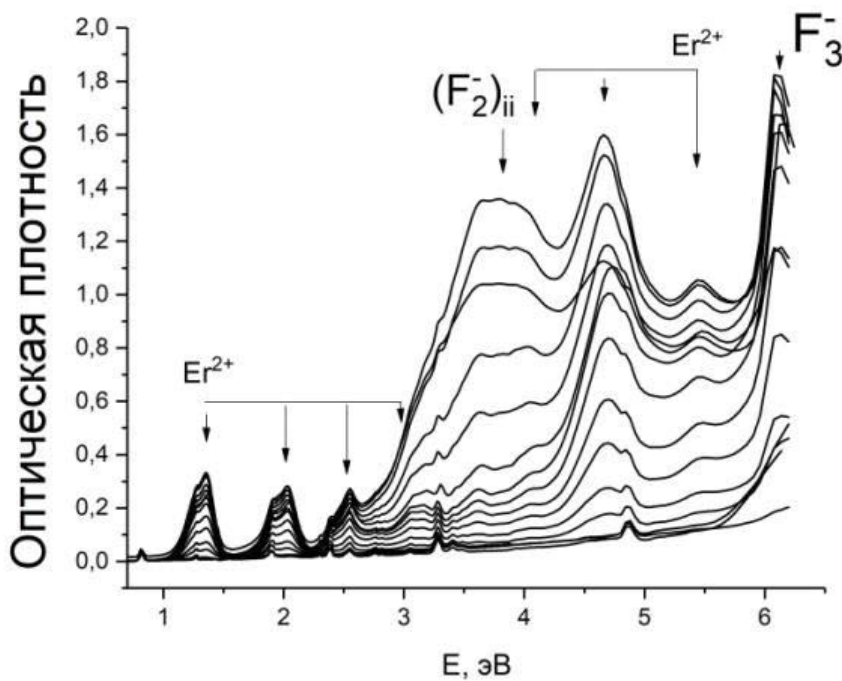


Рисунок 5 — термический отжиг радиационно-окрашенных при 300 К кристаллов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ в температурном диапазоне 300-650 К. Спектры измерены при 300 К

Подобным же образом были исследованы кристаллы CaF_2 , активированные Tm^{2+} , Sm^{2+} , Ho^{2+} . На Рисунок 6 приведены кривые термообесцвечивания Tm^{2+} , Sm^{2+} , Ho^{2+} , Er^{2+} в радиационно-окрашенном при комнатной температуре кристалле $\text{CaF}_2\text{-ReF}_3$.

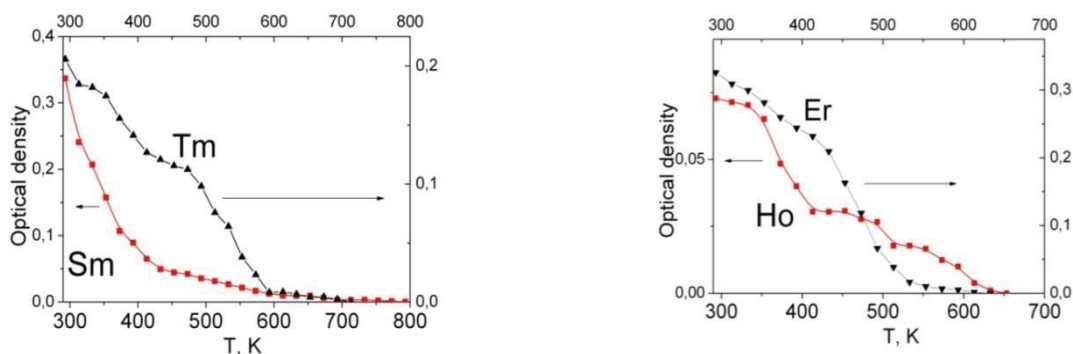


Рисунок 6 — Термообесцвечивание а) Tm^{2+} , Sm^{2+} , б) Ho^{2+} , Er^{2+} в радиационно-окрашенном при комнатной температуре кристалле $\text{CaF}_2\text{-ReF}_3$. Оптическая плотность измерена в максимуме полос поглощения при 2.1 эВ - Tm^{2+} , 2.0 эВ - Sm^{2+} , 1.8 эВ - Ho^{2+} , 1.3 эВ - Er^{2+}

С использованием уравнения Урбаха (Urbach, F., 1948. Storage and release of light by phosphors. In: Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials: Symposium Held

at Cornell University, October 24-26, 1946. J. Wiley, pp. 115.) оценены значения глубины ловушки двухвалентного иона для ионов Tm^{2+} , Er^{2+} , Ho^{2+} , Sm^{2+} в кристалле CaF_2 . Также для сравнения приведены значения энергии ионизации двухвалентного лантаноида в кристалле CaF_2 , рассчитанные по модели Доренбоса, (Dorenbos, P., 2013. ECS Journal of Solid State Science and Technology. Vol. 2(2), R3001-R3011.).

Таблица 1 — Глубина ловушки иона RE^{2+} в радиационно-окрашенном кристалле CaF_2 . Для сравнения приведены энергии ионизации двухвалентного лантаноида, рассчитанные по модели Доренбоса, (VRBE-the vacuum referred binding energies, эВ)

Ион RE^{2+}	VRBE, эВ	E, эВ
Ho^{2+}	1,5	1,5
Er^{2+}	1,3	1,2
Tm^{2+}	2,2	1,6
Sm^{2+}	2,7	1,1

После нагревания до температур: 650 К (Ho), 630 К (Er), 690 (Tm), 750 К (Sm) полосы поглощения двухвалентных редкоземельных ионов полностью разрушаются (Рисунок 6,б). Для более глубоких ловушек (Tm, Sm) характер кривых термообесцвечивания, а также расхождение между оценками положения уровня RE^{2+} по модели Доренбоса и термическим обесцвечиванием (табл. 1) вероятно обусловлен рекомбинацией высокотемпературных дырочных центров, создающихся в процессе радиационного окрашивания, с двухвалентными редкоземельными ионами.

Для ионов Ho и Er первая и вторая стадии разрушения кривых термообесцвечивания 300-400 К и 400-500 К вероятно обусловлены рекомбинацией дырочных $(F_2^-)_{ii}$ центров с двухвалентными редкоземельными ионами. При более высоких температурах происходит термостимулированный выход электрона двухвалентного редкоземельного иона в зону проводимости.

Таким образом, процесс окисления двухвалентных редкоземельных ионов в радиационно-окрашенных кристаллах ЦЗФ обусловлен рекомбинацией высокотемпературных дырочных центров с электроном двухвалентного редкоземельного иона. Для неглубоких электронных ловушек, таких как Ho^{2+} и Er^{2+} также имеет место термостимулированный выход электрона в зону проводимости.

1.4 Дигалоиды щелочно – земельные элементы ($BaBrI$, $BaClI$ и $SrBrI$)

Были продолжены эксперименты по разработке метода выращивания гигроскопичных кристаллов дигалоидов бария ($BaBrI$, $BaClI$ и $SrBrI$). В ампулу с исходными соединениями добавлялся 1 мол.% кристаллического йода. Добавление кристаллического йода, помогает избавиться от водород- и кислородсодержащих примесей. Было отмечено, что кристаллы после использования метода реакционной

атмосферы свободно извлекаются из ампулы. На рисунке 7 приведены образцы выращенных кристаллов.



Рисунок 7 — Фото кристаллов BaBrI: Sm²⁺ (а и б). в- пластинки, вырезанные из кристаллов для оптической спектроскопии

Из выращенных кристаллов вырезались пластинки оптического качества для спектроскопии.

Оптические исследования проводились в ИГХ СО РАН, на оборудовании ЦКП «Геохимических и изотопных исследований» ИГХ СО РАН, а также в Лундском Университете, где находится лаборатория MAX IV с синхротроном третьего поколения. Одна из синхротронных станций FinEstBeAMS оборудована установкой для измерения люминесценции FinEstLumi.

Исследуемые в проекте кристаллы BaBrI являются гигроскопичными и не могут длительное время находится на воздухе при обычной влажности, поэтому требовалась разработка процедур для крепления таких образцов к пальцу криостата. Проведены работы по созданию такой методики. В результате экспериментов был разработан специальный бокс, продуваемый криоаргоном, а также процедура подготовки поверхности и монтажа кристаллов на криопалец. Был измерен спектр возбуждения люминесценции ионов Eu²⁺ (Рисунок 8). В области до 8 эВ спектр возбуждения 5d-4f люминесценции европия в области края фундаментального поглощения кристалла BaBrI содержит структуру, схожую со спектром возбуждения автолокализованных экситонов в данном кристалле (Рисунок 8,а). Таким образом можно подтвердить ранее сделанный вывод [R. Shendrik et al // Radiation Measurements 122 (2019) 17–21] о резонансном переносе энергии от автолокализованного экситона на ион Eu²⁺. В области энергий от 10 до 50 эВ наблюдается рост, связанный с размножением электронных возбуждений (Рисунок 8, б). Наличие такого роста также свидетельствует об эффективной передаче энергии от первичных электронно-дырочных пар к центрам свечения – Eu²⁺.

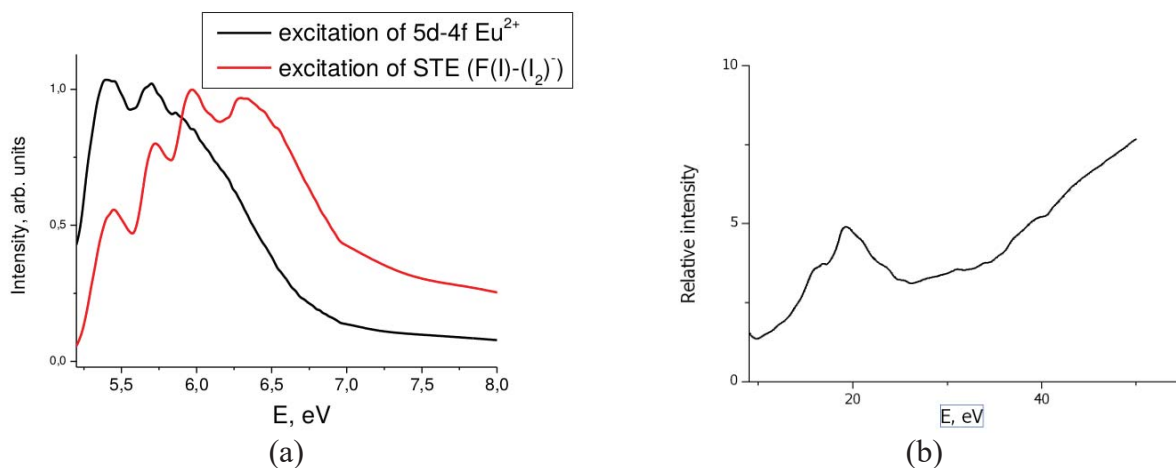


Рисунок 8 — Спектры возбуждения люминесценции автолокализованных экситонов (красная кривая) и 5d-4f свечения Eu^{2+} (черная кривая) в области до 8 эВ (а) и спектр возбуждения 5d-4f свечения Eu^{2+} в области от 10 до 50 эВ (б) в кристаллах BaBrI

1.5 Радиационное дефектообразование

Продолжено изучение влияния примесных катионов, внедренных в щелочноземельные фториды, на процессы радиационного дефектообразования, которые происходят в анионной подрешетке. Исследованы кристаллы $\text{CaF}_2\text{-Zn}$ и $\text{CaF}_2\text{-Cd}$. Обнаружено, что освещение кристаллов CaF_2 с $\text{Zn}^+(\text{C}_{3v})$ или $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ центрами ртутной линией 254 нм при 7К, а также при 100 К приводит к разрушению центров $\text{Zn}^+(\text{C}_{3v})$ или $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ и образованию центров $\text{Zn}^+(\text{O}_h)$ или $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ в кубическом окружении. Нагревание до комнатной температуры приводит к частичному восстановлению $\text{Zn}^+(\text{C}_{3v})$ или $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ центров (к восстановлению более половины центров от первоначальной концентрации), при этом восстановление происходит в несколько этапов начиная с температуры около 100 К. Следовательно наблюдается отход анионной вакансии после освещения светом при низкой температуре и обратное присоединение анионной вакансии при более высоких температурах.

