

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В НЕОДНОРОДНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЯХ

А. Е. Кох

*Лаборатория роста кристаллов,  
Институт геологии и минералогии СО РАН , Новосибирск, Россия  
[a.e.kokh@mail.ru](mailto:a.e.kokh@mail.ru)*

*План доклада:*

- 1) *Общие рассуждения*
- 2) *Метод Киропулоса (LBO)*
- 3) *TSSG метод (BBO)*
- 4) *Метод Чохральского (Парателлуриит)*
- 5) *Заключение*

Ольхон - 2013

# Control methods in crystal growth

Contact

Rotation of crystal and/or crucible,  
use of stirrer

Contact free

Action by means of physic fields

Gravity field

Electro-magnetic field

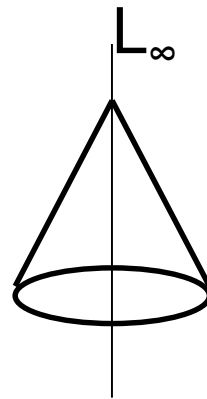
**Heat field**

**Characterized by:**

- **Stability**
- **Uniformity**
- **Symmetry**

*Search of the ways to control the processes of heat-mass transfer is always actual, because the latter mainly determines crystal quality*

*For all axisymmetric, including Czochralski and Kyropoulos, methods it is axiom to use strictly stable and stationary conditions with appropriate temperature gradients in vertical and radial directions. In that way the heat field would have the symmetry of immobile cone ( $L_{\infty}/\infty P$ ).*



$L_{\infty}/\infty P$

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,  
МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

И.В. Мочалов  
ВЫРАЩИВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Конспект лекций  
Часть 2



Санкт-Петербург  
2012

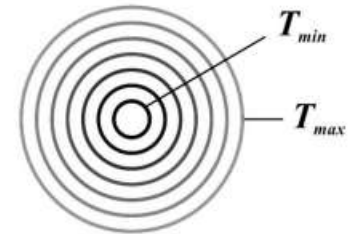
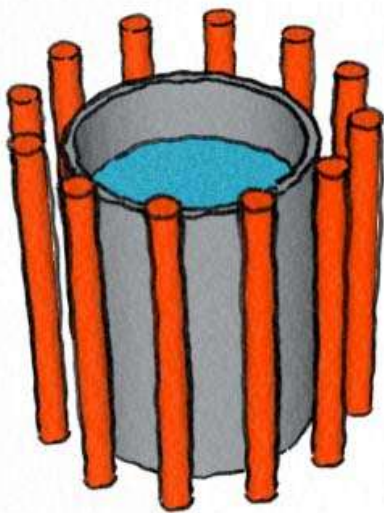
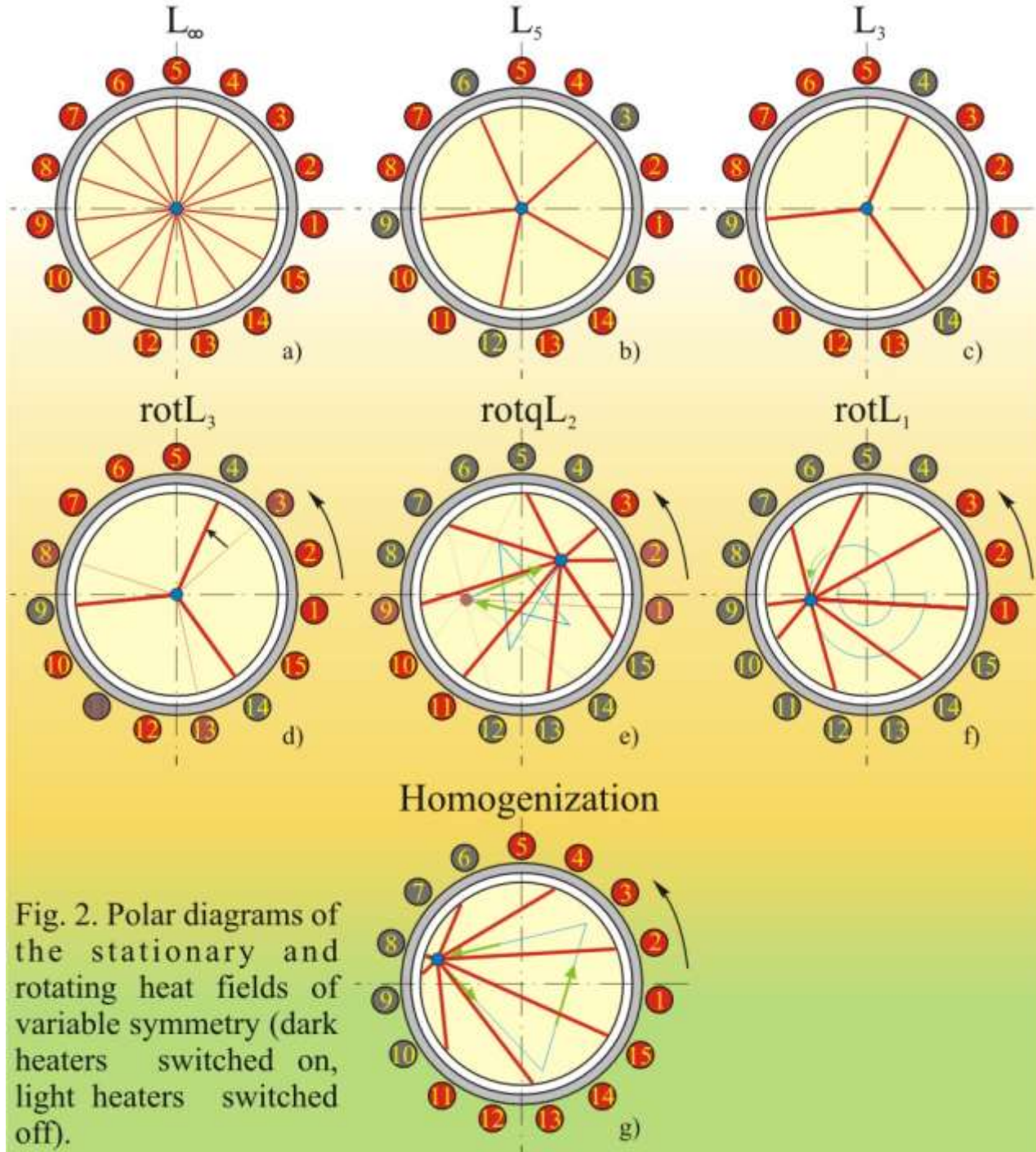


Рис. 32. Изотермы в тигле с расплавом ( вид сверху )

Principal design  
of the heaters



*A main point is to produce heterogeneous heat field with stationary or cyclically changing parameters. Various symmetries and amplitude-frequency characteristics of the heat field may be achieved by commutation of vertically aligned heaters placed around container.*



**LBO ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ )** crystal is well-known as a high efficiency frequency-converter of laser radiation and has been routinely used in non-linear optics for the last 20 years. Its applying in broad-aperture high power laser systems was limited due to difficulties to grow crystals with big sizes.

## **Advantages**

Broad transparency range, high laser damage threshold and wide acceptance angle.

## **Main NLO properties**

Transparency range 165 - 3200 nm

Nonlinear coefficient  $d_{31}=1.05$  pm/V

Laser damage threshold 25 GW/cm<sup>2</sup> at 1064nm

Conversion efficiency 40-60% (1064nm to 532nm)

Angular tolerance 4.6 mrad

Temperature tolerance 3,2 K

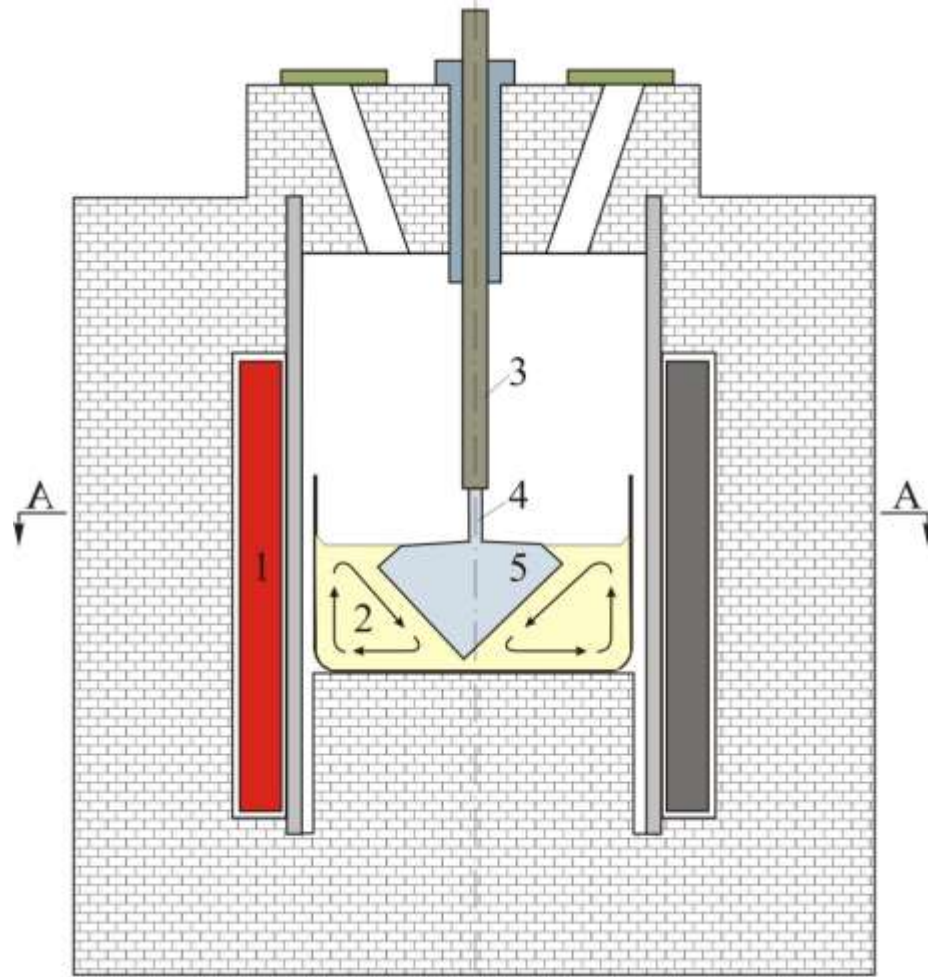
Thermal conductivity 3,5 W/m/K

## **Main physical properties**

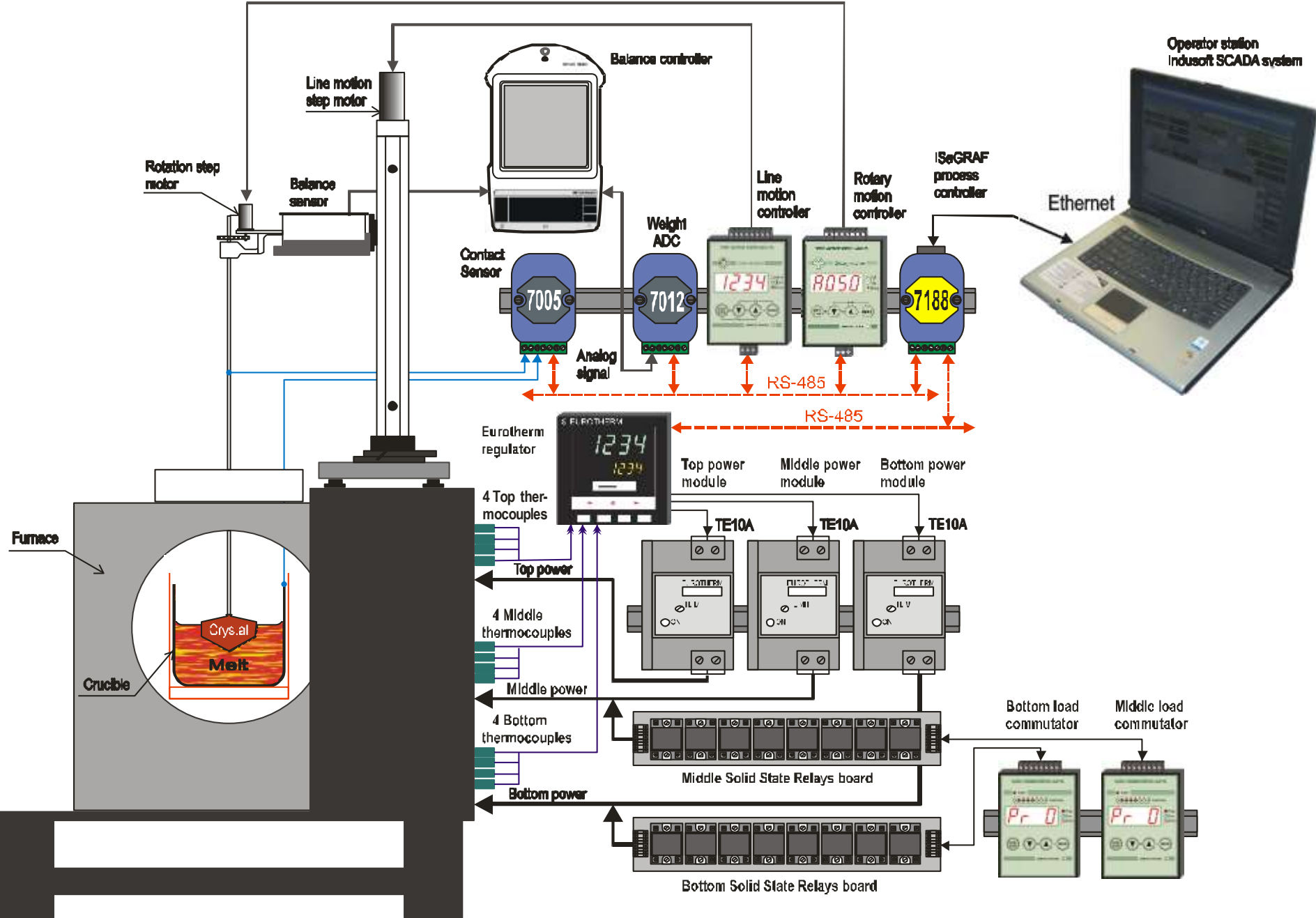
Incongruent melting at 834°C

Space group  $\text{Pna}2_1$  (rhomboh system)

Lattice constants:  $a = 8.4473 \text{ \AA}$     $b = 7.3788 \text{ \AA}$     $c = 5.1395 \text{ \AA}$