В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Zn}$ облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре обычно наблюдаются Zn^+ центры с симметрией C_{3v} , имеющих две основные полосы поглощения с примерным соотношением интенсивностей 1:2. При комнатной температуре эти центры имеют пики при 3.6 и 4.67 эВ с расщеплением между полосами 1.07 эВ (Рисунок 9).

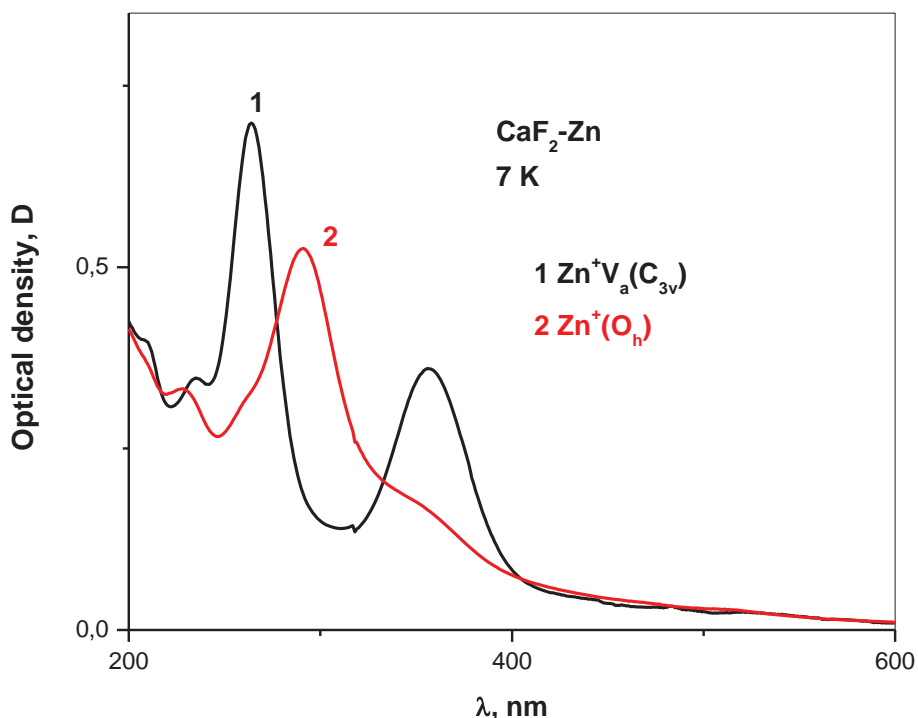


Рисунок 9 — Спектры поглощения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Zn}$ при 7 К, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре (1) и с последующим обесцвечиванием светом 254 нм при 7 К (2)

Охлаждение до температуры 7 К приводит к сдвигу высокоэнергетической полосы поглощения в коротковолновую сторону, а низкоэнергетической полосы в длинноволновую сторону и расщепление между полосами поглощения увеличивается до 1.22 эВ. При этом смещение происходит в основном в низкоэнергетической полосе поглощения. Эти центры имеют максимумы двух основных полос поглощения при 4.7 эВ (264 нм) и 3.48 эВ (356 нм). Обычно наблюдаются и более слабые высокоэнергетические полосы при 235 нм (5.27 эВ) и 210 нм (5.9 эВ). Освещение кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Zn}$ с $\text{Zn}^+(\text{C}_{3v})$ центрами ртутной линией 254 нм при 7К, а также при 100 К приводит к разрушению центров $\text{Zn}^+(\text{C}_{3v})$ и образованию центров $\text{Zn}^+(\text{O}_h)$ в кубическом окружении с максимумом в полосе поглощения 4.26 эВ (291 нм), при этом поглощение не смещается при изменении температуры от азотной до гелиевой. После освещения наблюдается также слабая полоса поглощения с максимумом при 228 нм (5.44 эВ). Нагревание до комнатной температуры приводит к частичному восстановлению $\text{Zn}^+(\text{C}_{3v})$ центров (к восстановлению более половины центров от первоначальной концентрации), при этом восстановление происходит в несколько этапов начиная с температуры около 100 К. Для $\text{Zn}^+(\text{C}_{3v})$ центров не наблюдается электронно парамагнитный резонанс (ЭПР) ни при комнатной температуре, ни при температуре жидкого азота, хотя центры парамагнитны. Причины этого пока не ясны. Возможно, это связано с малыми временами релаксации и резонанс

будет наблюдаться при более низких температурах. Для похожих центров в кристаллах BaF₂-Cd ЭПР наблюдается. Освещение кристаллов CaF₂-Zn с Zn⁺(C_{3v}) центрами ртутной линией 254 нм при 77 К, приводящая к образованию полосы поглощения 4.26 эВ (291 нм), приводит к появлению ЭПР спектра, состоящего из нечетного количества линий (возможно 9), с расщеплением между линиями около 123 Гаусс. ЭПР данные подтверждают данные спектров поглощения, что при обесцвечивании даже при гелиевых температурах образуются Zn⁺(O_h) в кубическом окружении.

Zn⁺(C_{3v}) представляют собой Zn⁺ ионы рядом с анионной вакансией. Возбуждение этих центров ртутной линией 254 нм, по-видимому, переводит электрон в зону проводимости. Образовавшиеся Zn²⁺ ионы, по-видимому, притягивают ион фтора из второй или более дальней сферы ближайшего окружения даже при гелиевой температуре, далее происходит захват электрона примесным ионом с образованием Zn⁺(O_h) центра в кубическом окружении. Нагревание сопровождается присоединением анионной вакансии к этому иону и восстановлением Zn⁺(C_{3v}) центров, при этом температура восстановления сильно зависит от удаления анионной вакансии от примесного иона.

1.6 Система Li₂O – В₂O₃

С целью создания эффективных сцинтилляционных детекторов тепловых нейтронов начаты работы по изучению литиево-боратной системы и получению стекол с достаточно высокой концентрацией гадолиния и, активированных церием, европием и другими редкоземельными элементами. Выбор основы определяется необходимостью достижения высоких сечений захвата нейтронов элементами.

Ниже приведены сечения захвата тепловых нейтронов [σ] – 1 барн = 1*10⁻²⁴ см².

Li⁶(n, α)T³ → σ = 940 барн; Li⁶ → 7,42 % в природном → $\sigma_{\text{ср}}$ = 67 барн

B¹⁰(n, α (γ))Li⁷ → σ = 3840 барн. B¹⁰ → 18,4 % в природном → $\sigma_{\text{ср}}$ = 758 барн

Gd¹⁵⁵ (14,8%, 60 900 барн) + Gd¹⁵⁷ (15,65%, 254 000 барн) в природном → $\sigma_{\text{ср}}$ = 50 000 барн

Учитывая высокие сечения захвата нейтронов Li⁶, B¹⁰, Cd¹³⁵ и Gd¹⁵⁷ нами и была выбрана система на основе боратов лития с высоким содержанием (до 10 – 15%) гадолиния. Кроме того для повышения эффективности захвата нейтронов необходимо добиться передачи энергии возбуждения с Gd³⁺ на Re³⁺. Диаграмма плавкости системы приведена на рисунке 9.

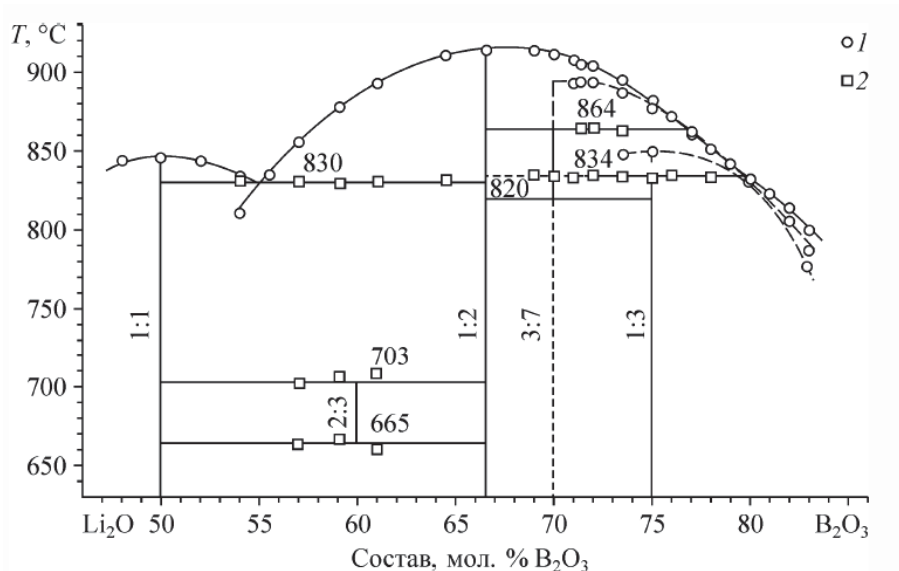


Рисунок 10 — Диаграмма плавкости системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$

Наибольший интерес для решения поставленной цели представляют тетраборат с соотношением компонент $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 1:2 и триборат лития с соотношением компонент 1:3. Опробованы два метода подготовки системы для синтеза боратов лития: осаждение из раствора и твердофазный синтез. Определяющими критериями выбора методов являлись экспрессность этих процессов и отсутствие посторонних примесей в системе. Результатом химического взаимодействия карбоната лития с борной кислотой в водном растворе по реакции (1), (2) являлось образование смесей, состоящих из боратов лития с различным соотношением компонентов. По данным рентгеновской дифракции, в выпаренном осадке наблюдались кристаллические три- и тетраборат лития, однако методически, дальнейшее извлечение целевых соединений из раствора и их очистка представляют собой довольно трудоёмкий процесс. Для очистки кристаллических фаз и более полной их кристаллизации было решено подвергнуть полученные осадки дальнейшему твердофазному спеканию. Режим спекания шихт (полученных осаждением из раствора и механическим перемешиванием сухих исходных реагентов) включал прогрев материала от комнатной температуры до $300\text{ }^\circ\text{C}$, выдержку в течение 1 часа, дробление и перемешивание смеси, дальнейший нагрев в диапазоне $400 - 850\text{ }^\circ\text{C}$ (для LiB_3O_5 максимальная температура $800\text{ }^\circ\text{C}$). Через каждые $50\text{ }^\circ\text{C}$ проводилась часовая выдержка и пробоотбор из каждого тигля.



Установлено, что последовательность и характер фазовых преобразований при кристаллизации смесей стехиометрического состава три- и тетрабората лития практически идентичны. Использование различных методов пробоподготовки – механическое

перемешивание или осаждение продуктов химической реакции из раствора – также приводит к сходной картине фазообразования при твердофазном синтезе.

1.6.1 Перенос энергии

Проведены серии синтезов три- и тетрабората лития методами твердофазного синтеза и осаждения из раствора. Полученные образцы анализировались методом РФА, который подтвердил получение целевых соединений. На основе этих соединений было получены нелегированные, а также легированные редкоземельными элементами Eu, Sm, Yb, Gd стекла. Был проведен анализ полученных стёкол методом пламенной фотометрии для определения количественного состава, который показал, что соотношения Li к B соответствуют тетраборату лития, однако требуется дальнейшее уточнение результатов. Были измерены спектры поглощения, фото- и рентгенолюминесценции полученных образцов. В спектрах рентгенолюминесценции обнаружено явление передачи энергии от гадолиния к европию при совместном легировании Рисунок 11

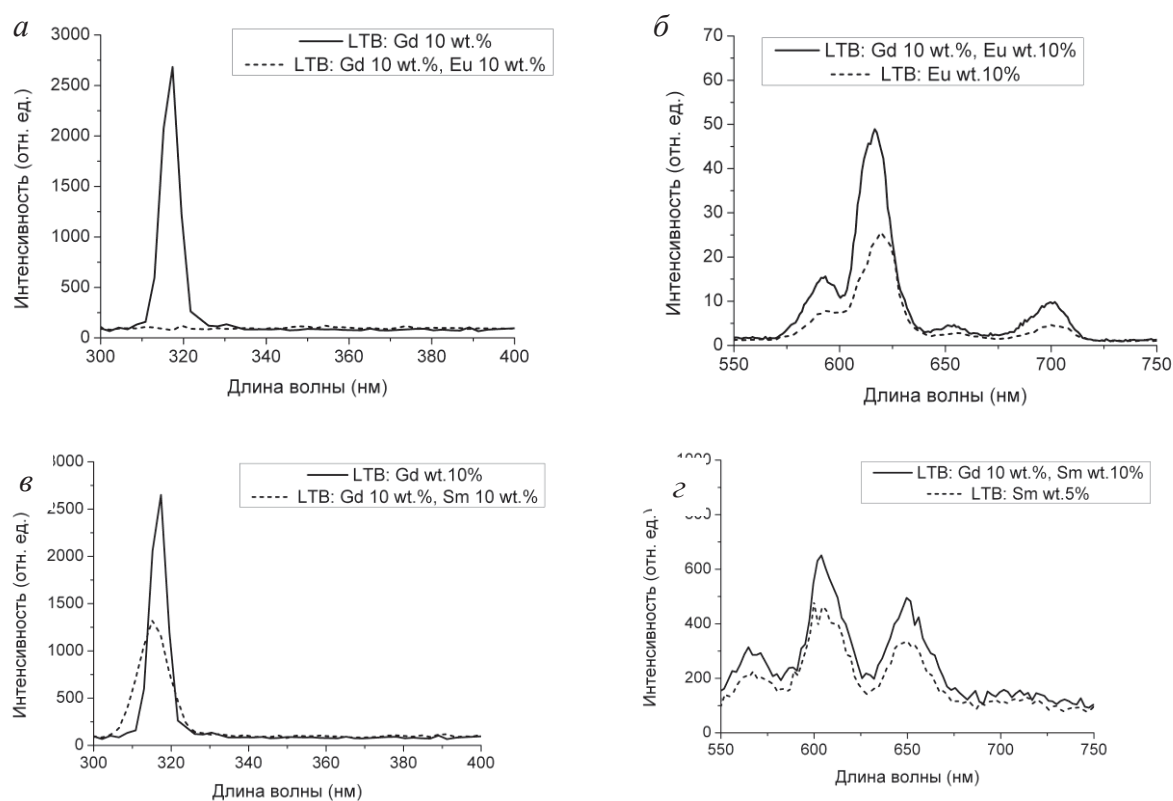


Рисунок 11 — Спектры рентгенолюминесценции стекол, легированных: (а, б) Eu^{3+} и Gd^{3+} , Gd^{3+} ; (в, г) Sm^{3+} и Gd^{3+} , Gd^{3+}

При возбуждении люминесценции рентгеновским излучением в стеклах, легированных двумя редкоземельными элементами, наблюдается эффект передачи энергии от Gd^{3+} к ионам Eu^{3+} и Sm^{3+} .

В молибдатах $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($x = 0.9, 0.5, 0.1$) так же обнаружено явление переноса возбуждения между ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . Процесс переноса возбуждения происходит с участием фононов в сторону Eu^{3+} с последующей люминесценцией. На рисунке 12а показаны процессы кросс-релаксации ионов тербия в этом процессе, предложен новый механизм кросс-релаксации такого процесса. Обнаружен перенос электронного возбуждения с Eu^{3+} на Tb^{3+} , до этого не описанный в литературе (Рисунок 12).

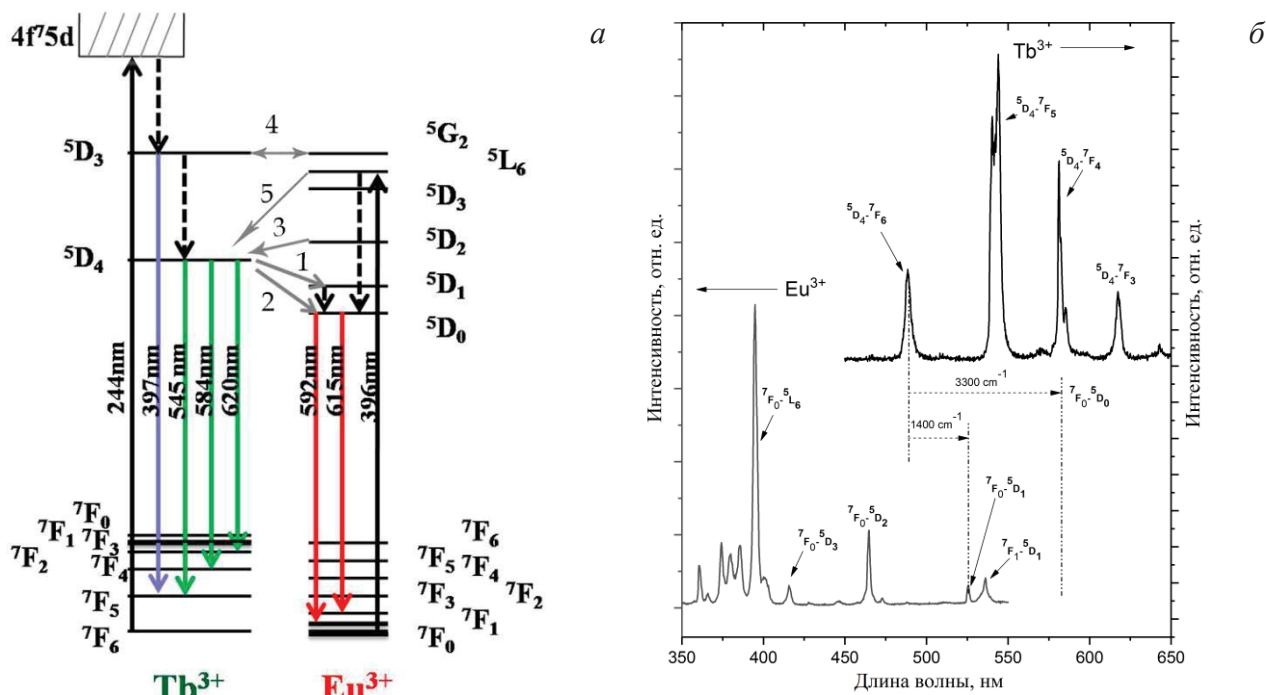


Рисунок 12 — а) возможные пути передачи возбуждения между РЗИ; б) спектр возбуждения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и спектр свечения $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, стрелками отмечены пути передачи возбуждения и энергетические зазоры между термами ионов

2 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На основе квантово-химических расчетов проведены исследования F-центров в смешанных галогенидах бария.

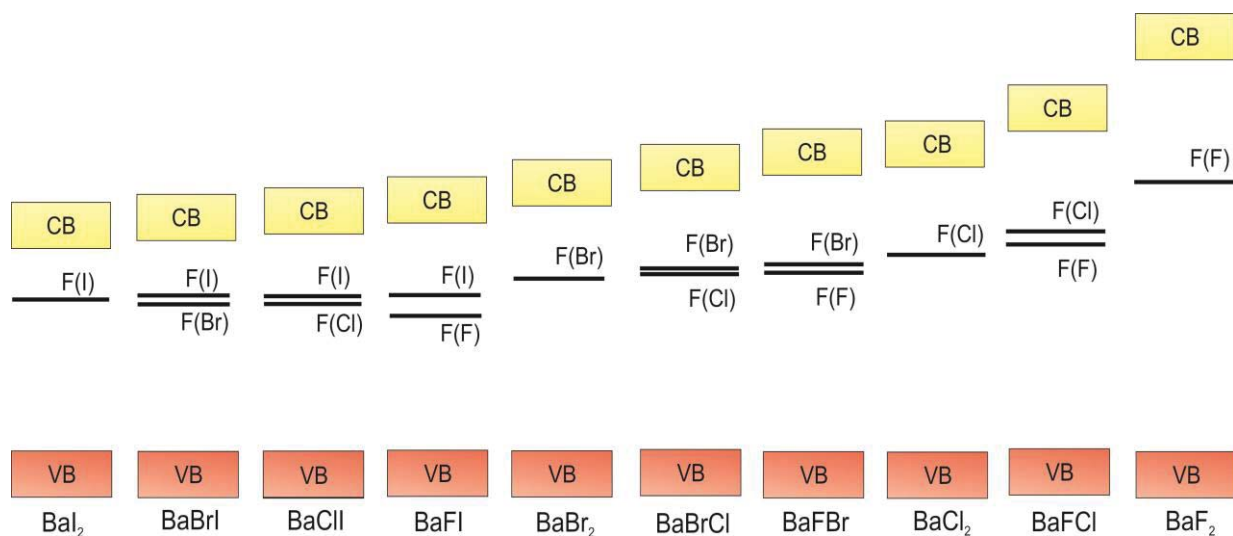


Рисунок 13 — Схематическое изображение положения основных уровней F-центров в запрещенной зоне кристаллов смешанных галогенидов бария на основе проведенных неэмпирических расчетов. (CB – зона проводимости, VB – валентная зона)

Из рисунка 13 видно, что чем больше запрещенная зона кристалла, тем ниже относительно дна зоны проводимости располагаются уровни F-центров, следовательно, тем более глубокими становятся электронные ловушки, что увеличивает время передачи энергии активатору и затягивает процесс свечения. Соответственно, кристаллы типа BaFX (X – Cl, Br, I) несмотря на большой световой выход будут иметь длительное время свечения вследствие наличия глубоких электронных ловушек в виде F-центров, сформированных на вакансиях ионов фтора.

2.1 Электронная структура и оптические свойства дигалогенидов щелочно-земельных элементов, легированных Eu

Для семейства комплексных галогенидов щелочноземельных металлов Ba и Sr с примесью Eu (Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:BaFBr, Eu:SrBrI, Eu:SrClI) были проведены квантовохимические расчеты электронной структуры и оптических свойств. Данные о величине запрещенной зоны и положении в ней примесных уровней довольно сложно получить в рамках теории функционала плотности с использованием традиционных приближений для обменно-корреляционных функционалов (PBE, PBEsol), ввиду ошибки в определении энергий уровней. Между тем, эта информация необходима для предсказания сцинтилляционных свойств перспективных материалов.

Используемые методы (теория функционала плотности в рамках PBE + GW) позволили получить значения запрещенной зоны, которые занижены на 5-12% по

сравнению с экспериментальными данными, а также определить положение $4f$ уровней Eu относительно верха валентной зоны. Рассчитанная плотность состояний представлена на рисунке 14 а.

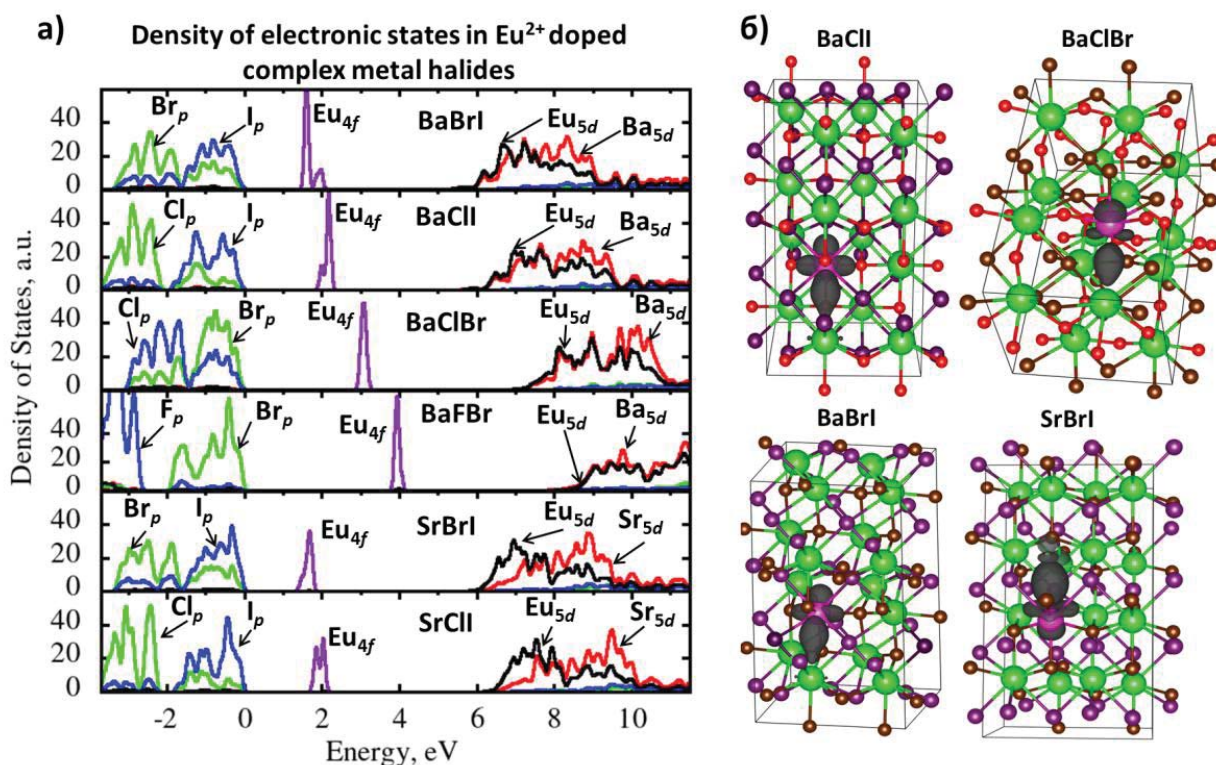


Рисунок 14 — а) Плотность электронных состояний в кристаллах Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:BaFBr, Eu:SrBrI, Eu:SrClI в рамках PBEsol + GW. Интенсивность для Eu 5d умножена на 10 для заметности; б) проекция зарядовой плотности на первое возбужденное состояние в кристаллах Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:SrBrI показывает, что первое возбужденное состояние локализуется на уровнях Eu 5d