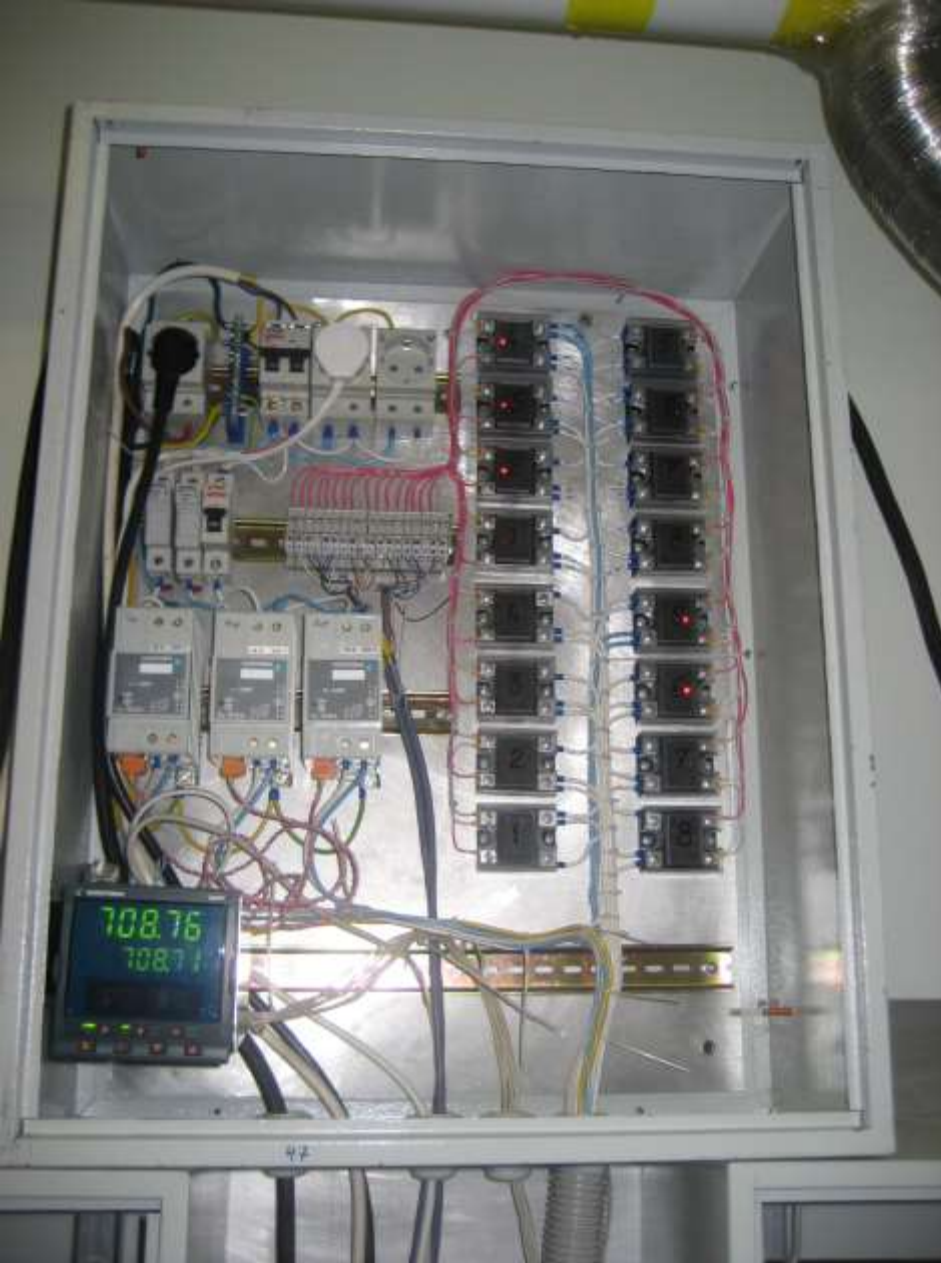


Schematic of the setup for LBO crystal growth by Kyropulos method



**LBO growth station with ISaGRAF process controller and SCADA system**

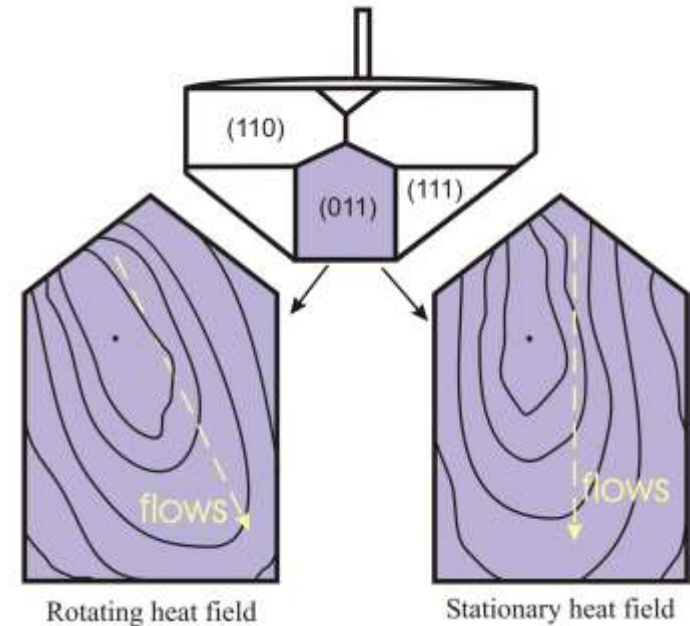
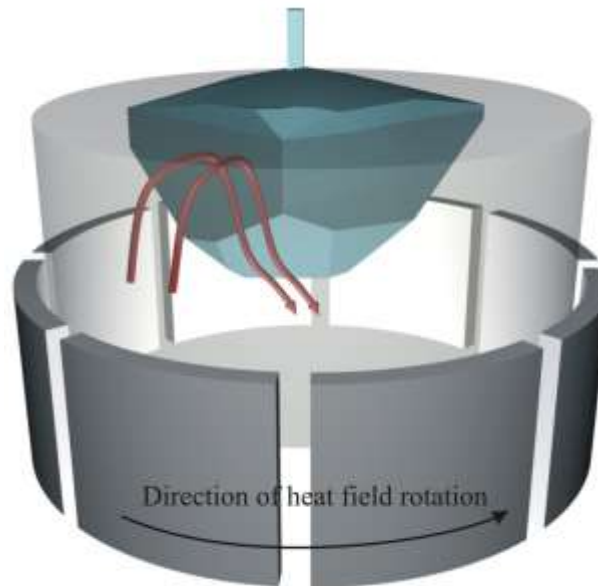
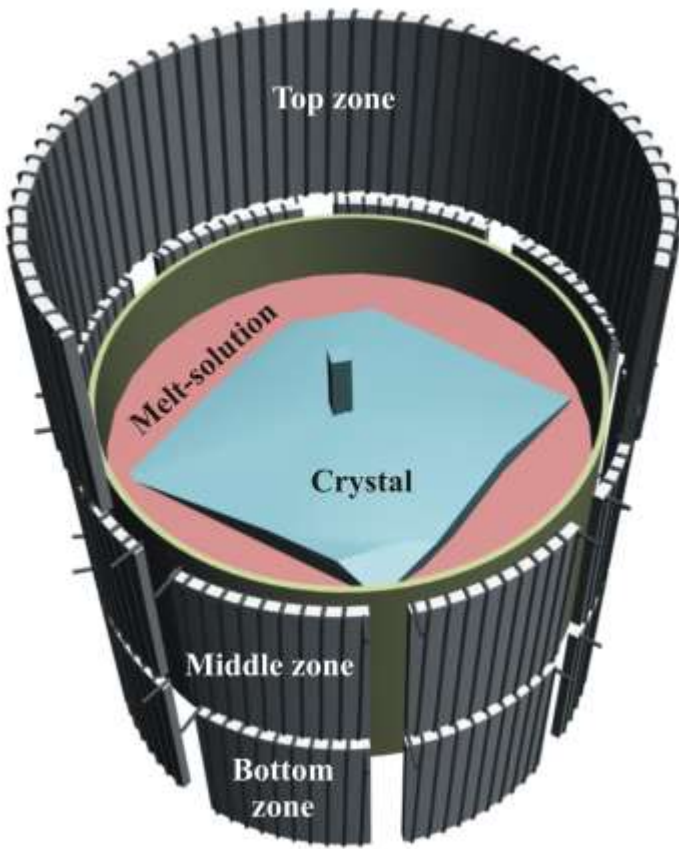




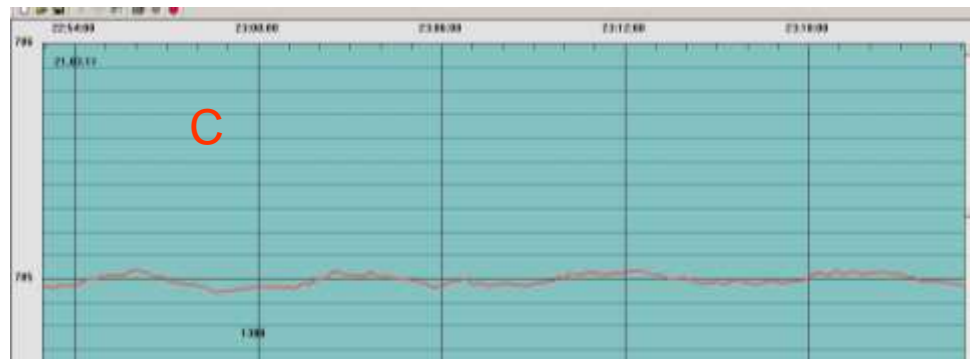
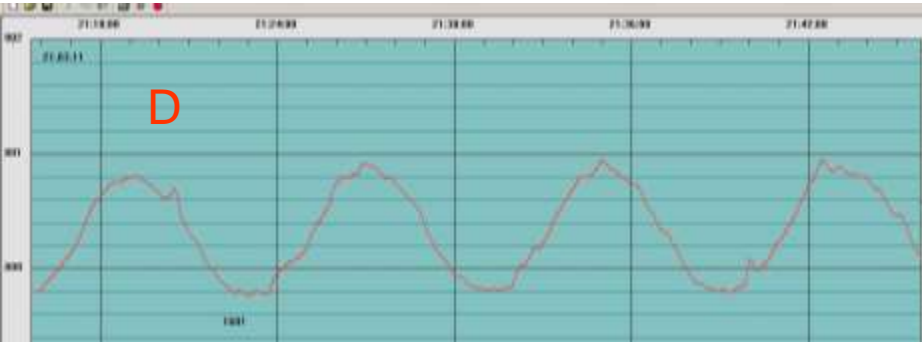
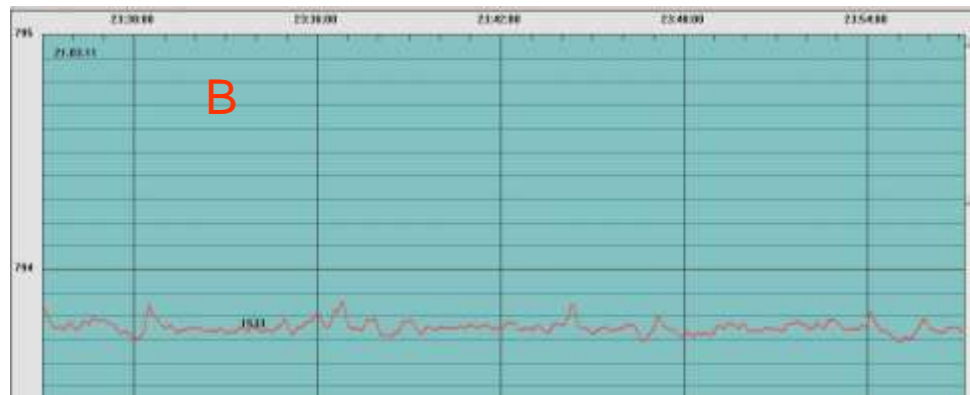
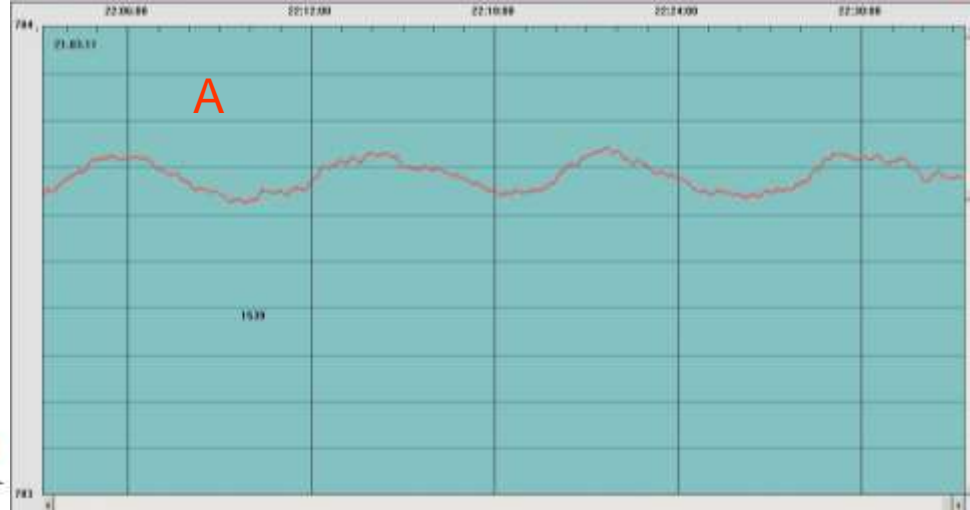
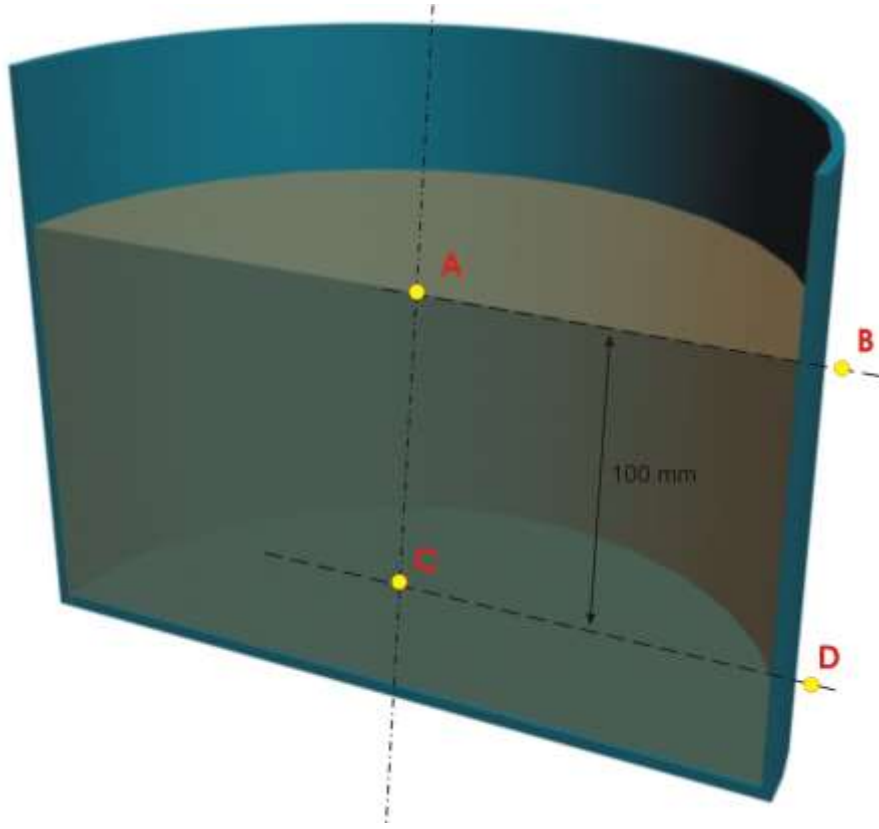
System control boxes

In order to control the heat-mass-transfer processes in LBO crystal growth, the station with 3 heating zones was designed.