Из рисунка 14 видно, что подход (PBEsol+GW) воспроизводит зависимость величины запрещенной зоны от размера галогенов, участвующих в соединении: при переходе к галогенам с меньшим ионным радиусом запрещенная зона растет. Это можно связать с уменьшением среднего кулоновского отталкивания при переходе к галогенам меньшего размера. Также он дает реалистичные значения для величины VB-4f. Однако данный подход не позволяет получить данные о второй необходимой составляющей для люминесценции: положении 5d уровней Eu относительно дна зоны проводимости. Связано это с тем, что метод GW не позволяет проводить оптимизацию электронной структуры возбужденного состояния ($4f^6 5d^1$ Eu²⁺), а в основном состоянии незанятые 5d уровни Eu²⁺ оказываются на границе дна зоны проводимости. Мы провели оптимизацию возбужденного состояния кристаллов в рамках обменно-корреляционного функционала PBEsol. Это позволило локализовать его на 5d уровнях Eu, ниже дна зоны проводимости, что подтверждает возможность люминесценции (рисунок 14 б). Однако величина энергии

Eu 5d – CB, которая определяет характеристику температурного тушения люминесценции, остается в этом подходе приближенной, и ее можно лишь косвенно определить из спектров поглощения.

Спектры оптического поглощения в кристаллах Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:BaFBr, Eu:SrBrI, Eu:SrClI были рассчитаны из спектра диэлектрической проницаемости, полученной при решении уравнения BSE (Bethe-Salpeter Equation) на основе энергий электронных состояний, полученных в рамках PBEsol + GW (рисунок 15). Пики низкой интенсивности около 3 эВ можно отнести к переходам внутри Eu, их положение позволяет оценить разность энергий между Eu 4f и Eu 5d уровнями. Зная величину запрещенной зоны E_g , положение уровней Eu 4f относительно валентной зоны (E_1), разность энергий между Eu 4f и Eu 5d (E_2), можно оценить положение Eu 5d относительно дна зоны проводимости (таблица 2).

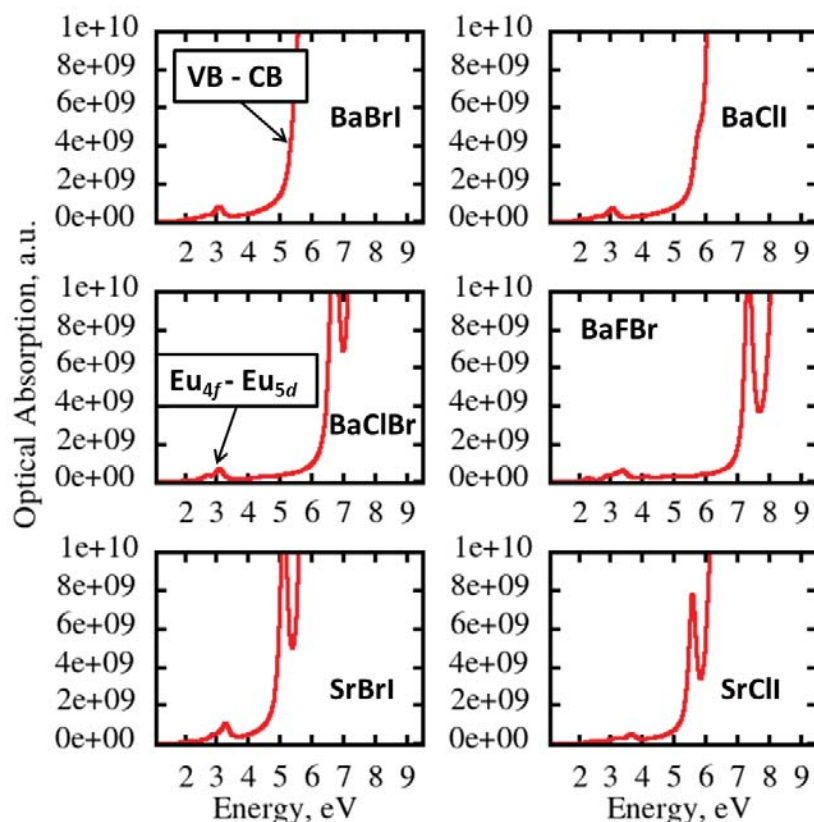


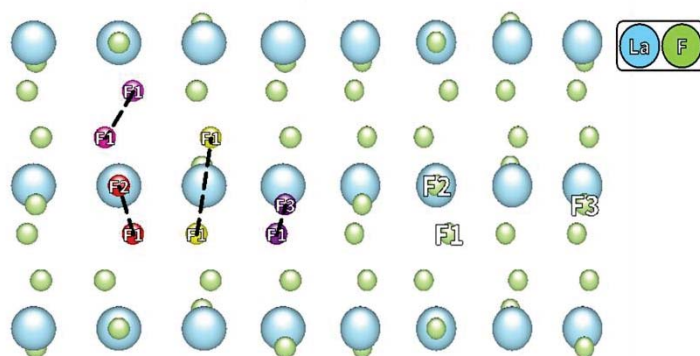
Рисунок 15 — Спектры оптического поглощения в кристаллах Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:BaFBr, Eu:SrBrI, Eu:SrClI, рассчитанные в рамках PBEsol + GW + BSE

Таблица 2 — Параметры электронной структуры для Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:BaFBr, Eu:SrBrI, Eu:SrClI

	BaBrI	BaClI	BaClBr	BaFBr	SrBrI	SrClI
E_g , eV	5.3	5.6	6.9	7.4	5.5	5.8
VB – Eu _{4f} , eV	2.0	2.1	3.1	4.0	1.9	2.0
Eu _{4f-5d} , eV	2.5	2.5	2.6	2.2	2.1	2.2
Eu _{5d} – CB, eV	0.8	1.0	1.2	1.2	1.5	1.6

2.2 Механизмы диффузии автолокализованной дырки в кристаллах LaF_3

При исследовании V_k -центра в кристалле LaF_3 со структурой тисонита было определено четыре равновесных конфигурации автолокализованной дырки в кристалле (рисунок 16): 1 – между ионами фтора F1 в одной плоскости; 2 – между ионами фтора F1 разделенных плоскостью лантанов; 3 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F2; 4 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F3. Наиболее энергетически выгодной является 2 конфигурация.



Конфигурации автолокализованной дырки в кристалле LaF_3 : 1 – между ионами фтора F1 в одной плоскости; 2 – между ионами фтора F1 разделенных плоскостью лантанов; 3 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F2; 4 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F3. Так же обозначены кристаллические подрешетки ионов фтора в кристалле LaF_3 , где F1 – ион фтора между плоскостями лантанов, F2 – ион фтора в плоскости с лантаном, F3 – ион фтора в плоскости с лантаном, но смещенный по оси z

Рисунок 16 — Конфигурации автолокализованной дырки в кристалле LaF_3

Распределение спиновой плотности показано на рисунке 17.

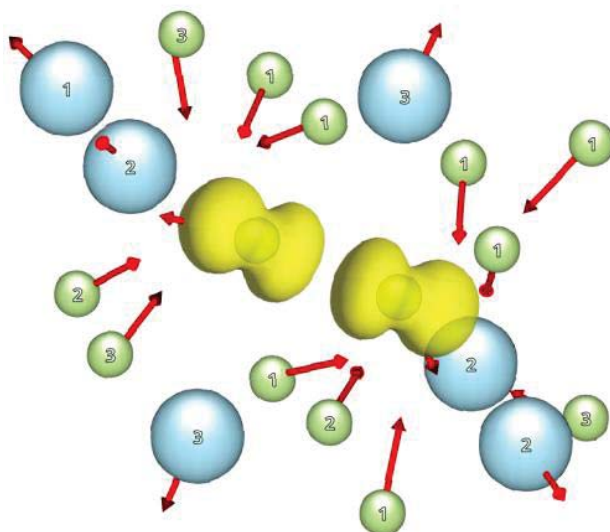


Рисунок 17 — Спиновая плотность V_k -центра с векторами смещения ближайшего окружения.

Так же было рассчитано значение среднего смещения окружения автолокализованной дырки (таблица 3)

Таблица 3 — Значения среднего смещения ближайшего окружения автолокализованной дырки

	Смещение		
	1	2	3
La	0.04	0.11	0.2
F	0.09	0.12	0.22

В результате моделирования молекулярной динамики автолокализованной дырки (V_k -центра) в кристаллах LaF_3 наблюдалось четыре канала диффузии дефекта: переходы из 2 конфигурации во все остальные и переход из 1 в 1 конфигурацию. Наиболее низкой энергией активации обладает переход из 2 в 1 конфигурацию. Типы диффузии с наибольшей вероятностью перехода реализуются в подрешётке F1. Для всех возможных каналов диффузии были рассчитаны значения энергии активации (Табл.4).

Таблица 4 — Возможные каналы диффузии и значения энергии активации диффузии автолокализованной дырки в кристалле LaF_3

	$1 - F_{11}$	$2 - F_{1/1}$	$3 - F_{12}$	$4 - F_{13}$
$1 - F_{11}$	0.27 eV	0.15 eV	☺	×
$2 - F_{1/1}$	0.17 eV	×	×	0.08 eV
$3 - F_{12}$	☺	×	×	×
$4 - F_{13}$	×	0.22 eV	×	×

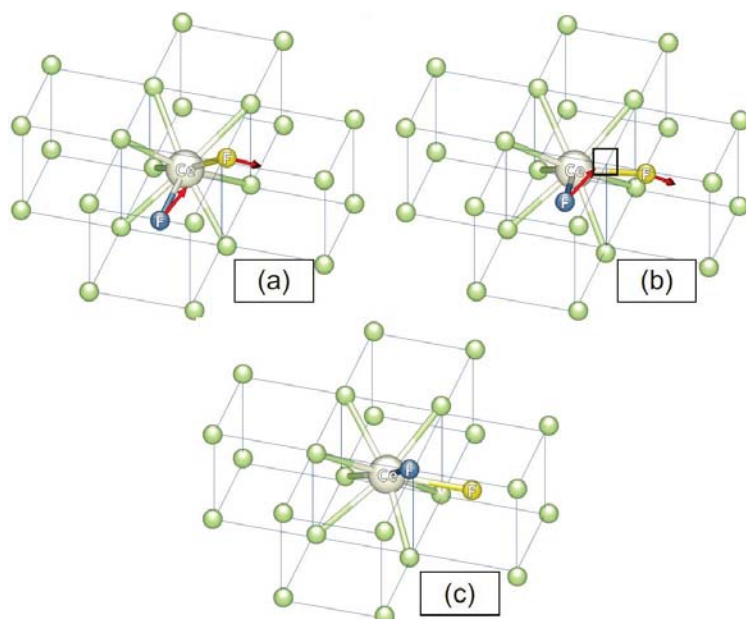
2.3 Механизмы переориентации диполя $Se^{3+} : F^-$ в кристаллах MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$)

В рамках периодической теории функционала плотности были исследованы возможные пути переориентации зарядового компенсатора F- во фторидных кристаллах MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$), наблюдаемые в экспериментах по измерению ионных термоэлектрических токов.

Из общих соображений можно выделить несколько возможных путей переориентации междуузельного F: 1) интерстициальный - один из атомов подрешётки фторов переходит в свободное междуузелье, а старый междуузельный атом встаёт на место вакансии в подрешётке; 2) прямой - атом переходит из старого междуузелья в новое по прямолинейной траектории (такая переориентация должна вызывать значительную перестройку ближайшего окружения начального и конечного положения междуузельного атома); 3) коллективный - переход с участием двух или большего количества атомов, не вызывающих значительной перестройки окружения.

Расчёт электронной структуры кристалла с дефектом проводился в рамках периодической теории функционала плотности в приближении смешанных Гауссовых и плоских волн. Моделирование проводилось с помощью квантово-химического пакета CP2K. Используемый функционал в рамках обобщённого градиентного приближения - PBE.

Было показано, что основной тип переориентации – интерстициальный (диффузия с перескоком) характерен как для свободного иона фтора, так и для иона фтора, выступающего в качестве зарядового компенсатора для редкоземельного иона. Схематическое изображение такого процесса приведено на Рисунке 18



интерстициальный
тип
переориентации;
(a) - начало,
(b) - переходное
состояние,
(c) - окончание

Рисунок 18 — Переориентации диполя($C_{4v} - C_{4v}$) $Ce^{3+}:F^-$ в кристаллах MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba$)

Для диполя $Ce^{3+}:F^-$ в кристалле BaF_2 было продемонстрировано, что одним из вариантов его переориентации может являться процесс с последовательным $C_{3v} \leftrightarrow C_{4v}$ перескоком. Энергии барьеров переориентации для всех возможных процессов в рассматриваемых кристаллах представлены в Таблице 5

Таблица 5 — Барьер переориентации диполя $Ce^{3+}:F^-$ в кристаллах MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba$)

Кристалл	Барьер переориентации, [эВ]					
	$C_{4v}-C_{4v}$, прямой	$C_{4v}-C_{4v}$, интерст.	$C_{4v}-C_{3v}$, прямой	$C_{4v}-C_{3v}$, интерст. через ближнюю вершину	$C_{4v}-C_{3v}$, интерст. через дальнюю вершину	$C_{3v}-C_{3v}$, коллект.
CaF_2	2.44	0.32	2.55	0.86	0.87	1.59
SrF_2	2.21	0.36	2.48	0.78	0.86	1.34
BaF_2	1.86	0.38	1.76	0.47	0.49	1.28

Следует отметить, что рассмотренная картина путей диффузии междуузельного иона F^- может иметь место не только для остального ряда редкоземельных дефектов в рассматриваемых кристаллах, но и для других кристаллов, имеющих структуру флюорита.

3 ВЫСОКО-ЧИСТЫЕ КВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Иркутская свита, продуктивная на высокочистые кварциты, представляет собой нижнюю часть осадочно-метаморфогенного мезопротерозойского чехла Гарганской глыбы. Породы иркутской свиты обрамляют выход архейского основания Гарганской глыбы со всех сторон. Кварцитовая пачка занимает в разрезе иркутской свиты среднее положение и имеет максимальную мощность в западной части, где достигает 300 – 600 м. В восточной части Гарганской глыбы мощность кремнистой пачки снижается до первых метров. Чехол Гарганской глыбы в западной части расчленен крупным массивом гранодиоритов сумсунурского комплекса (790 млн лет), к северу от которого выделяется Ока-Урикский с месторождением Бурал-Сардык, а к юго-западу — Урда-Гарганский блок. Южнее, в левобережье р. Оки расположен Уренгенурский участок (рисунок 19)

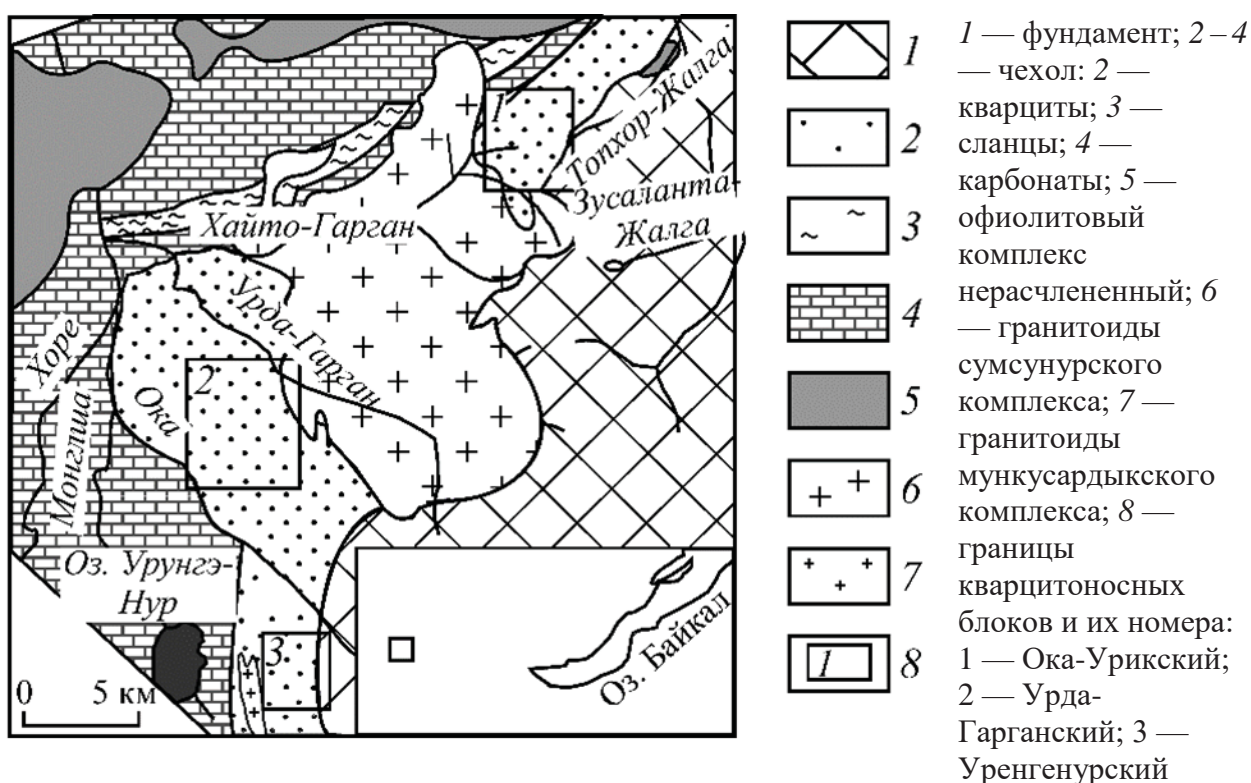


Рисунок 19 — Геологическая схема западной части Гарганской глыбы

3.1 Геолого-геохимическая характеристика Урда-Гарганского блока

В юго-восточной части Урда-Гарганского блока на поверхность выходят породы основания Гарганской глыбы и перекрываются чехлом, протянувшимся в северо-восточном направлении. По всему участку кремнисто-карбонатная пачка прорывается дайками, штоками и силлообразными телами риодацитов барун-холбинского комплекса раннепалеозойского возраста.

В составе иркутской свиты в пределах Урда-Гарганского блока доминируют серые, темно-серые тонкозернистые кварциты. Меньшим распространением пользуются

карбонатные породы — доломиты и известняки, подчиненное значение имеют кварц-хлоритовые и углеродисто-сланцевые сланцы.

Вскрытый разрез иркутской свиты на Урда-Гарганском участке (рисунок 20) начинается с крупнозернистых кварцевых песчаников сменяющихся более мелкой разновидностью с серицитом мощностью около 2 метров. Они перекрываются сливными кварцитами с примесью карбонатов, количество которых вверх по разрезу постепенно увеличивается. Мощность карбонатных отложений на этом участке не менее пятидесяти метров. Карбонатная пачка сменяется существенно кремнистой представленной преимущественно темно-серыми и серыми пятнистыми и полосчатыми, массивными микрозернистыми кварцитами. Среди них в виде прослоев или вытянутых линз встречаются высокочистые разновидности кварцитов: серые и светло-серые сливные и белые порфировидные (суперкварциты).

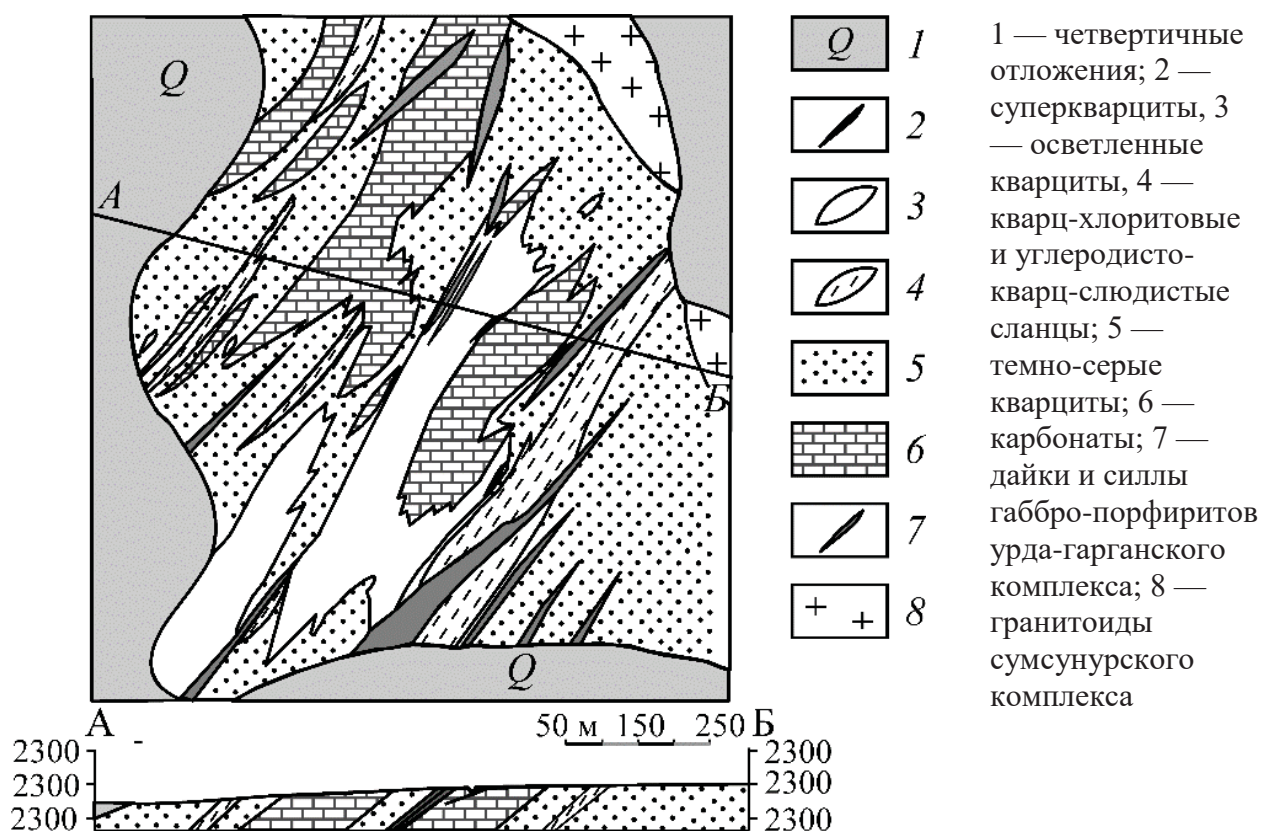


Рисунок 20 — Схематическая геологическая карта участка Семерка Урда-Гарганского блока

В пределах Урда-Гарганского блока выделяется несколько перспективных участков: Семерка, Белая Сопка, Окинский 1 и Окинский 2. Наиболее изученный — участок Семерка, расположенный на плоском водоразделе рек Оки и Урда-Гарган. На наш взгляд, наиболее перспективными на особо-чистые разновидности кварцитов являются участки Окинский и Кварцитовый отрог.

Продуктивные тела кварцитов вытянуты в северо-восточном направлении на 750 м при ширине его выхода на дневную поверхность 70 – 150 м. На поверхности они представлены глыбовыми элювиально-делювиальными развалами и редкими коренными выходами.