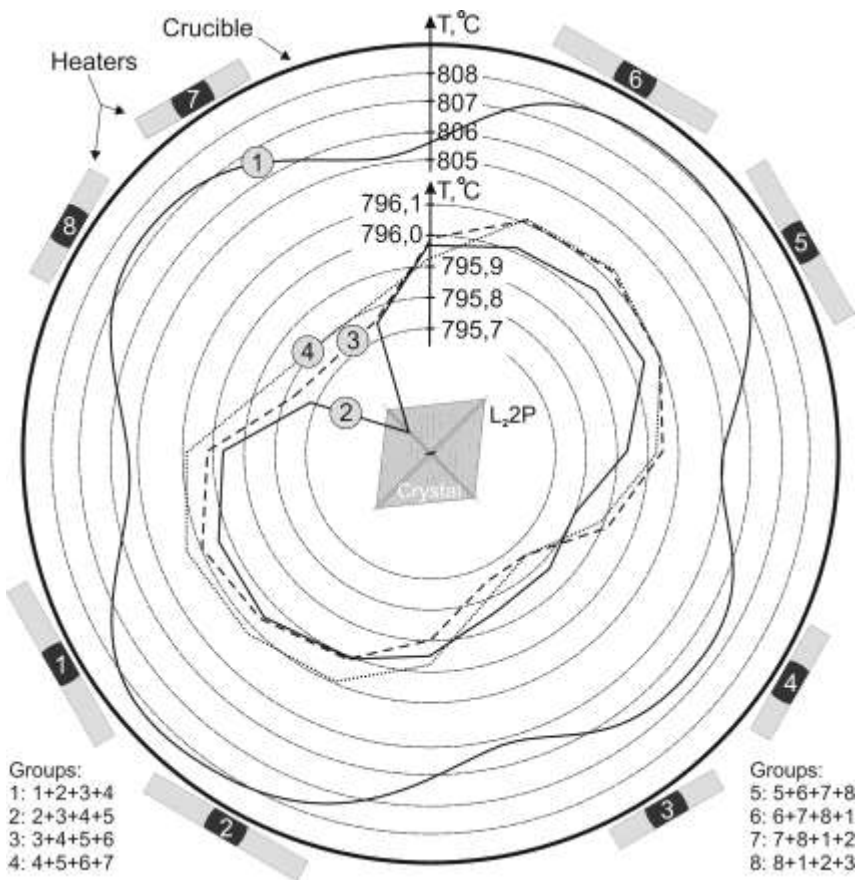
The bottom and middle zones of the furnace are composed of 8 heating elements. Connection of the heating elements of the bottom and middle zones is realized through two separate load commutators. It allows simultaneously switch on any of the heating elements in any sequence and for any time period (realization of the heat field rotation). The top zone provides the favorable axial gradient in the growth medium. Adjustment of the surface temperature distribution during seeding and control of the heat field symmetry during crystal growth are set mainly by the middle zone. The bottom zone is responsible for switching of the “hot spots” on the bottom part of the crucible wall stimulating upward convection with azimuthal component.



# Temperature oscillations:



# Experimental temperature measurements



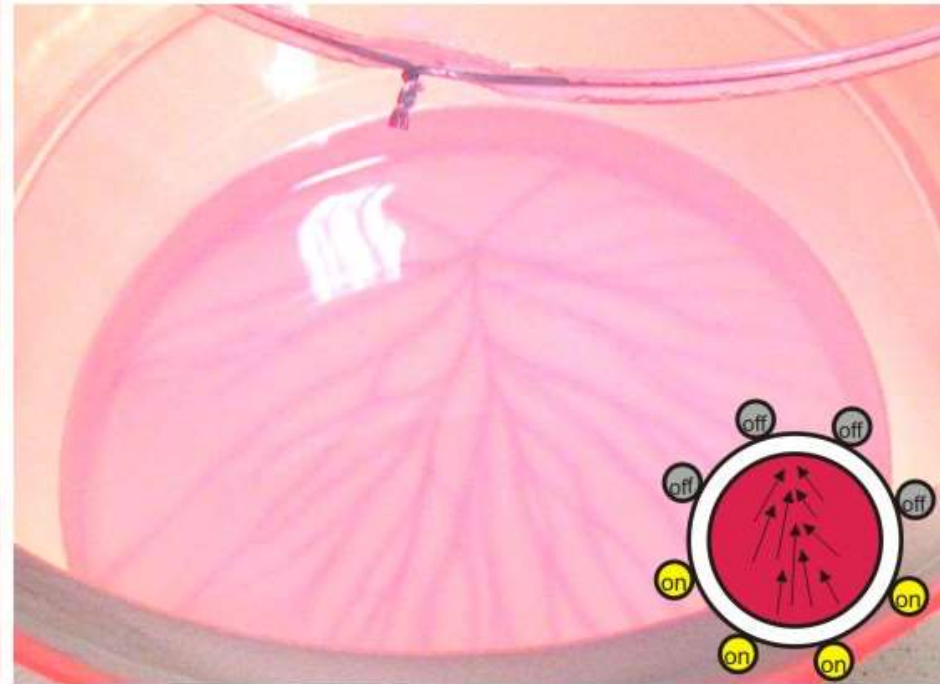
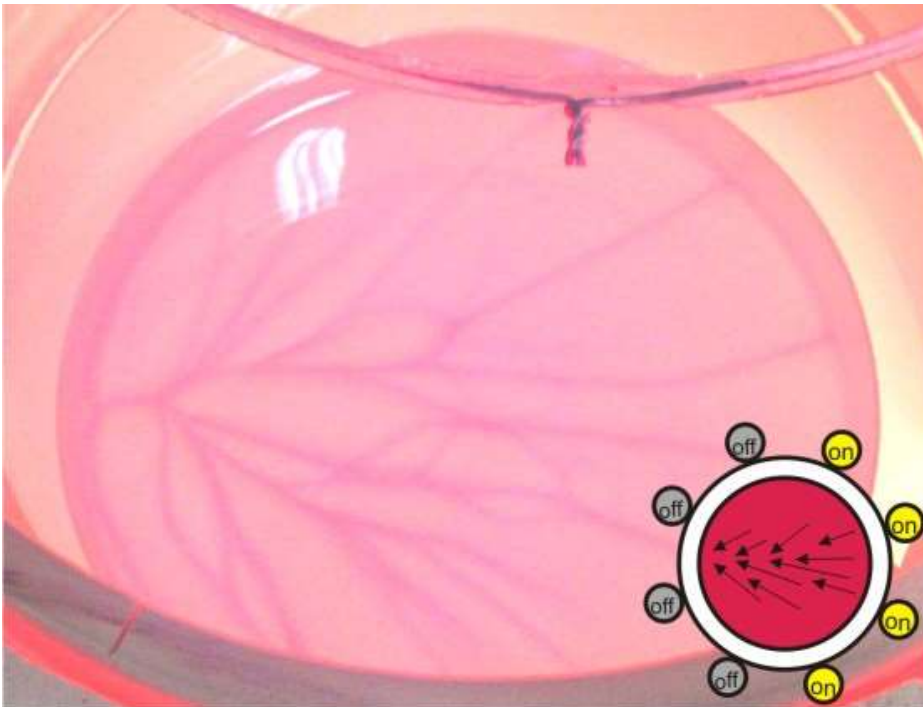
**That gives reliable seeding and growth of a "symmetric" crystal.**



Measured temperature distributions on melt-solution surface at radius 80 (curve 1) and 24 mm (curves 2, 3, 4). Switching period is 3 sec. Additional time for power load: 0.5 sec for group 6 (curve 3), 0.5 sec for group 6 and 0.1 sec for group 4 (curve 4).

# Homogenization of the melt-solution is a very important stage prior to the crystal growth

*Homogenization procedure of the melt is due to essentially one-sided heating. This was achieved by prolonged period between switchings (more than 15 minutes). In this case extremely high radial temperature gradient produces intensified natural (thermogravitational and thermocapillar) convection. Convective pattern at the surface of melt clearly indicates direction of prevalent flow which will be turned relative to the crucible after next switching of heaters.*



*After homogenization switching period was set to 3 sec for crystal growth. For such period between switching the symmetry of the heat field becomes to rhombic and temperature oscillations doesn't exceed the accuracy of regulation  $\pm 0.1K$*

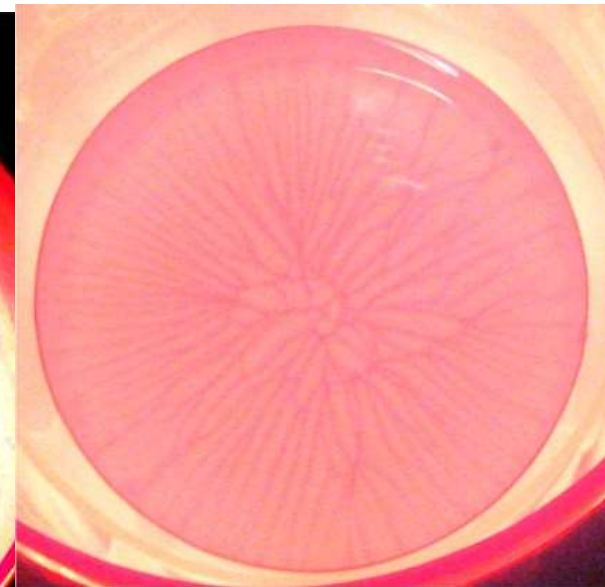
*Symmetry of the heat field may be demonstrated by convective pattern at the surface of melt 2-3 sec just after opening the cover. After  $\sim 3-5$  sec a cold flow from the top breaks rhombic symmetry of the flows on a melt surface*



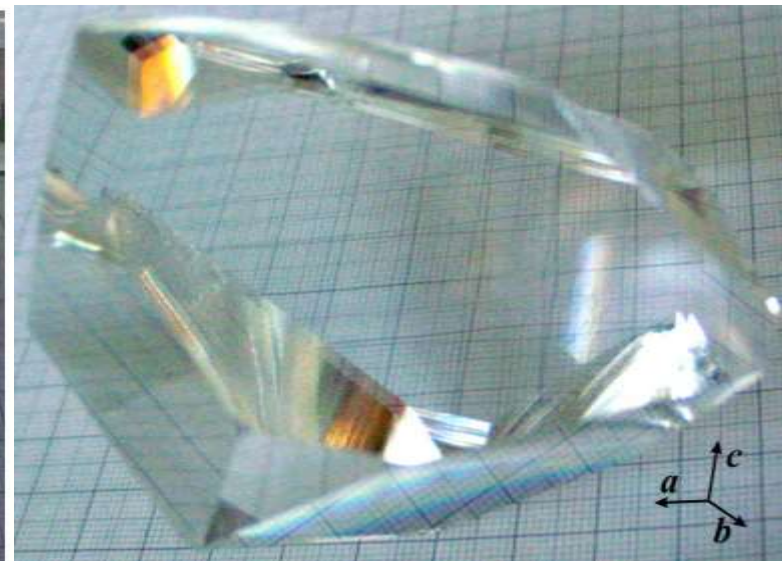
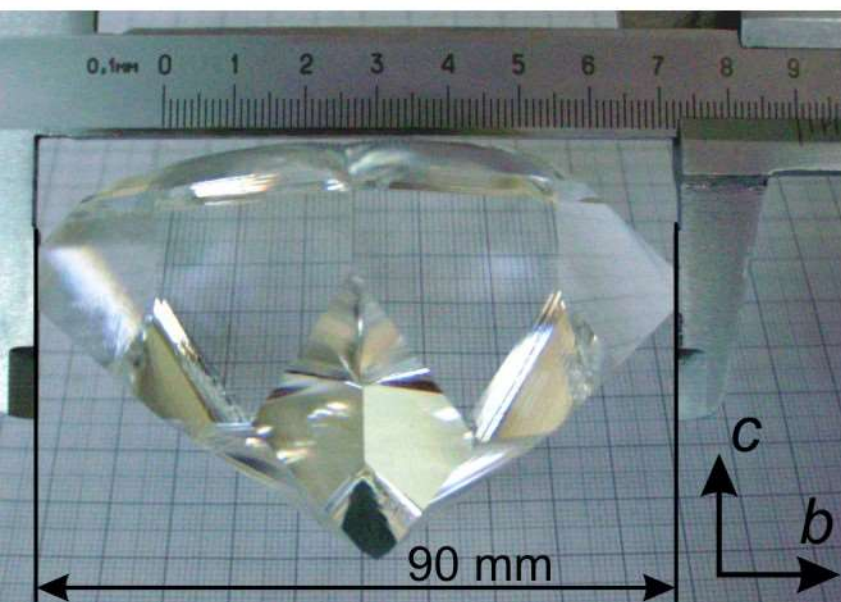
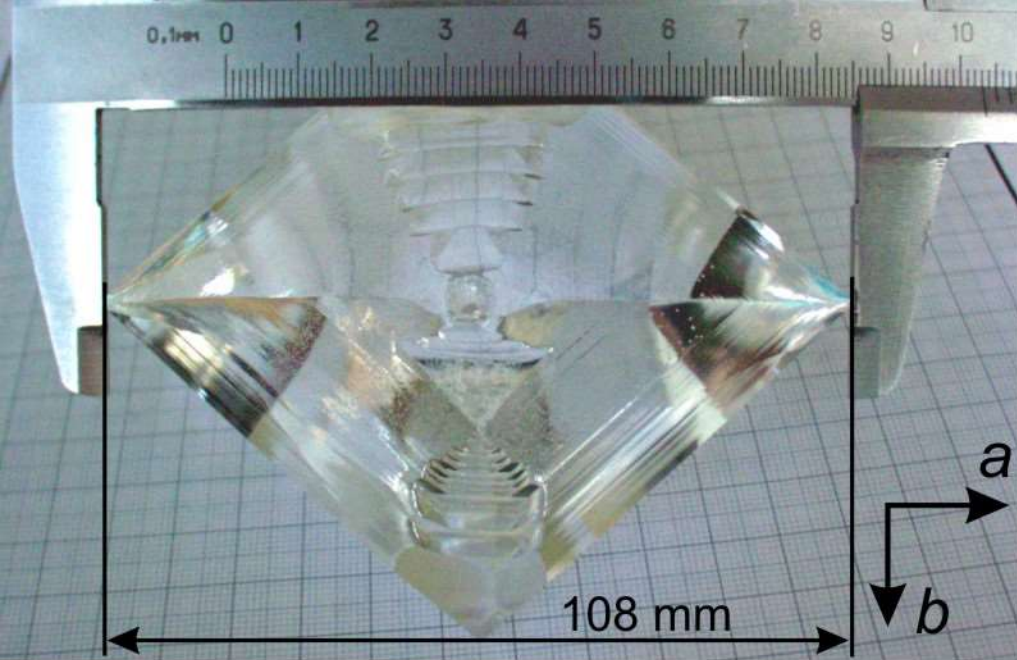
After 1 sec



After 3 sec



After 5 sec



LBO crystal 429g of weight grown from 120 mm crucible

Our progress in LBO crystal growth:

**Weight = 816.6 grams**  
**Crucible diameter 140 mm**





Our progress in LBO crystal growth:



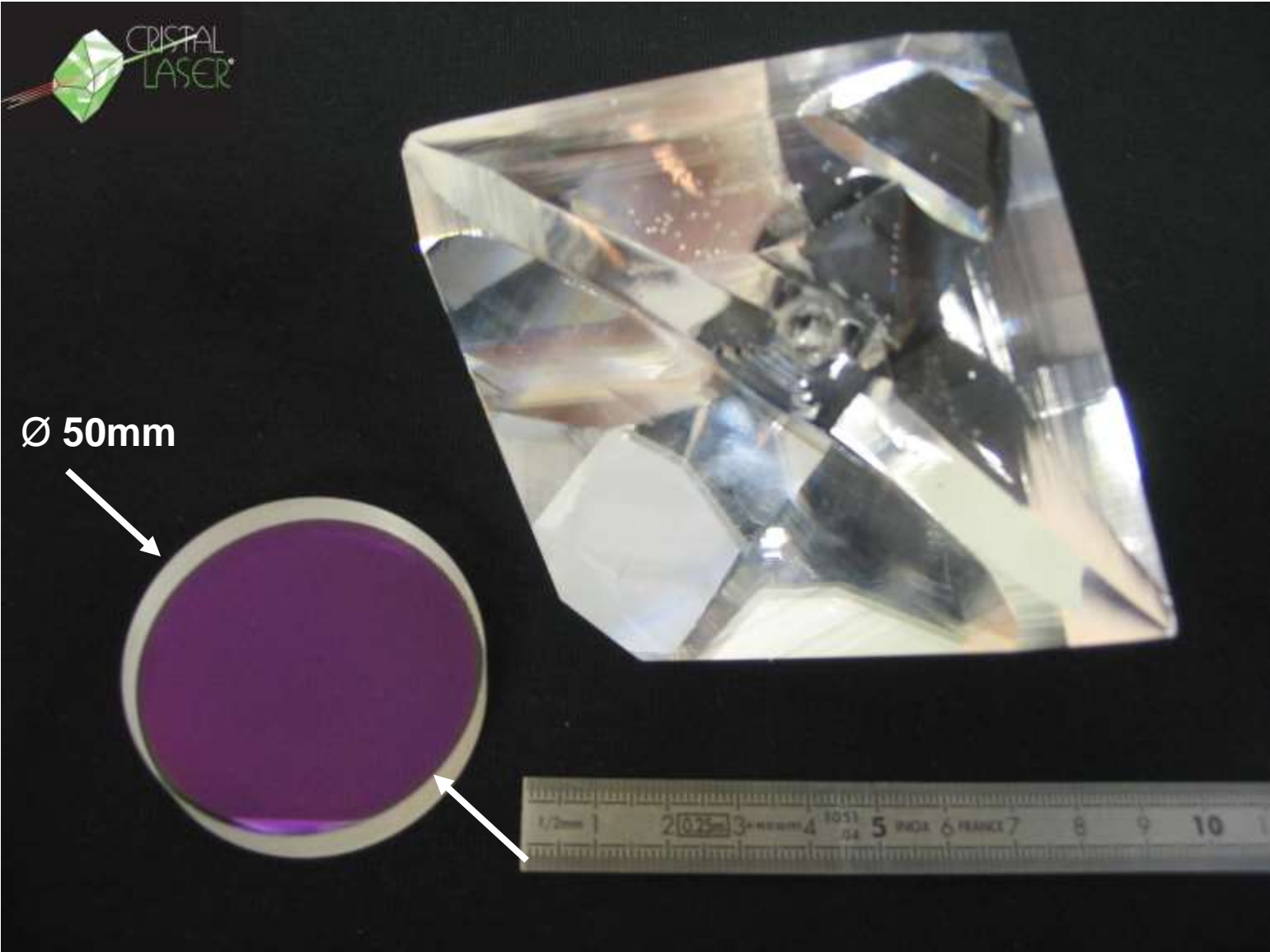
**Weight = 1033 grams**  
**Crucible diameter 160 mm**

Our progress in LBO crystal growth:

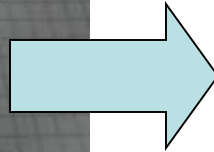
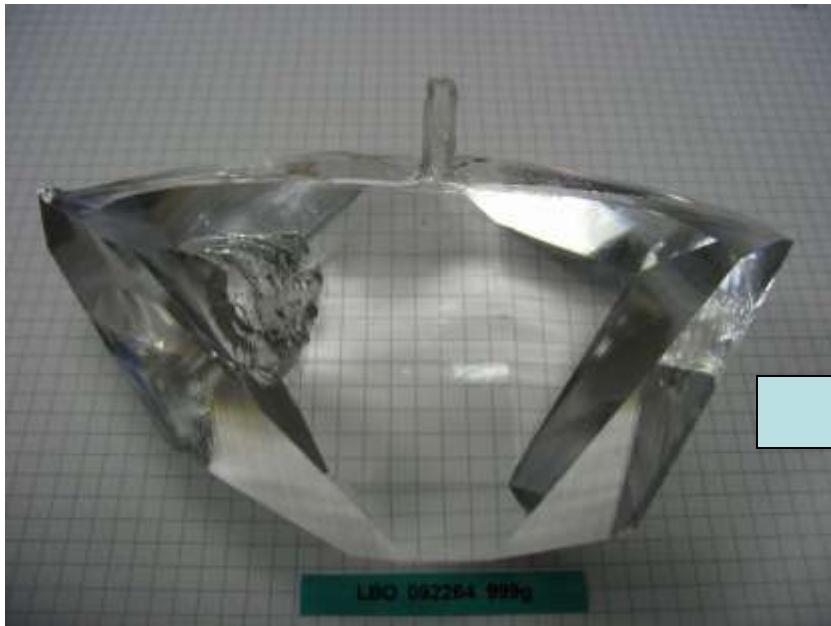


**Weight = 1733 grams**  
**Crucible diameter 180 mm**

# Large-aperture coated NLO element from LBO



Two NLO elements with diameter 65 mm and thickness 9 mm  
for THG@351nm,  $\Theta = 44.7^\circ$  and  $\Phi = 90^\circ$

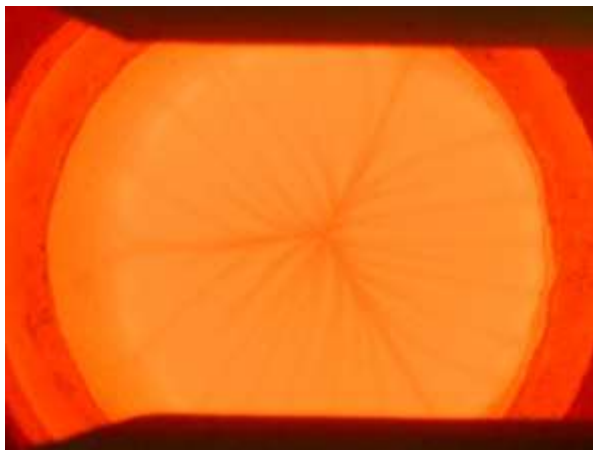
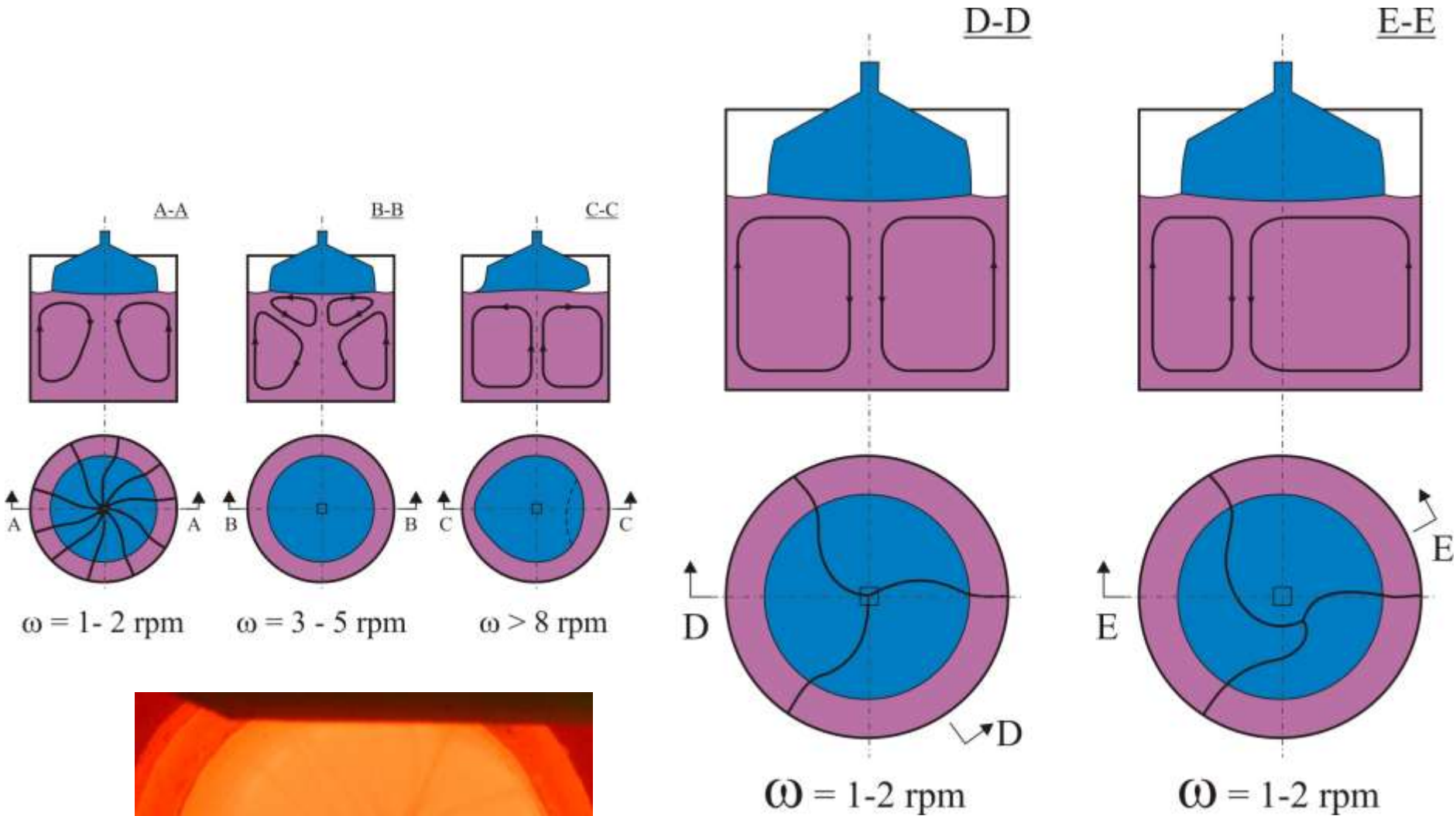


# ВВО

## Физические свойства

Химическая формула	$\text{BaB}_2\text{O}_4$
Температура плавления, °C	1095( $\alpha$ -фаза)
Фазовый переход, °C	925
Кристаллическая структура	Ромбоэдрическая
Точечная группа	R3c
Параметры элементарной ячейки, Å	$a=12.726 \pm 0.001$ $c=12.726 \pm 0.001$
Твердость по Моосу	4.5
Гигроскопичность	средняя
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	3.849
Теплоемкость, J/kg·K	490
Теплопроводность (W/m/°C):	
перпендикулярно оси a	1.2
параллельно оси c	1.6
Коэф теплового расширения, (10 <sup>-6</sup> /°C)	4(a)      36(c)
Спайность	по {001} слабая
<b>Оптические свойства</b>	
Область прозрачности (50%), μm	0.196 - 2.2
<b>Применение</b>	
Нелинейная оптика, электрооптика	
Область генерации второй гармоники (ГВГ):	0.4096 - 3 μm

# Convective regimes for Czochraski growth



Flow patterns on the melt-solution surface

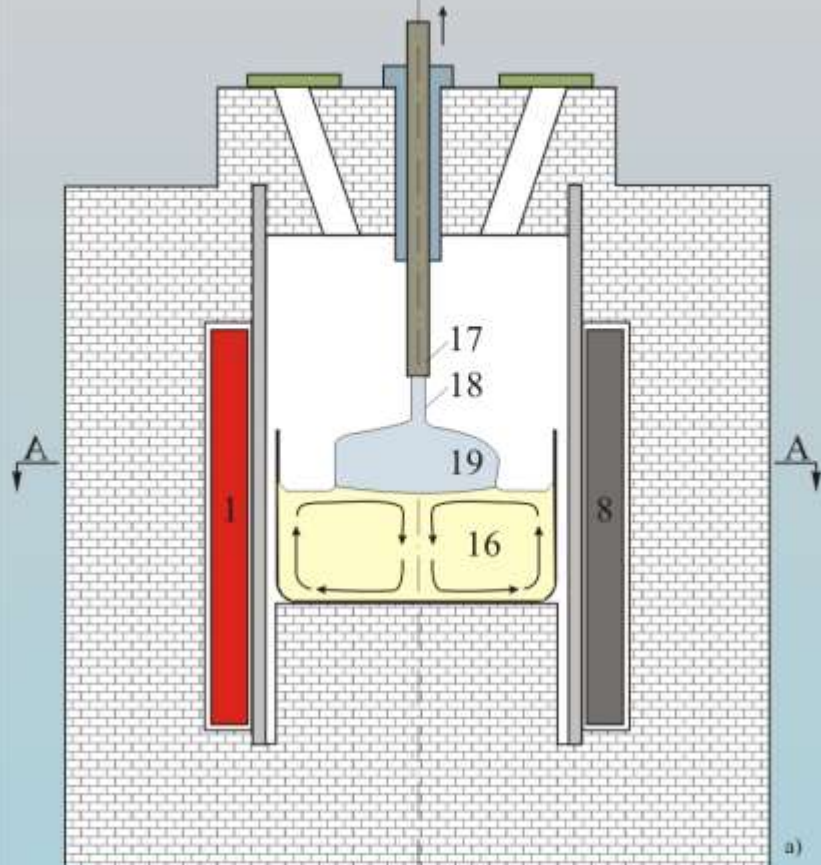
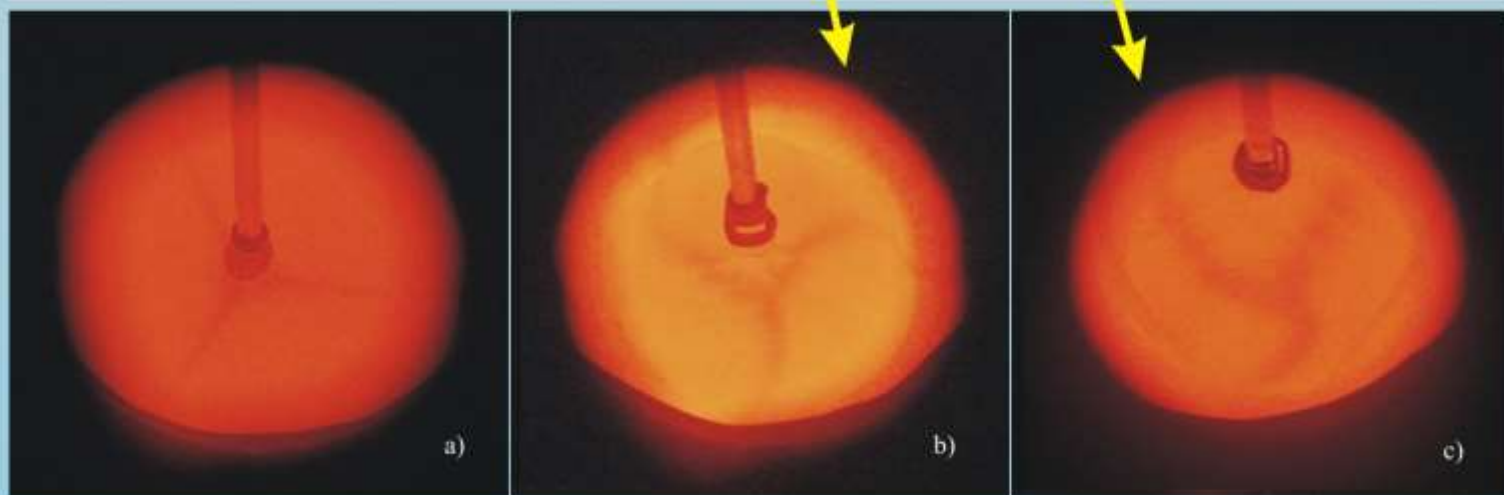
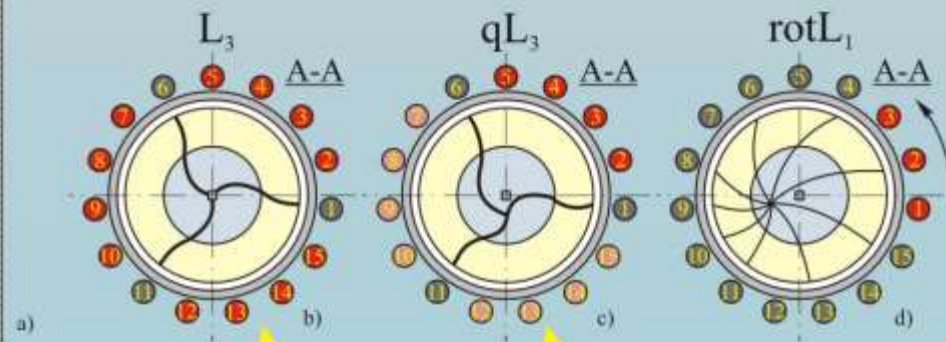


Fig. 1. a) Scheme of the setup for BBO crystal growth under change of heat field symmetry and its rotation: 1-15 - heating elements (dark - switched on, light - switched off); 16 - crucible with melt-solution; 17 - crystalholder; 18 - seed; 19 - growing crystal; b), c) Creation of the stationary third order symmetry and quasi symmetry heat fields, correspondingly; d) Rotation of the heat field.