По наблюдениям в отдельных обнажениях проявлений Урда-Гарганского блока по прослоям осветленных с порфиroidными включениями кварца кварцитах, продуктивные тела имеют субпластовую форму с падением на северо-запад ($290 - 300^\circ$) под углами $10 - 20^\circ$, более пологими относительно первичной слоистости. Первичная слоистость пород имеет падение в тех же северо-западных азимутах, но с большими углами (до 45°).

Изучение геохимических особенностей кварцитов Урда-Гарганского блока показало, что они представляют собой исходно чистую разновидность пород такого типа. Содержание нормируемых элементов-примесей в темно-серых и черных кварцитах находится на уровне десятых долей процента, а в осветленных наиболее чистых разновидностях (суперкварцитах, сливных, белых и светло-серых микрозернистых кварцитах) – первых сотен ppm. На непосредственном контакте с дайками различного состава и скарнированными известняками кварциты подвергаются значительному метасоматическому воздействию, что приводит к повышению содержания элементов-примесей в кварцитах в несколько раз.

3.2 Структура чехла западной части Гарганской глыбы

Детальное изучение структуры чехла Гарганской глыбы позволяет внести существенные коррективы в формирование как структуры района Бурал-Сардыкского месторождения суперкварцитов, так и Уренгенурского и Урдагарганского участков. Породы, участвующие в строении изучаемой площади, характеризуются разными физико-химическими свойствами: кварциты относятся к породам с высокой вязкостью, в то время как карбонаты – к категории менее вязких. В кварцитах часто отмечаются маломощные срывы по слоистости и редко встречаются мезомасштабные складки изгиба концентрического типа. Кроме того, отмечаются формации кварцитов стресс- или динамометаморфического типа – стресс-метаморфических тектонитов. В пределах Ока-Урикского блока выделяется две основные разновидности тектонитов: катакластические тектониты образовавшиеся в результате хрупкого разрушения пород и стресс-метаморфические тектониты образовавшиеся в результате пластического течения пород.

В некоторых случаях в результате нарастающего, но не катастрофического, тектонического стресса, в толще кварцитов возникают внутренние напряжения

вызывающие изменение Р-Т условий. Термальная аномалия приводит к необратимым изменениям в кварце кварцитов, появляются признаки деформации, такие как волнистое угасание, блочность, деформационное пластинкование, обусловленные скоплениями дислокаций, расположенных в различном порядке с потерей химической связи между компонентами, в результате чего они переходят в подвижное состояние. Получив избыточную энергию, химические компоненты мигрируют из тех участков, где они были предельно активированы. Дальнейшее переотложение кварца приводит к локальной перекристаллизации кварцитов в преимущественном направлении существующих зерен (рисунок 21).



Рисунок 21 — Обр. БСД-28-14. Фото при + (x4). Темно-серый кварцит с участками осветления по центру шлифа. Структура гравитационной коррозии и регенерации (конформные). Текстура сланцеватая

Для карбонатных пород, как менее компетентных, наоборот характерно широкое развитие мезомасштабных складок изгиба и течения позволяющих оценить вектор напряжений. Среди известняков Урунгенурского участка отмечаются маломощные (до 20 см) прослой тальцитов с четкими зеркалами скольжения. Положение ассиметричных складок в карбонатах указывают на подвижки ориентированные в западном и юго-западном направлении. Кроме пликативных нарушений отмечаются и дизъюнктивные в виде серицитизированной зоны рассланцевания мощностью более 1,5 метров.

Структурные наблюдения в редких обнажениях кварцитов, сохранившихся среди курумов, показали, что азимут падения слоистости в породах свиты варьирует от 250 до 330⁰ при углах наклона от 10 до 50°. Более крутые залегания полосчатости (до 70⁰) связаны с редко наблюдаемыми мезомасштабными ассиметричными складками, осевые поверхности которых погружаются в северо-западном направлении. Шарниры этих

складок погружаются на северо-восток под углами 20-30°. Крупномасштабные складчатые деформации в пределах территории до настоящего времени закартировать не удалось.

Полученные структурные данные позволяют полагать, что свита в целом слагает моноклираль, полого погружающуюся в северо-западном направлении и осложненную крупными пологими флексурами северо-восточной вергентности и разломами. Вблизи зон тектонических нарушений северо-восточного простирания, разделяющих восточные блоки от западных на Ока-Урикском участке, углы падения слоистости в породах иркутской свиты увеличиваются до 70°, что вероятно обусловлено изгибом пластов вблизи плоскости смещения.

4 ОПТИЧЕСКОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО И МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

4.1 Кварцевые концентраты

Из выделенных двух типов кварцитов участка Семерка Урда-Гарганского блока были получены кварцевые концентраты. Технологическая схема обогащения представлена на рисунке 22.

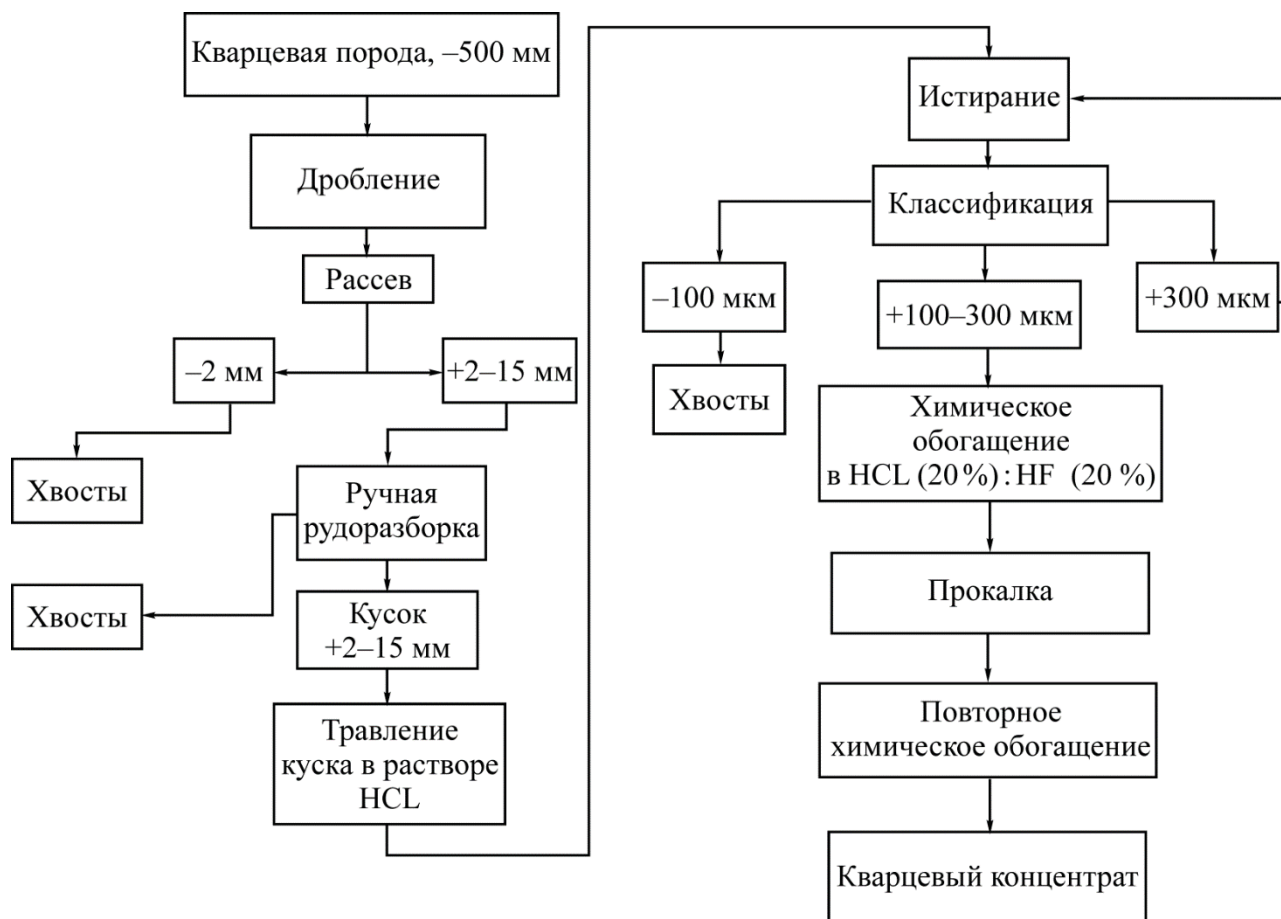


Рисунок 22 — Технологическая схема обогащения кварцитов

Технологическая схема обогащения кварцитов включает дробление куска до фракции -2 +15 мм, ручную рудоразборку, травление куска в соляной кислоте для устранения техногенных натиров. Вторая часть включает термодробление и истирание в кварцевом истирателе и классификацию фракции -100 +300 мкм с последующим химическим обогащением в смеси соляной и плавиковой кислот. Дальнейшая сушка и прокалка при температуре 1450⁰С позволяет частично вскрыть флюидные включения.

Дробление кварцита до фракции +2 -15 мм в щековой дробилке с карбид-вольфрамовыми щеками. При этом процессе происходит значительное обогащение первой разновидности кварцитов, а вторая практически остается неизменной (таблица 6).

Таблица 6 — Массовые доли примесей, ppm

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Сливной 1	17	59	3.2	20	10	0.3	0.9	6	22	0.1	138
Сливной 1, 100-300 мкм	11	41	1.9	4.6	5.3	0.12	0.7	5.2	15	0.1	85
Сливной 2	29	84	3.6	6.7	6.4	0.19	0.87	6.5	34.0	0.11	171.4
Сливной 2, 100-300 мкм	19	70	3.8	3.1	6.3	0.13	0.91	5.4	27.2	0.15	135.3

Кварцевые концентраты второй разновидности после химического обогащения сохранили серый цвет. Пробы 517 и 524 были проанализированы на содержание углерода в ЦКП «Байкальский аналитический центр» Иркутско института химии СО РАН. Анализы проведены на элементном анализаторе Flash EA 1112 CHNS. Результаты анализа приведены в таблице 7

Таблица 7 — Концентрация углистого вещества, масс %.

№№	С	Зола
517	0,61	97,52
524	0,65	98,75

Примечание: Аналитик, ведущий инженер ИрИХ СО РАН Т.В.Мамасева.

На основании анализа результатов, приведенных в таблицах 6-7 можно сделать заключение о том, что 2-я разновидность кварцитов существенно отличается от 1-й достаточно высоким содержанием углистого вещества, которое связывает на межзерновых границах минеральные включения. Этим и объясняется различие в степени обогащения кварцевых концентратов при истирании и отсева мелкой фракции..

В таблице 8 приведены характеристики полученных кварцевых концентратов и двух разновидностей кварцитов участка «Семерка» Урда-Гарганского блока.

Таблица 8 — Массовые доли примесей кварцевых концентратов , ppm

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Сливной 1	0.1	7.1	0.8	1.9	0.3	0.10	0.010	1.6	0.3	0.40	12.3
Сливной 2	0.4	9.0	2.0	5.4	0.9	0.20	0.120	3.4	0.6	0.27	22.3
Суперкварцит	1.1	4.0	0.6	0.4	0.2	0.18	0.006	0.2	0.3	0.18	7.2
Сливной Ока- Урикского блока	6.9	5.3	0.2	2.0	0.5	0.11	0.050	1.1	0.9	0.40	17.0

Для сравнения приведены характеристики кварцевых концентратов, полученных из сливных и суперкварцитов Ока-Урикского блока. Концентраты, полученные на основе разновидности 2 кварцитов Урда-Гарганского блока отличаются повышенным содержанием кальция.

На рисунке 23 представлены фотографии стекол, наплавленных из кварцевых концентратов, полученных из сливных кварцитов Урда-Гарганского блока 1-й и 2-й разновидностей, соответственно.



Рисунок 23 — Фотографии стекол, полученных из кварцевых концентратов на основе сливных кварцитов 1-й (справа) и 2-й (слева) разновидностей

Как видно из рисунка 23 кварцевые концентраты 1-й разновидности кварцитов позволяют получать прозрачное оптическое кварцевое стекло. Углистые же кварциты 2-й разновидности не пригодны для получения прозрачного оптического кварцевого стекла. Это связано, по-видимому, с высоким содержанием углистого вещества. Однако такая разновидность кварцита будет иметь высокую активность восстановительной карботермической реакции, что очень важно для получения кремния.