Run number	Heat field symmetry	Temperature reduction interval, degC	Pulling, mm	Rotation, rpm	Initial charge, g	Crystal weight, g	Yield coefficient, g/(kg·deg)
1	L	117	11.6	4	850	121.2	1.2
2	L <sub>3</sub>	110	18.1	4	790	157.7	1.8
3	qL <sub>3</sub>	104	18.6	2	960	190.0	1.9
4	rotL <sub>1</sub>	116	15.2	-	880	177.0	1.7

Table 1 Experimental data on BBO crystals grown from the crucible 80 mm in diameter in the stationary and rotating heat fields of variable symmetry

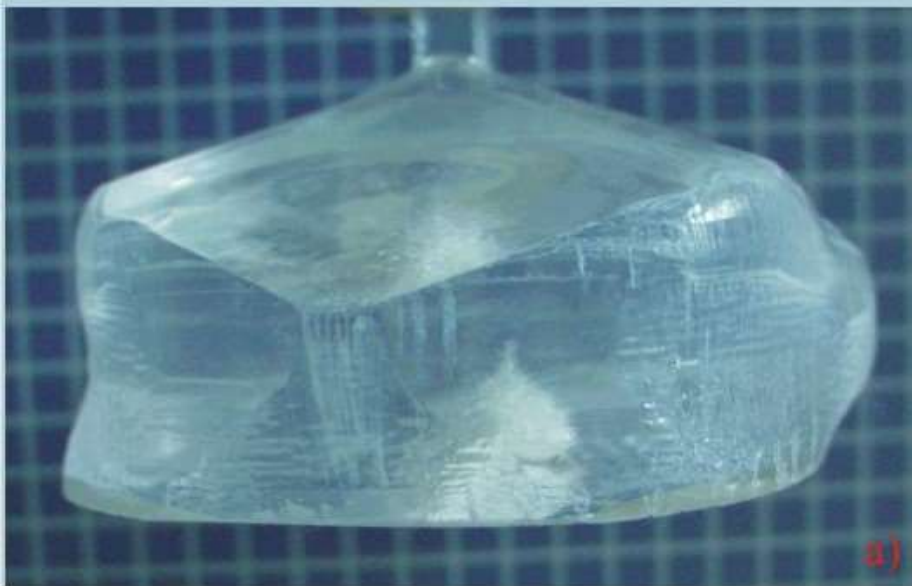


Fig. 3. Side view (a) and axial section of BBO crystal 16 mm in thickness (b) grown under heat field of qL<sub>3</sub> symmetry. Cell size is 5x5 mm<sup>2</sup>.



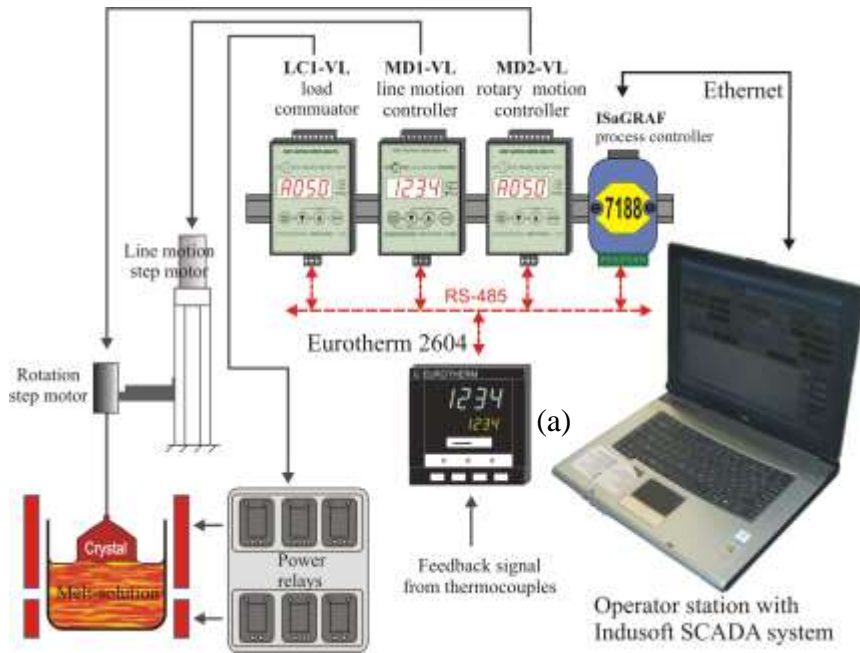


Fig.1. Growth station with IsaGRAF process controller, SCADA system and weight control

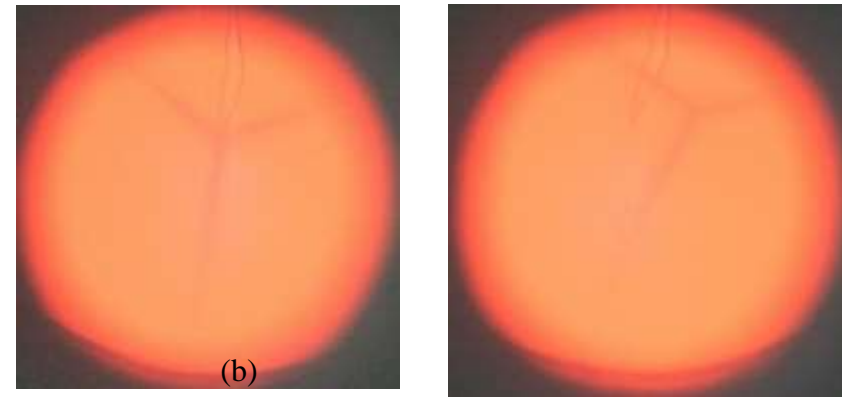
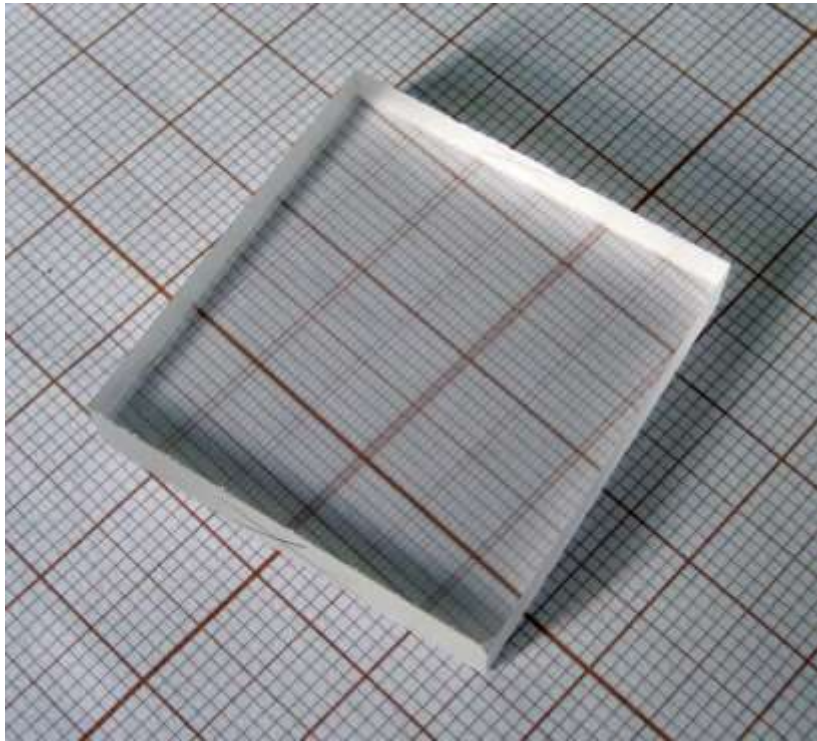


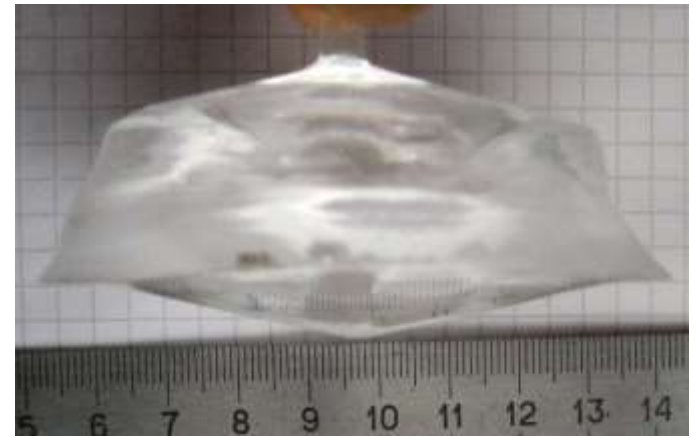
Fig. 2. (a) – nonsymmetric position of the CP on the melt surface; (b) – shifting of the CP to the center of the crucible by adjusting commutation time of the heaters.



Fig. 3. (a) – measurement points and orientation of temperature distribution plots versus crucible and the heaters; (b, c, d) – temperature distribution in the horizontal plane at the level of melt surface, 5 mm and 20 mm below, correspondingly



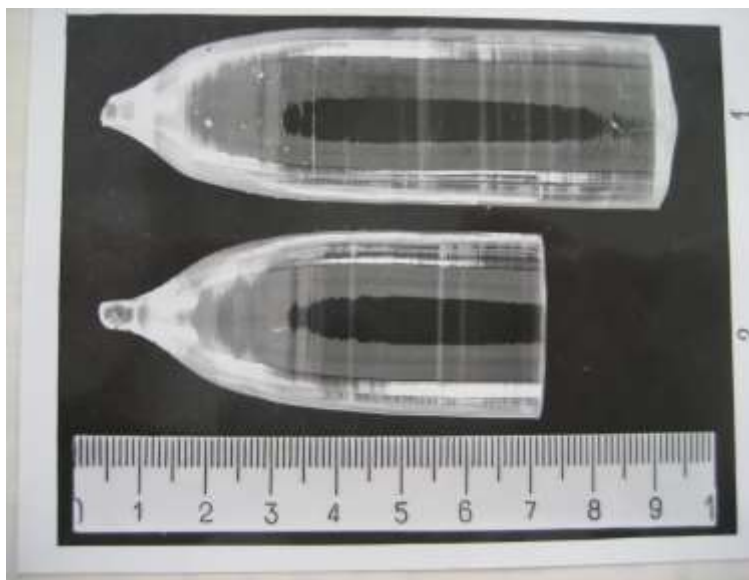
NLO element from BBO crystal:  
 $30 \times 30 \times 6 \text{ mm}^3$



BBO crystal grown from BBO-  
 $\text{NaBaBO}_3$  system, \_\_\_g. New design of  
the heater was used.

- **Physical properties:**
- **Chemical formula** TeO<sub>2</sub>
- **Crystal class** Tetragonal
- **Point group** D<sub>4</sub> – 422
- **Lattice constants** a = 4.796 Å  
c = 7.626 Å
- **Density** 6.00 g/cm<sup>3</sup>
- **Molecular weight** 159.61
- **Melting point** 733 °C
- **Mohs hardness** 4 (approximately)
- **Solubility** Virtually insoluble in water; Slightly soluble in dilute acids and bases
- **Color** Clear/colorless
- **Thermal expansion coefficient (20 °C)** || <110> 19.5 x 10<sup>-6</sup>/ °C  
|| <001> 6.1 x 10<sup>-6</sup>/ °C
- **Thermal conductivity** 30 ± 3 mW/cm \* °C
- **Mechanical impedance** 3.6 x 10<sup>6</sup> kg/m \* sec
- **Acoustic velocities (km/sec):**
- **Shear wave propagating along <110>** 0.617
- **Longitudinal wave propagating along <001>** 4.26
- **Transparency range** 0.33 - 5.0 μm

## Выращивание $\text{TeO}_2$ в высокоградиентных тепловых условиях (10 град/см)



«Высокоградиентные» кристаллы парателлурита, цилиндрическая форма кристаллов, в сечении – круг



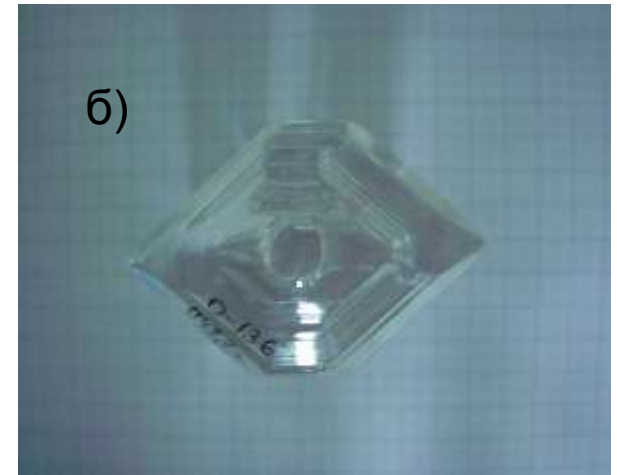
Коноскопические фигуры в «высокоградиентном» кристалле с остаточными термоупругими напряжениями и наведенной оптической двуосностью (овалы Кассини)

# Выращивание $\text{TeO}_2$ в низкоградиентных тепловых условиях (1-2 град/см)

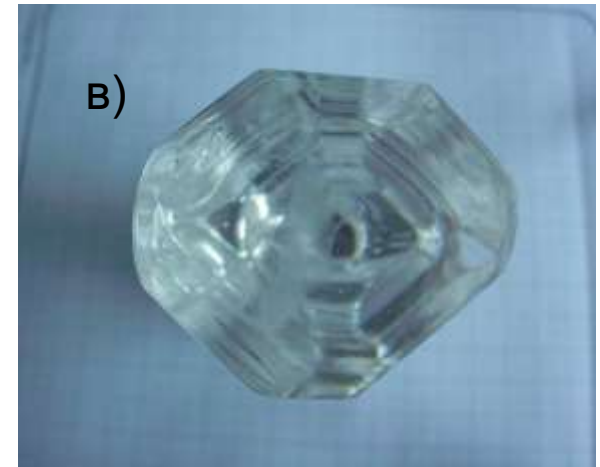
а)



б)

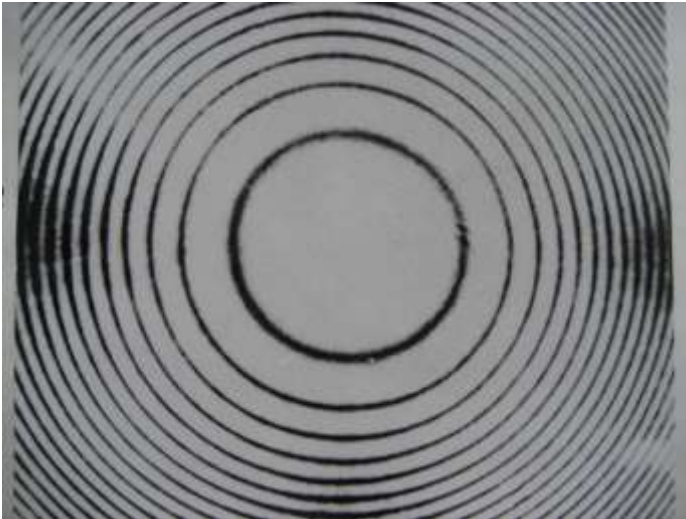


в)



«Низкоградиентный» кристалл парателлурифта: а) вид сбоку; б) вид сверху – сечение огранения боковой поверхности; в) вид снизу – грань (110) на фронте кристаллизации;

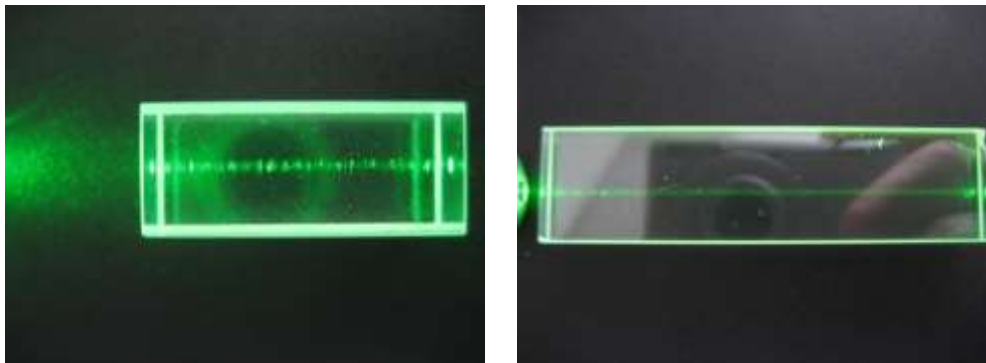
## Выращивание $\text{TeO}_2$ в низкоградиентных тепловых условиях (1-2 град/см)



Коноскопическая фигура оптически одноосного «низкоградиентного» кристалла.

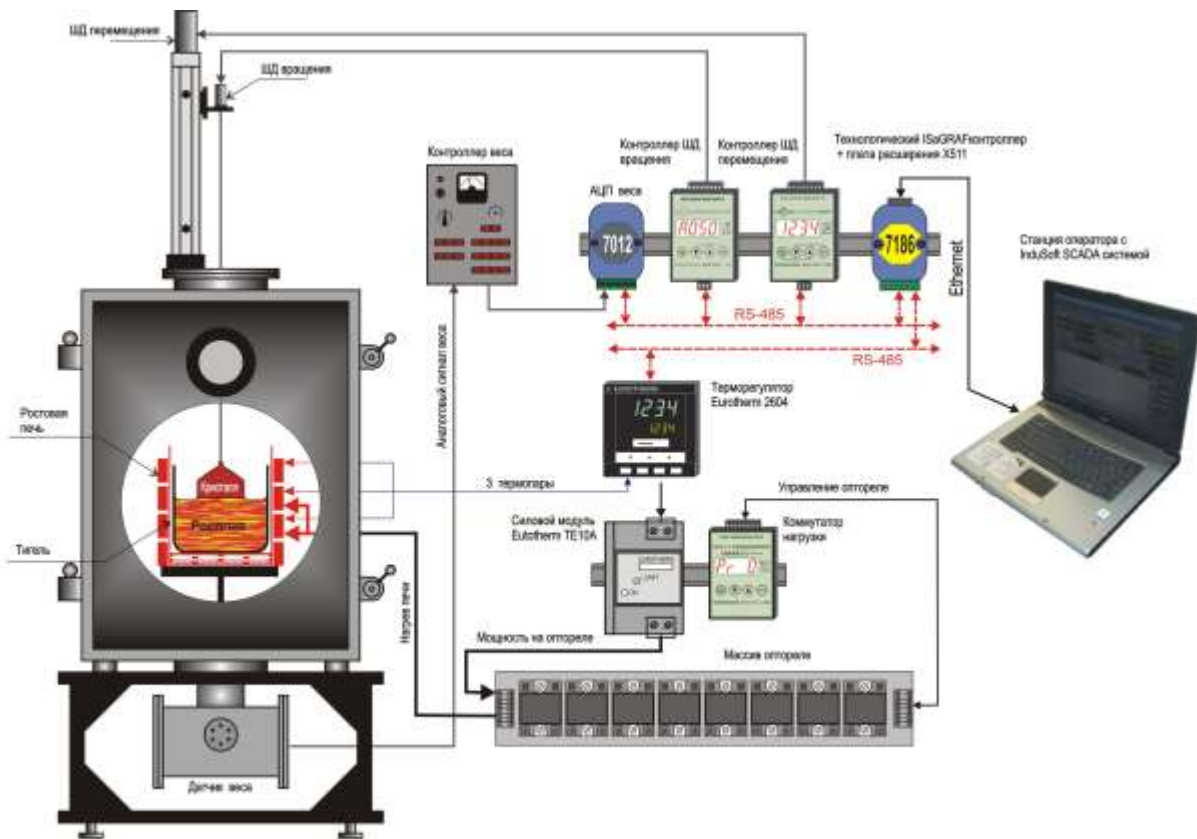


Захват пузырей в «низкоградиентном» кристалле



«Волосевидное» рассеивание в элементах из «низкоградиентного» кристалла парателлурифта: слева - размер элемента 12x30 (в плоскости рисунка)x20; справа - 18x70x10, справа переход к монотонному рассеиванию.

Лазерный луч диаметром 1.5 мм, 3 мВт,  $\lambda=532\text{нм}$



Структурная схема установки выращивания кристаллов TeO<sub>2</sub> с управляемой симметрией теплового поля

Таблица времен подключения сегментов нагревательной печи, сек

Уровень	Затравление, начало роста			Рост основного сечения		
Верхний	1			1		
Средний	3	3	3	3	3	3
Нижний	3	3	3	3	5	5
Дно	4			6		

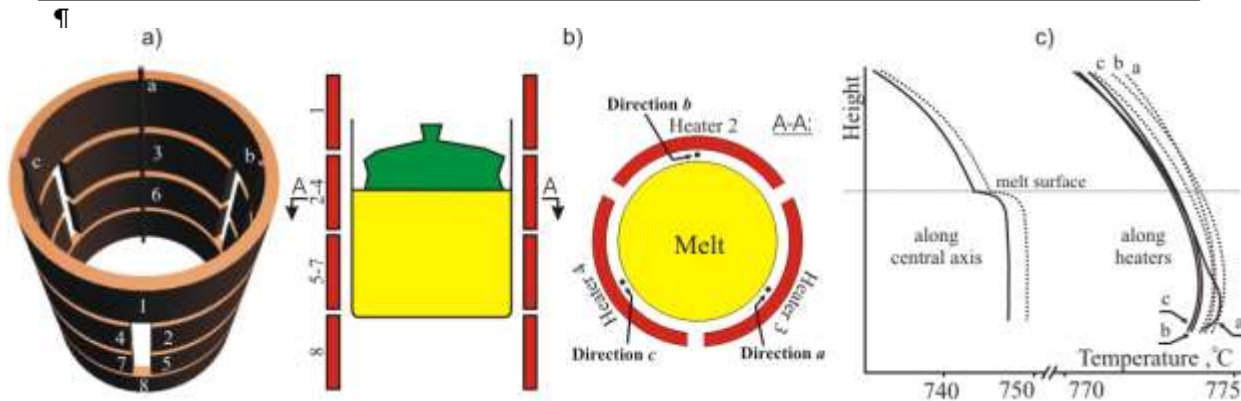


Fig. above: (a,b) Sketch of the heaters and temperature distributions measured along central axis and in the gap between heaters and the crucible (c).

Fig. left: Fully free of bubbles TeO<sub>2</sub> single crystal 1818 g in weight.



## Заключение

- Стремление к максимальной стабилизации температуры во время выращивания кристаллов не является абсолютно необходимым. Метод изменения симметрии и вращения теплового поля применен нами при выращивании кристаллов методами Киропулоса (LBO), TSSG (BBO) и Чохральского (Парателлуриит), а также методами Бриджмена (AGS) и гидротермальным (изумруд) с весьма положительными результатами
- Система управления симметрией теплового поля (создание неоднородных тепловых полей) предоставляет большие возможности по управлению процессами теплопереноса при выращивании кристаллов

- Случились вместе два астронома в пиру
- И спорили весьма между собой в жару.
- Один твердил: "Земля, вертясь, круг солнца ходит";
- Другой, что Солнце все с собой планеты водит.
- Один Коперник был, другой слыл Птоломей.
- Тут повар спор решил усмешкою своей.
- Хозяин спрашивал: "Ты звезд течение знаешь?"
- Скажи, как ты о сем сомненье рассуждаешь?"
- Он дал такой ответ: "Что в том Коперник прав,
- Я правду докажу, на Солнце не бывав.
- Кто видел простака из поваров такого,
- Который бы вертел очаг вокруг жаркого?"
  - » /М.В. Ломоносов/



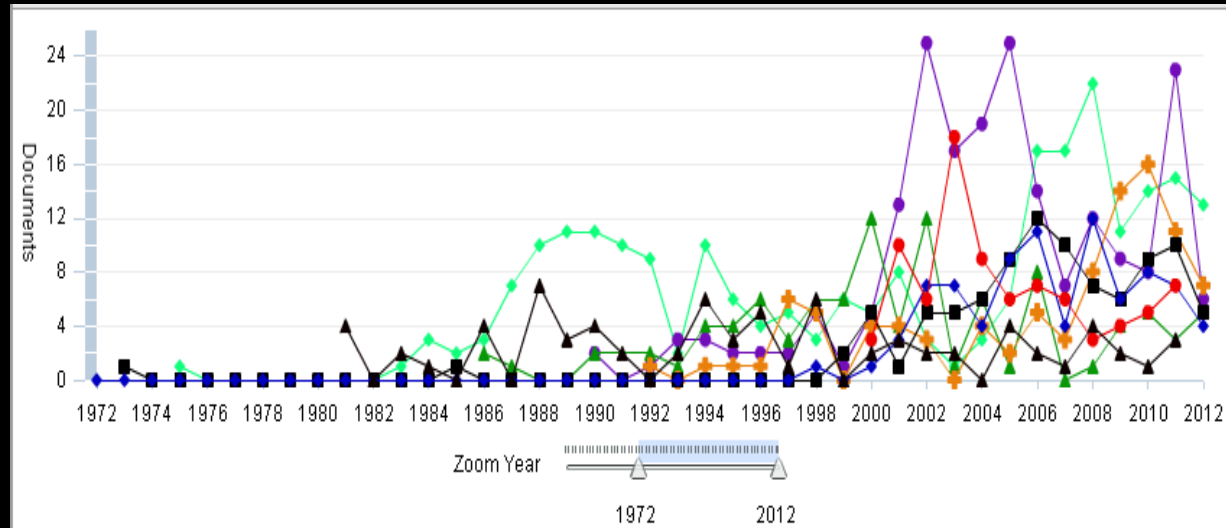
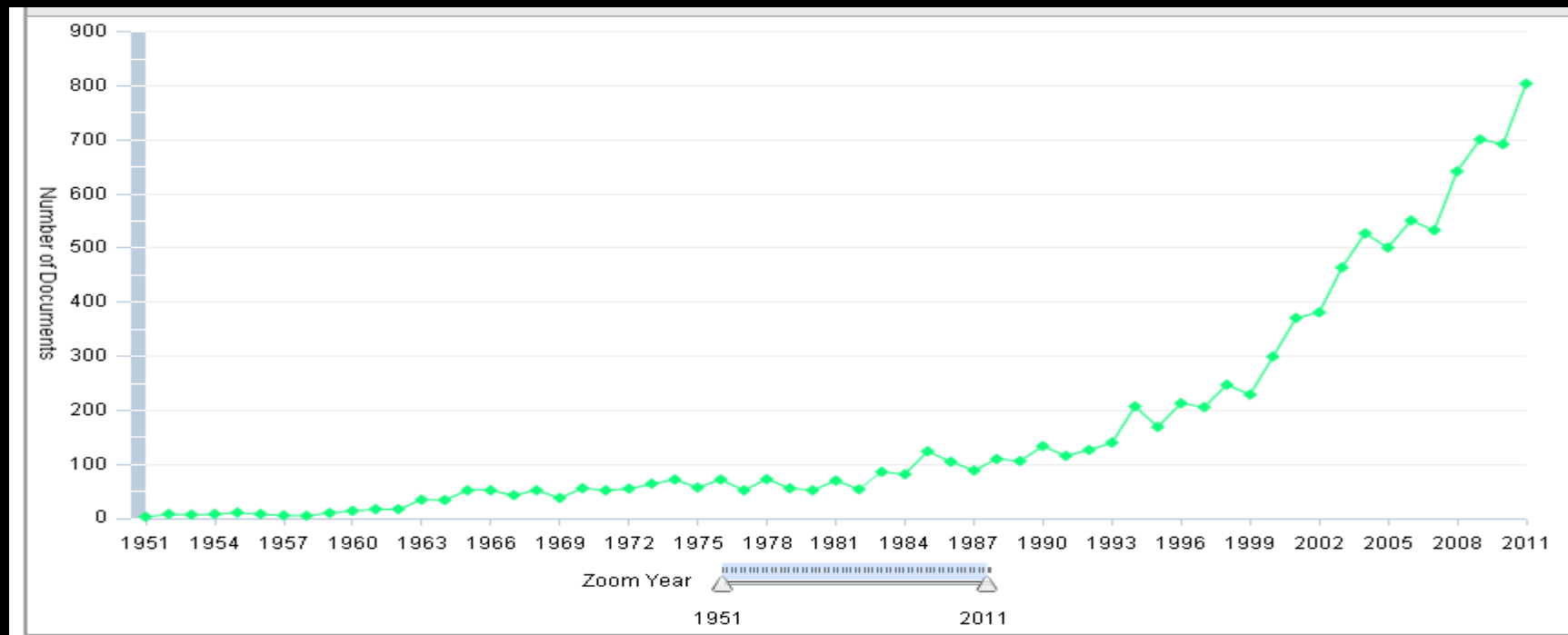
# **Сложные бораты как основа создания функциональных материалов**

**Субанаков А.К., Базаров Б.Г.,  
Гроссман В.Г., Курбатов Р.В., Базарова Ж.Г.**

# Материалы на основе боратов

Область применения	Представители
стекла, керамика глазурь	бораты калия и натрия
нелинейно-оптические кристаллы	$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , $\text{LiB}_3\text{O}_5$ $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ , $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{BO}_7$ , $\text{CsB}_3\text{O}_5$ , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ , $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$
термолюминесцентные материалы	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}(\text{Cu}, \text{Cu In},)$ $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}(\text{Tm}, \text{Ho}, \text{Mn})$

# Количество публикаций с ключевым словом «borates»



Source	Document
<input checked="" type="checkbox"/> <span style="color: green;">◆</span> <a href="#">Journal of Non Crystalline Solids</a>	238
<input checked="" type="checkbox"/> <span style="color: purple;">●</span> <a href="#">Journal of Crystal Growth</a>	204
<input type="checkbox"/> <a href="#">Journal of Chromatography A</a>	149
<input type="checkbox"/> <a href="#">Electrophoresis</a>	140
<input checked="" type="checkbox"/> <span style="color: green;">▲</span> <a href="#">Proceedings of SPIE the International Societ</a>	101
<input checked="" type="checkbox"/> <span style="color: orange;">+</span> <a href="#">Journal of Alloys and Compounds</a>	96
<input checked="" type="checkbox"/> <span style="color: black;">■</span> <a href="#">Journal of Solid State Chemistry</a>	94
<input checked="" type="checkbox"/> <span style="color: blue;">◆</span> <a href="#">Journal of the American Chemical Society</a>	84
<input checked="" type="checkbox"/> <span style="color: red;">●</span> <a href="#">Inorganic Chemistry</a>	84
<input checked="" type="checkbox"/> <span style="color: black;">▲</span> <a href="#">Solid State Ionics</a>	76