4.2 Кристаллизация кварцевого стекла

Изучение процессов кристаллизации кварцевого стекла проводилось следующим образом: кварцевые стекла, измельчались в кварцевой ступке, с выделением фракций -100 мкм, +100-300 мкм, +300 мкм, после чего навески массой 2 гр., помещались в муфель и отжигались на воздухе при температуре 1250°C -1450°C. Испытания проводились в кварцевых чашках, алундовых и платинородиевых тиглях. Выдержка при заданной температуре составляла 2 часа, после чего проводилось охлаждение со скоростью

300 °С/ч. Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE. Результаты исследований приведены на рисунке 24.

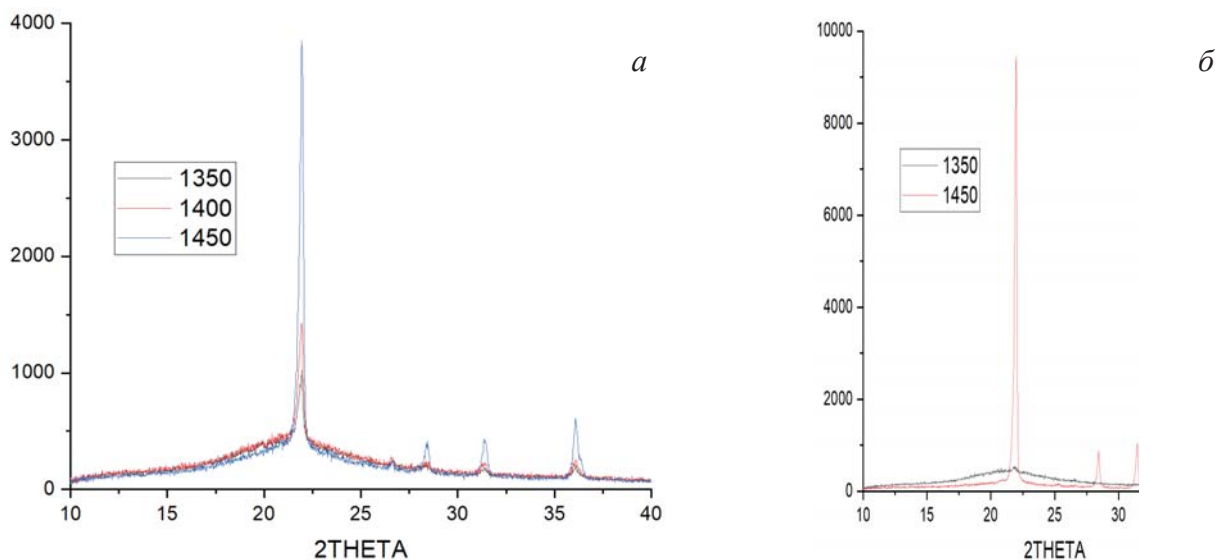


Рисунок 24 — Рентгенограммы прокаленных образцов стекла: а) Кыштым; б) Суперкварцит

Как видно из рисунка 24, стекла, полученные на основе суперкварцитов, обладают существенно более высокой устойчивости к кристаллизации, чем стекла на основе гранулированного кварца Кыштымского месторождения. А это означает, что кварцевая керамика на основе суперкварцитов будет существенно более термостойкой.

4.3 Мультикристаллический кремний

Проведены расчёты теплового узла для выращивания мультикремния в азимутально-неоднородном тепловом поле. Для получения существенных величин (десятки градусов) азимутальных перепадов температур предложена схема распилов нагревателя, показанная на рисунке 25. По высоте нагреватель условно можно поделить на горячую зону выше горизонтального распила и холодную зону ниже горизонтального распила. Распиловка горячей зоны выполнена по схеме «ромашка» с постепенным сужением ширины вертикальных ламелей начиная от краёв горизонтального распила и заканчивая азимутально-противоположной им серединой. В том же направлении постепенно увеличивалась глубина вертикальных пропилов.

Решалась задача на установление поля температур, достаточного для плавления кремния, путём связанного расчёта Джоулева нагрева и теплообмена через твёрдые тела и излучение в течении 2,5 ч. Вольт-амперная характеристика и длительность нагрева теплового узла взяты из эксперимента для реального симметричного нагревателя со схемой распилов «ромашка».

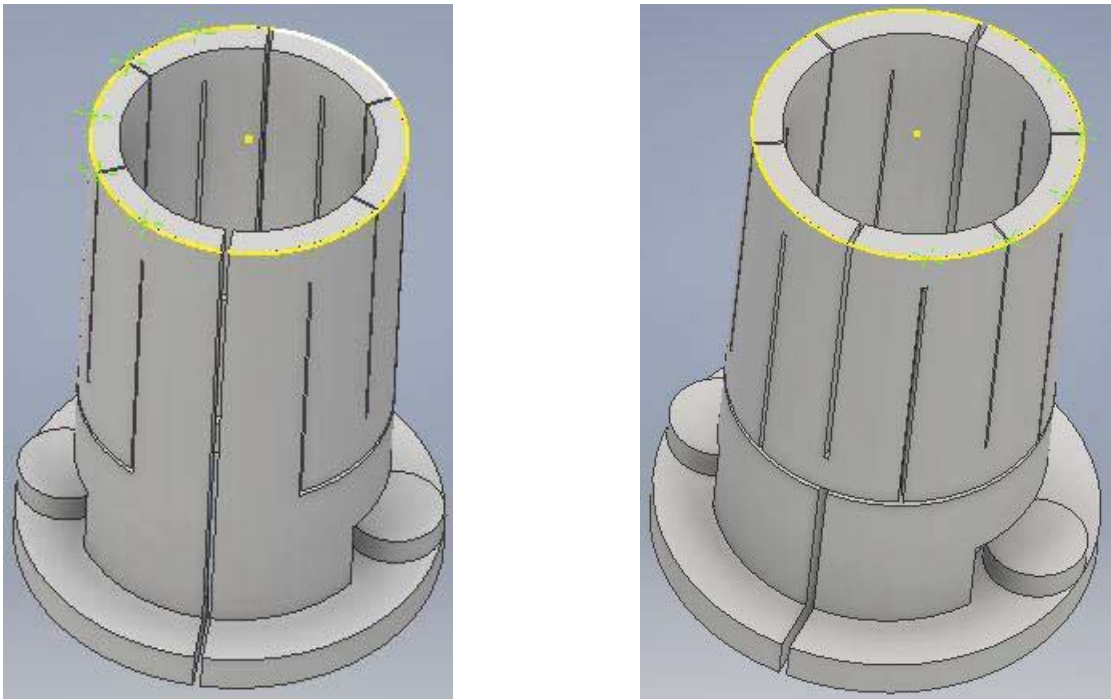


Рисунок 25 — Схема распилов моделируемого нагревателя

Содержимое тигля – кварцевый порошок (учитывалось значение насыпной плотности). Расчёт с расплавом кремния и конвекции в нём не проводился по причине существенного увеличения времени счёта (до 5 месяцев). На рисунке 26 приведены результаты расчетов

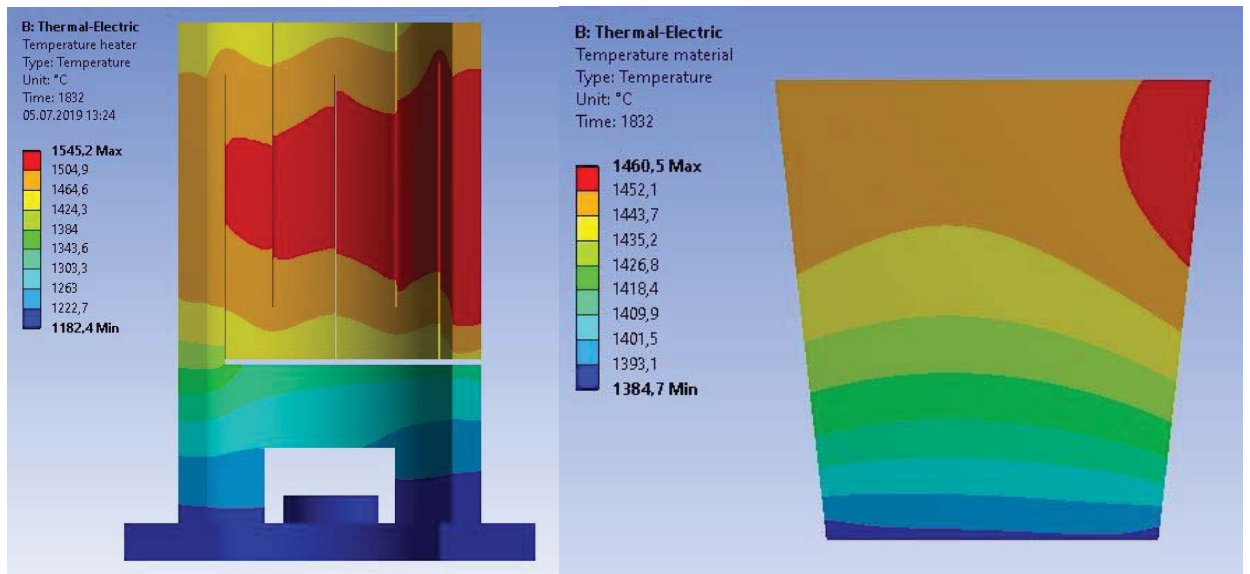


Рисунок 26 — Распределение температуры а) на стенках нагревателя б) на стенках тигля

теплового поля на стенке нагревателя и стенке тигля.

Проведены исследования взаимосвязи условий направленной кристаллизации, исходного состава сырья (высокочистого металлургического кремния, Upgraded metallurgical silicon, UMG-Si) и электрофизических свойств мульткристаллического кремния (мультикремния). Зёрна в макроструктуре преимущественно направлены вдоль

оси роста слитка, что свидетельствует о плоском фронте кристаллизации. При этом, по данным метода наведённого тока, индуцированного лазером (LBIC), они содержат электрически активные когерентные $\Sigma 3$ границы (рисунок 27).

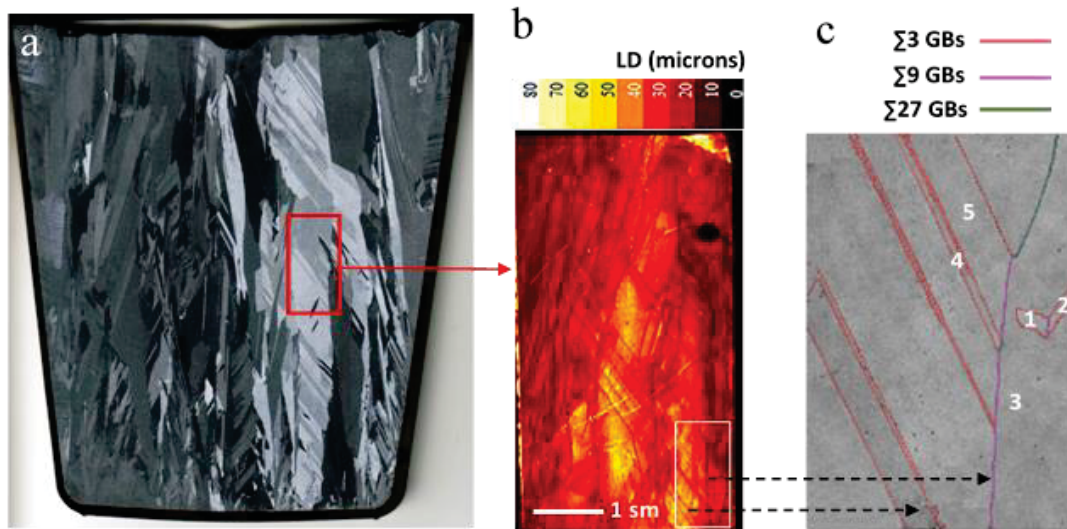


Рисунок 27 — а – сканированное изображение $\frac{1}{2}$ слитка 77Н; б – LBIC изображение области, обозначенной красным контуром на а; с – EBSD изображение с указанием типов CLS границ

Преципитаты при этом (светлые точки на изображении ПЭМ) равномерно распределены в областях зёрен, повышенной концентрации их вблизи границ не обнаружено (рисунок 28).