- ◆ Journal of Non Crystalline Solids
- Journal of Crystal Growth

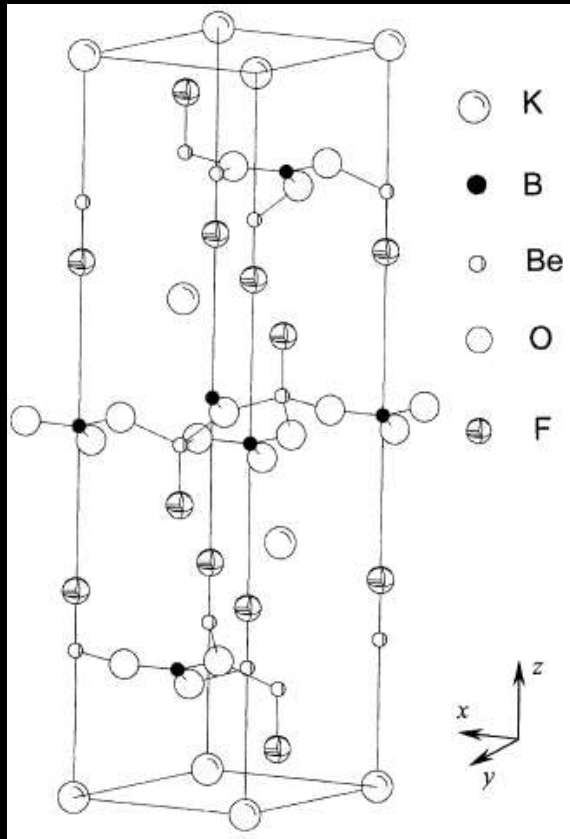
## Цель работы:

**Синтез, структура и свойства отдельных представителей боратов щелочных и щелочноземельных элементов.**

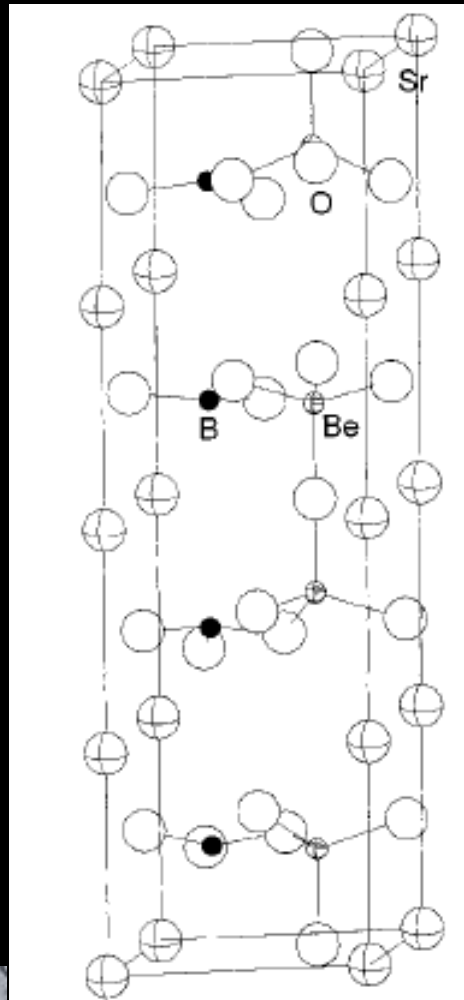
## Задачи:

- Синтезировать  $K_2Al_2B_2O_7$  с замещением калия на одновалентный металл
- Синтез, структура и свойства  $MMgBO_3$  ( $M=K, Rb$ )
- Изучить термолюминесцентные свойства  $AB_4O_7$  ( $A=Ca, Cd, Sr, Ba$ )

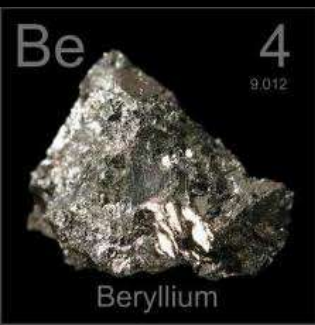
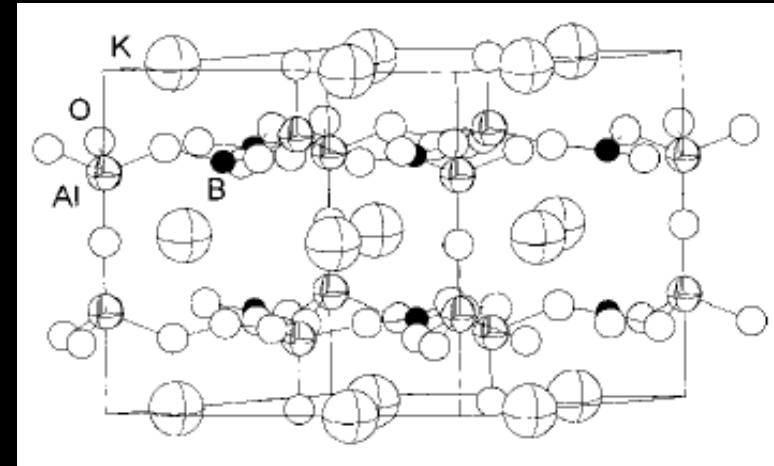
# $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)

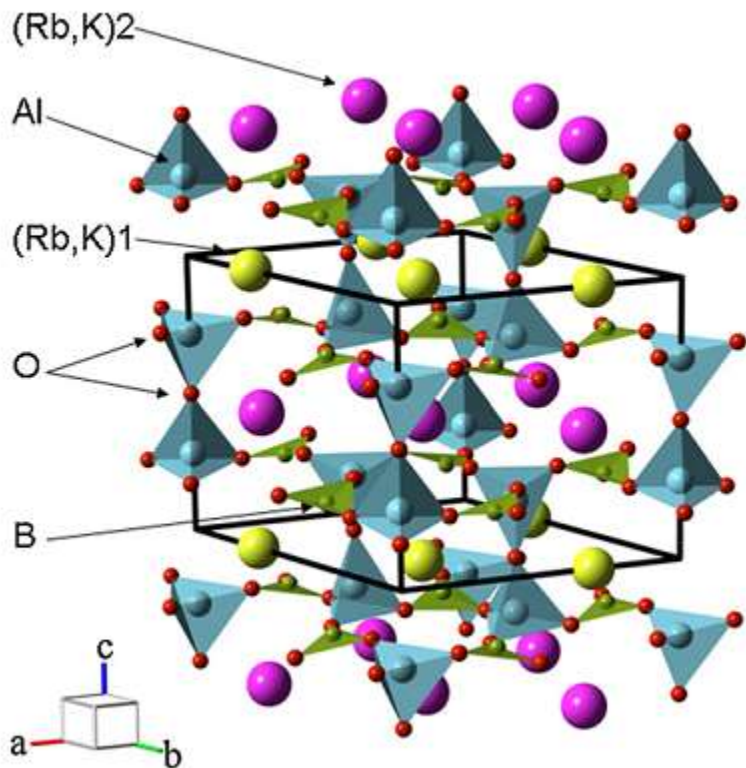


# $\text{Sr}_2\text{BeB}_2\text{O}_7$ (SBBO)



# $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KAB)

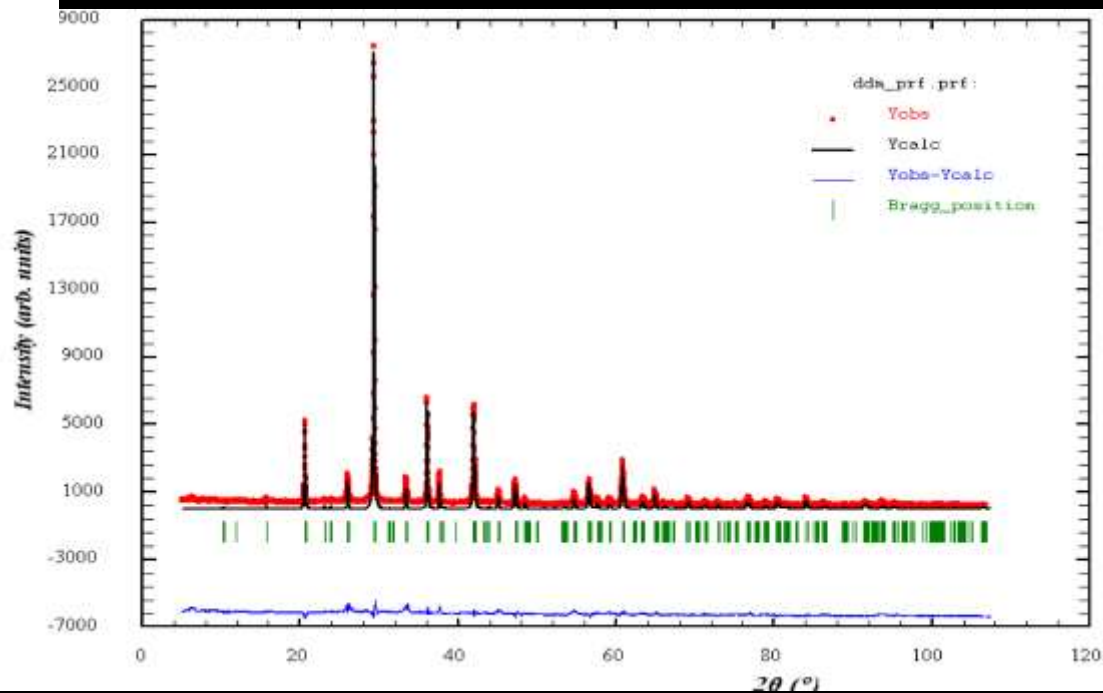




Размеры тригональной элементарной ячейки  $\text{KRbAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ : пр. гр.  $\text{P321}$ ,  
 $a = 8.6131(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.5870(2) \text{ \AA}$ ,  
 $V = 551.68(2)$

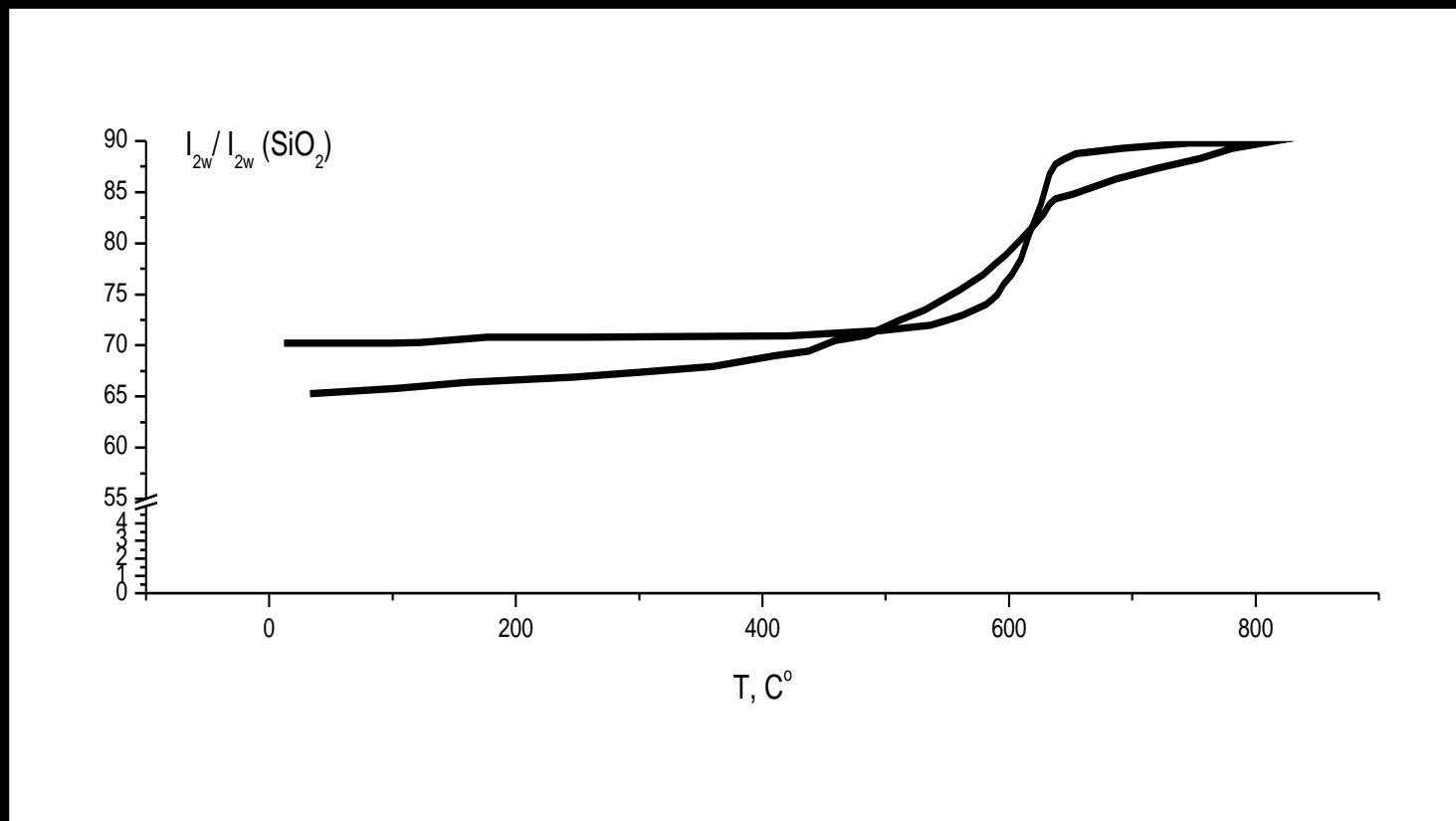
Кристаллическая структура  
 $\text{KRbAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  при комнатной  
 температуре

Дифрактограмма  $\text{KRbAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$   
 при комнатной температуре