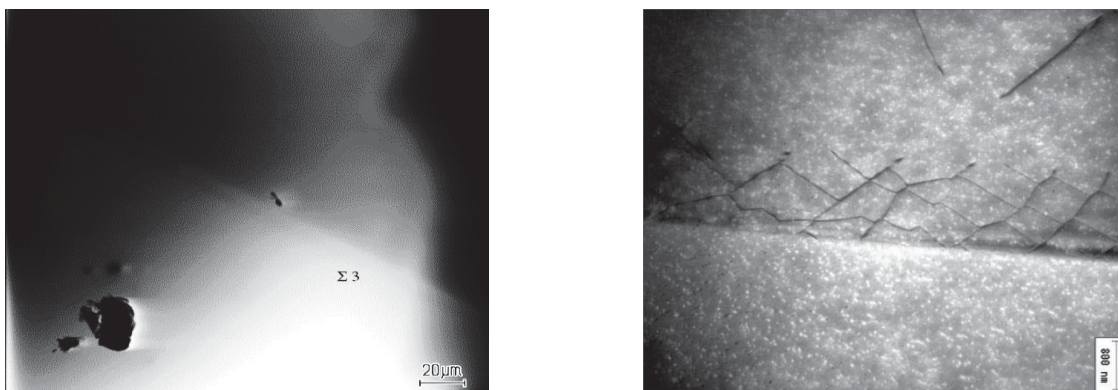


Рисунок 28 — а – EBI изображение; б – ПЭМ изображение

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении выделим наиболее важные результаты, полученные в 2019 году.

а) Параллельные измерения оптических и термодеполяризационных спектров позволяет отслеживать изменения концентраций двухвалентных лантаноидов и диполей $\text{Ln}^{3+}\text{-F}^-$ в дважды легированных кристаллах щелочноземельных фторидов во время фото-перезарядки. Это позволило доказать схему процесса перезарядки, включающую как перенос электрона между лантаноидами так и перемещение зарядокompенсирующего фтора. Термодеполяризационная спектроскопия является важным инструментом для изучения ионных процессов, сопровождающих перенос электронов.

б) На основе квантово-химических расчетов показано, что чем больше запрещенная зона кристалла, тем ниже относительно дна зоны проводимости располагаются уровни F-центров, следовательно, тем более глубокими становятся электронные ловушки, что увеличивает время передачи энергии активатору и затягивает процесс свечения.

в) На основе полученных экспериментальных и теоретических данных построены схемы расположения уровней двух- и трехвалентных редкоземельных ионов и F-центров в щелочноземельных галогенидах смешанного анионного состава.

г) Породы иркутной свиты в западной части Гарганской глыбы в целом полого погружаются в северо-западном направлении (азимут падения от 250 до 330^0 при углах наклона от 10 до 50^0) и осложнены крупными пологими флексурами северо-восточной вергентности и разломами. Очистка исходного кварцевого субстрата с выносом примесных компонентов происходила при пластической деформации высококремнеземистой толщи на локальных участках, секущих исходную слоистость породы.

д) Температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависит не только от чистоты кварцевых концентратов, из которых наплавлено кварцевое стекло, а в большей мере определяется характеристикой исходного кварцевого стекла. Стекла, полученные на основе кварцитов Восточного Саяна, обладают существенно более высокой устойчивостью к кристаллизации, чем стекла из жильного кварца Кыштымского месторождения (Урал), что говорит об их определенном преимуществе при производстве радиопрозрачных обтекателей ракет и тиглей для выращивания кремния.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Опубликованные статьи по проекту – 2019 г.

1. A. M. Fedorov, V. A. Makrygina, A. I. Nepomnyaschikh, A. P. Zhaboedov, A. V. Parshin, V. F. Posokhov, Yu. V. Sokolnikova. Geochemistry and petrology of superpure quartzites from East Sayan Mountains, Russia // *Acta Geochim.*- 2019.- V.38(1). - P.22–39, doi.org/10.1007/s11631-018-0268-5
2. Roman Shendrik, Alexandra Myasnikova, Alexey Rupasov, Alexey Shalaev. Role of electron and hole centers in energy transfer in BaBrI crystals // *Radiation Measurements.* – 2019.-V.122. - P. 17-21 DOI: 10.1016/j.radmeas.2019.01.008 (ИФ = 1,369 Q2)
3. Пещерова С.М., Якимов Е.Б., Непомнящих А.И., Орлов В.И., Феклисова О.В., Павлова Л.А., Пресняков Р.В. Зависимость объемных электрофизических свойств мультикремния от параметров разориентации зерен // *ФТП.* – 2019.- Т.53 (1). - С. 59-64
4. Mamontova S.G., Zelentsov, S.Z. Thermodynamic estimation of the reaction implementation possibility of beryllian indialite generation from oxides in the BeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system // *AIP Conference Proceedings.* – 2019. - V. 2069. - Номер статьи 040002 DOI: 10.1063/1.5089845 (Scopus)
5. Rusakov A.I., Shalaev A.A., Shendrik R.Y., Myasnikova A.S., Subanakov, A.K. Growth and spectroscopy of BaBrI crystals activated by Eu²⁺ ions // *AIP Conference Proceedings.* – 2019.- V. 2069.- Номер статьи 020002 DOI: 10.1063/1.5089830 (Scopus)
6. E A Radzhabov, V A Kozlovsky Electron transfer between heterogeneous lanthanides in BaF₂ crystals // *Radiation Measurements.* – 2019. – 122. –P. 63-66. doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.01.013 013 (ИФ = 1,369 Q2)
7. Д. Софич, С. Доржиева, О. Чимитова, Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова, Ж.Г. Базарова, Р. Шендрик Гиперчувствительный переход 5D₀-7F₂ трехвалентного европия в двойных молибдатах // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* – 2019. - Том 83, № 3. - С. 384–387
8. Егранов А.В., Шендрик Р.Ю., Сизова Т.Ю., Козловский В.А. Являются ли фотохромные центры в щелочноземельных фторидах аналогами dx центров в полупроводниках? // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2019. - том 83 (3). -С. 376-383, 2019
9. Е. А. Раджабов, Р.Ю. Шендрик. Эффективная апконверсия в щелочноземельных фторидах, активированных ионами Yb³⁺-Ho³⁺ // *Известия РАН. Серия физическая*– 2019. - том 83 (3). -С.360-364, doi: [10.1134/S0367676519030190](https://doi.org/10.1134/S0367676519030190)

10. Волкова М.Г., Непомнящих А.И., Федоров А.М. Флюидные включения в «сливном» кварце Ока-Урикского блока (Восточный Саян) // Записки минералогического общества. – 2019. - Т.148, № 3. - С. 94-101. DOI: 10.30695/zrmo/2019.1483.07
11. Д. Софич, С. Доржиева, О. Чимитова, Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова, Ж.Г. Базарова, Р. Шендрик Люминесценция ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в двойных молибдатах // Физика твердого тела.- 2019.- Т.61.- В.5.-С. 943-945
12. Н.Г. Чуклина, А.С. Мысовский, Механизм диффузии автолокализованной дырки в кристалле фторида бария // Известия РАН. Серия физическая. – 2019. - Т. 83. - № 3.- С. 316-319. DOI: 10.1134/S0367676519030050 (англ. DOI:) (Scopus)
13. T. Sizova, E. Radzhabov, R. Shendrik, A. Egranov, A. Myasnikova. Optical absorption spectra of X-ray irradiated alkaline earth fluoride crystals doped with divalent rare-earth ions studied by thermal bleaching // Radiation measurement.- 2009.-V.125.- P. 25-28 <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.04.014> (ИФ = 1,369 Q2)
14. Р. Ю. Шендрик, И. И. Ковалев, А. И. Русаков, Ю.В. Сокольникова, А. А. Шалаев Люминесценция кристаллов BaBrI , активированных ионами Ce^{3+} . // Физика твердого тела.- 2019.-Т.61.- Вып.5.- С.930-933
15. Е. А. Раджабов, В. Козловский. Перенос электрона между разнородными лантаноидами в кристаллах BaF_2 - II Механизмы переноса // Физика твердого тела.- 2019.- Т.61.- Вып.5.- С.888-891
16. А. А. Шалаев, А. И. Русаков, Р. Ю. Шендрик, А.К. Субанакоев, Ю.В. Сокольникова, А.С. Мясникова «Выращивание и оптические свойства щелочноземельных галоидных сцинтилляционных кристаллов» // Физика твердого тела.- 2019.- Т. 61.- Вып.5.-С.892-897
17. Непомнящих А.И., Жабоедов А.П., Волкова М.Г., Федоров А.М., Яшин В.Н. Комбинированная технология обогащения кварцитов Восточного Саяна // ФТППРИ.- 2019.- №3.- С. 113-121, DOI: 10.15372/FTPRPI20190314.
18. N. Chuklina, A. Mysovsky, Theoretical study of self-trapped hole diffusion in CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 crystals // Radiation Measurements. – 2019. –V.128.- 106135, (ИФ = 1,369 Q2)
19. Мясникова А.С., Богданов А.И. Влияние ионов In^{3+} и Ga^{3+} на запрещенную зону кристаллов щелочно-земельных фторидов: неэмпирический расчет // Оптика и спектроскопия.- 2019.- Т.126.- № 4.- С. 428-431 DOI: 10.21883/OS.2019.04.47511.331 (англ. DOI: 10.1134/S0030400X19040167) (ИФ = 0,801 Q4 Q4).
20. Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю., Русаков А.И., Сокольникова Ю.В., Мясникова А.С. Выращивание и исследование сцинтилляционных свойств кристаллов BaBrI ,

активированных ионами самария // Физика твердого тела. - 2019.- Т. 61.- Вып. 12.- С. 2396-2399. DOI: (англ. DOI:) (ИФ = 0,950 Q4)

21. Mamontova, S. and Zelentsov, S. Calculation of the main thermodynamic constants of beryllian indialite and the phases forming it in the sol-gel process // J. Sol-Gel Sci. Technol.-2019.- V. 92, №2.- P.327–330. doi.org/10.1007/s10971-019-04976-7. (ИФ 1,986, Q1)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Список исполнителей задействованных в программе.

Научные сотрудники

- | | | |
|-----|-------------------|-------------------------------|
| 1. | Егранов А.В. | Вед.научный сотру,д.ф-м.н. |
| 2. | Мясникова А.С. | Ст.научный сотрудник,к.ф-м.н. |
| 3. | Шалаев А.А. | Ст.научный сотрудник,к.ф-м.н. |
| 4. | Шендрик Р.Ю. | Ст.научный сотрудник, к.ф-м.н |
| 5. | Сизова Т.Ю. | Ст.научный сотрудник, к.ф-м.н |
| 6. | Пещерова С.М. | Ст.научный сотрудник, к.ф-м.н |
| 7. | Сокольникова Ю.В. | Ст.научный сотрудник, к.х.н. |
| 8. | Волкова М.Г. | Научный сотрудник,к.г-м.н. |
| 9. | Мамонтова С.Г | Научный сотрудник,к.г-м.н. |
| 10. | Пресняков Р.В. | Научный сотрудник, к.ф-м.н |
| 11. | Богданов А.И. | Научный сотрудник, к.ф-м.н |
| 12. | Попов Н.В. | Мл.научный сотрудник, к.ф-м.н |
| 13. | Софич Д.О. | Мл.научный сотрудник |
| 14. | Жабоедов А.П. | Мл.научный сотрудник |
| 15. | Русаков А.И. | Мл.научный сотрудник |

Инженеры-исследователи, аспиранты

- | | | |
|-----|-------------|----------|
| 16. | Зимин М.Д. | Аспирант |
| 17. | Дергин А.А. | Аспирант |
| 18. | Иванов А.А. | Аспирант |

Инженерно-технический персонал

- | | | |
|-----|------------------|--------------------|
| 19. | Елисеев И.А. | Начальник ОУ |
| 20. | Середкин Е.А. | Ведущий инженер |
| 21. | Калиновский Г.И. | Ведущий инженер |
| 22. | Пономарёва В.Ю. | Ведущий инженер |
| 23. | Паклин А.С. | Ведущий инженер |
| 24. | Бобина Н.С. | Ведущий инженер |
| 25. | Ивашечкин В.Ф. | Главный специалист |
| 26. | Соломеин О.Н. | Ведущий инженер |
| 27. | Непомнящих А.А. | Ведущий инженер |
| 28. | Романов В.С. | Ведущий инженер |
| 29. | Козловский В.А. | Ведущий инженер |
| 30. | Шпак Е.О. | Ведущий инженер |
| 31. | Кохов А.И. | РВК |