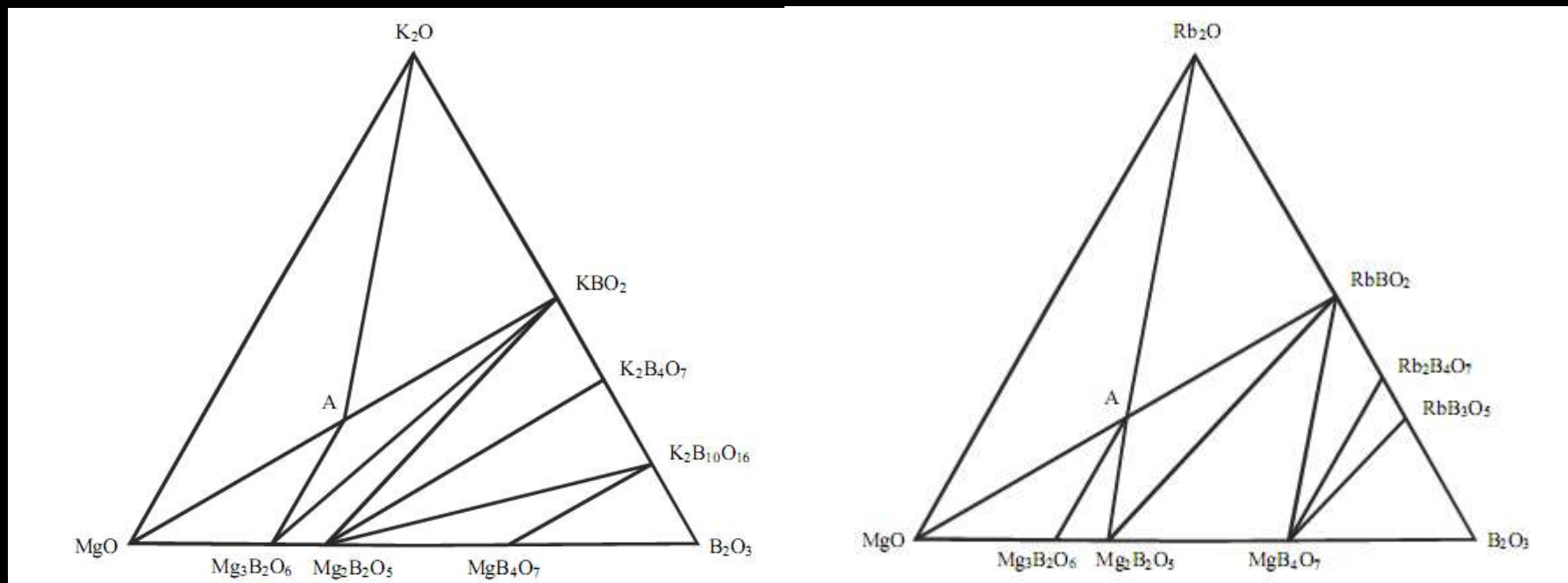




## Температурная зависимость сигнала ГВГ для $\text{KRbAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$



# Изотермическое сечение систем $M_2O$ - $MgO$ - $B_2O_3$



$K_2O$ - $MgO$ - $B_2O_3$

$650^\circ C$

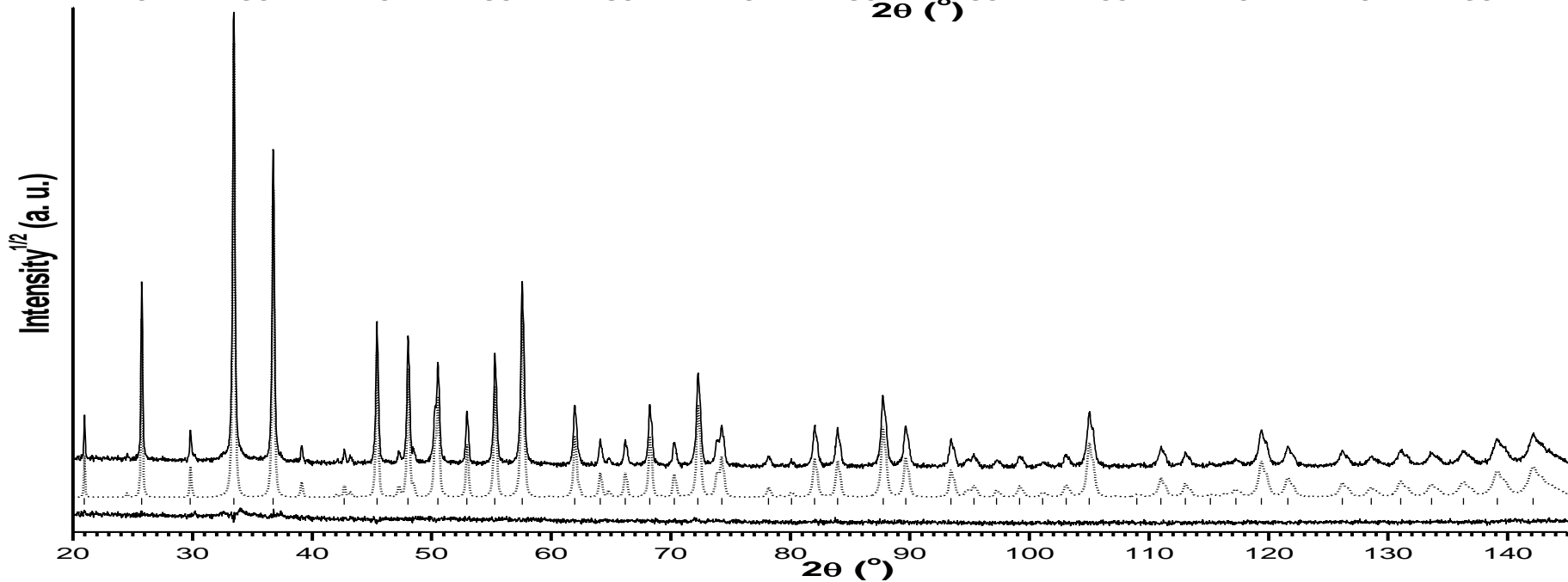
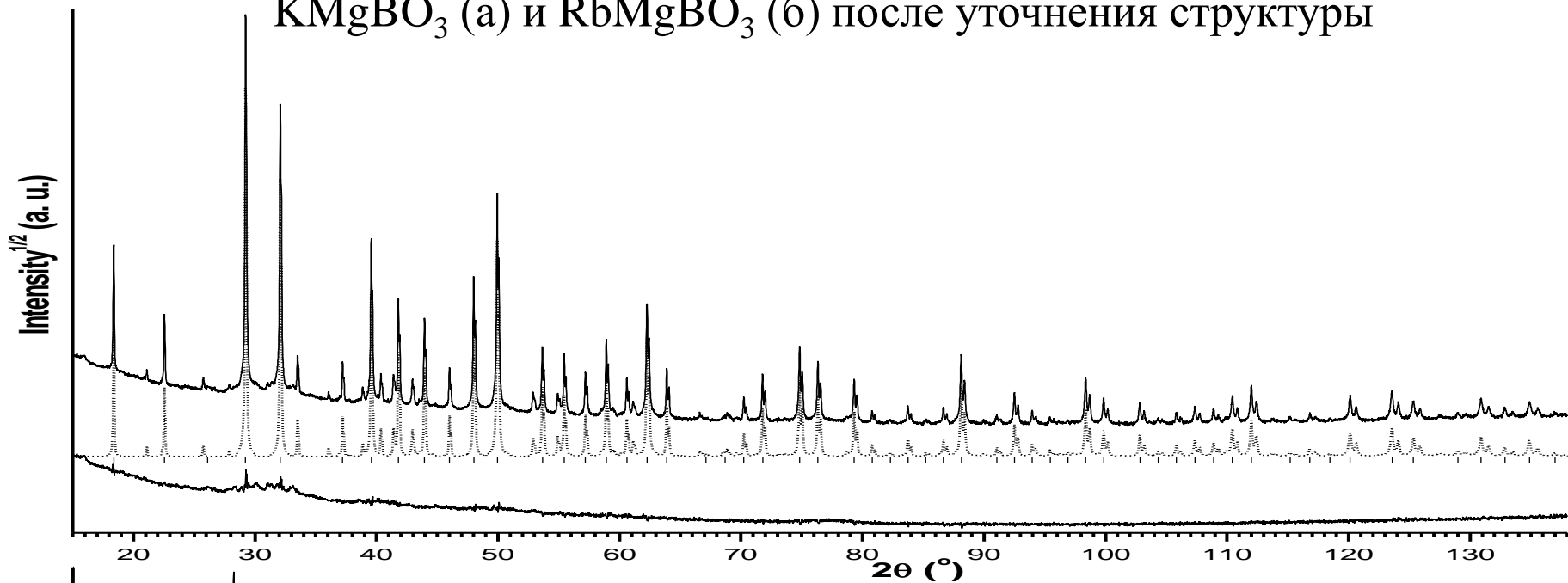
$A = KMgBO_3$

$Rb_2O$ - $MgO$ - $B_2O_3$

$550^\circ C$

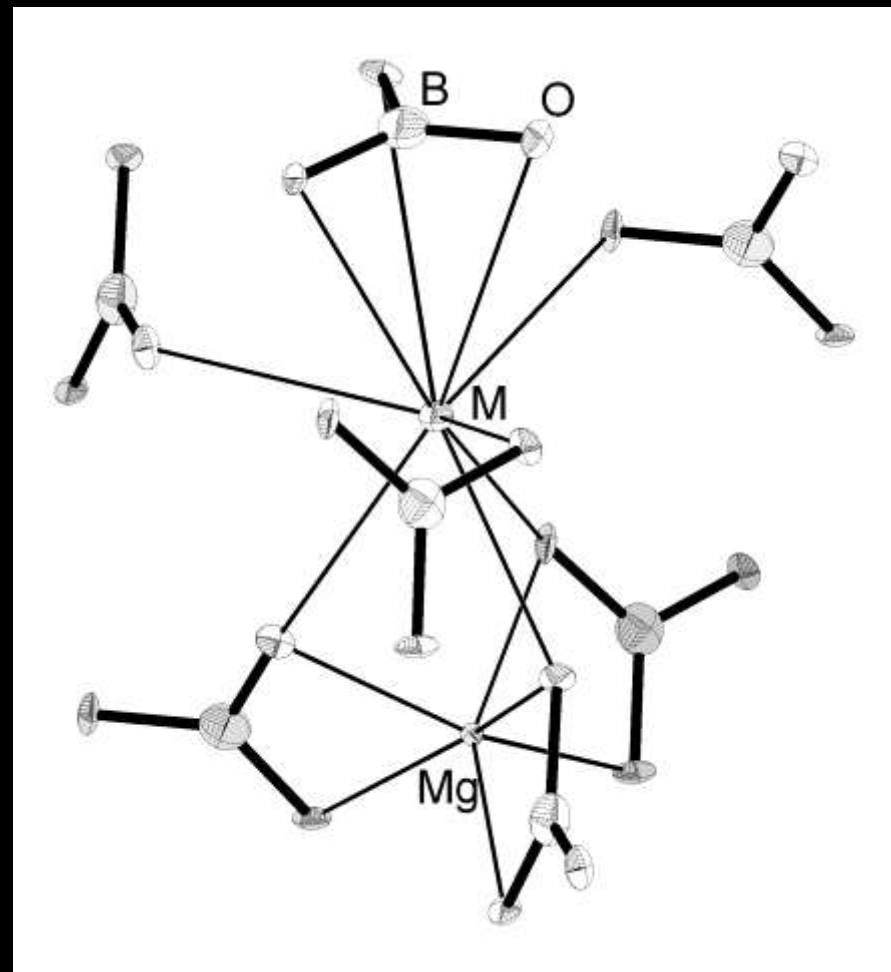
$A = RbMgBO_3$

Экспериментальная, расчетная и разностная дифрактограммы образцов  $\text{KMgVO}_3$  (а) и  $\text{RbMgVO}_3$  (б) после уточнения структуры

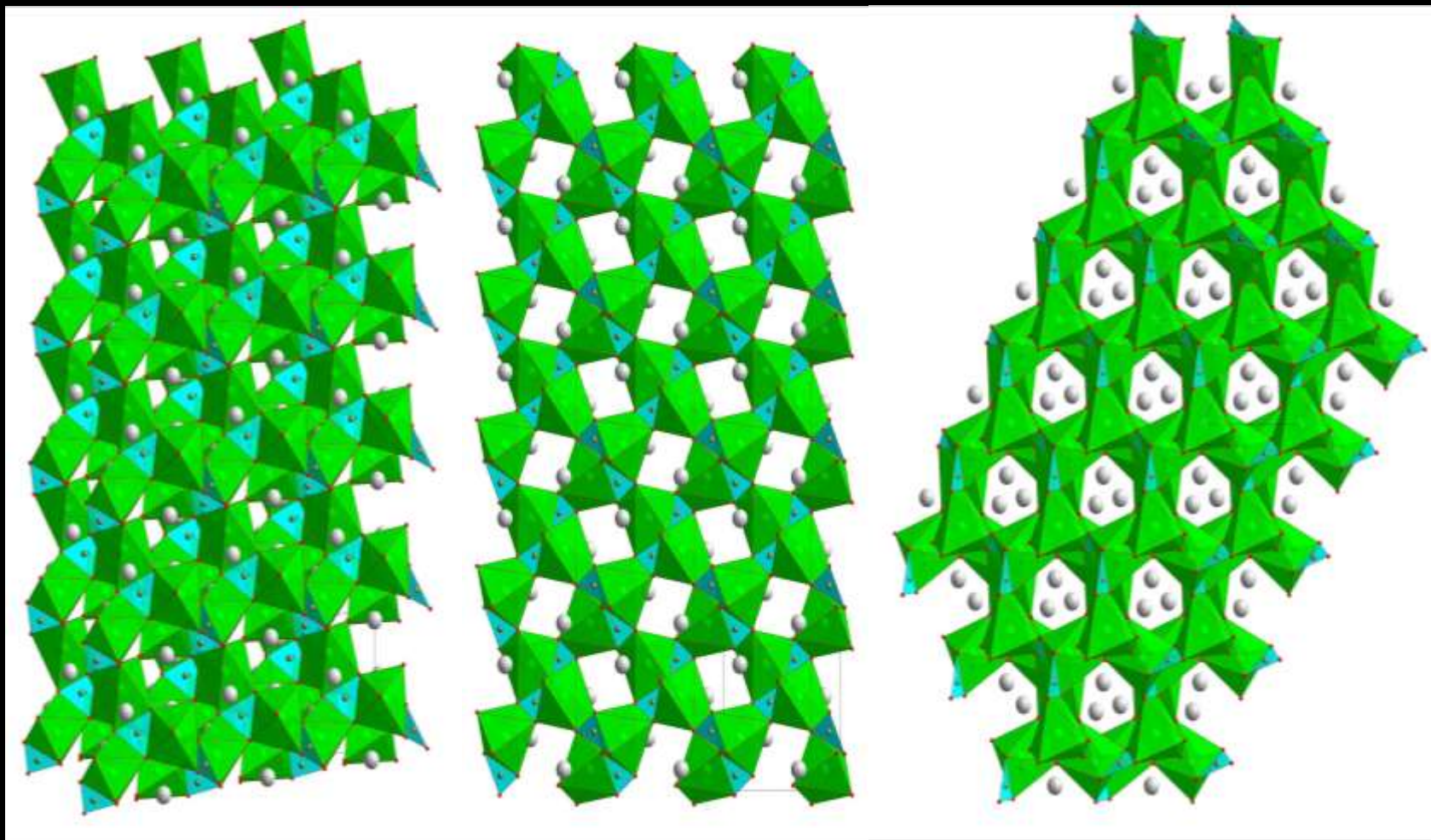


# Кристаллографические характеристики $\text{KMgVO}_3$ и $\text{RbMgVO}_3$

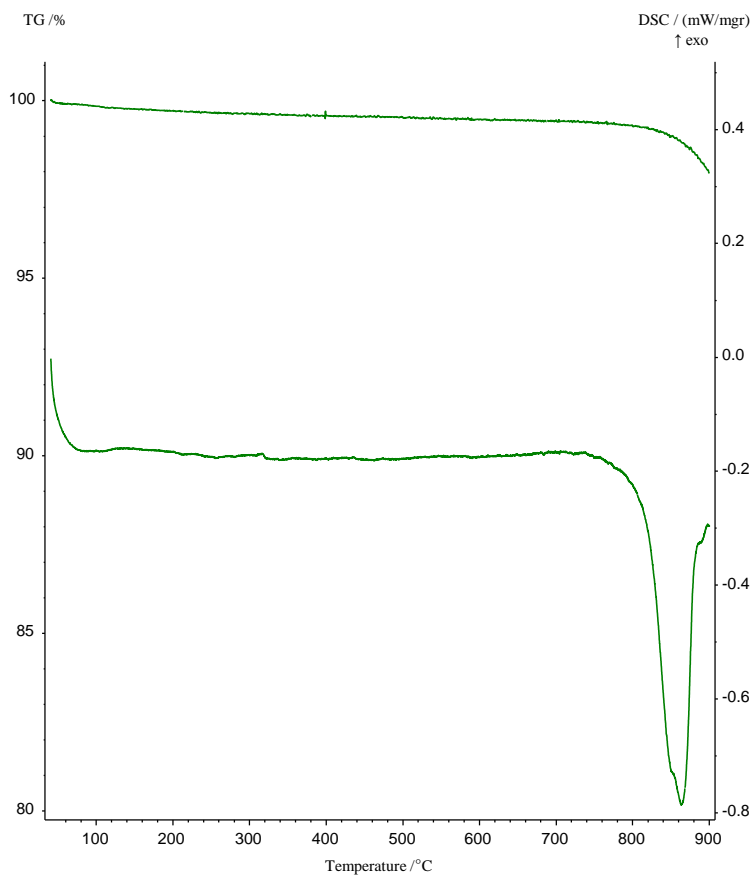
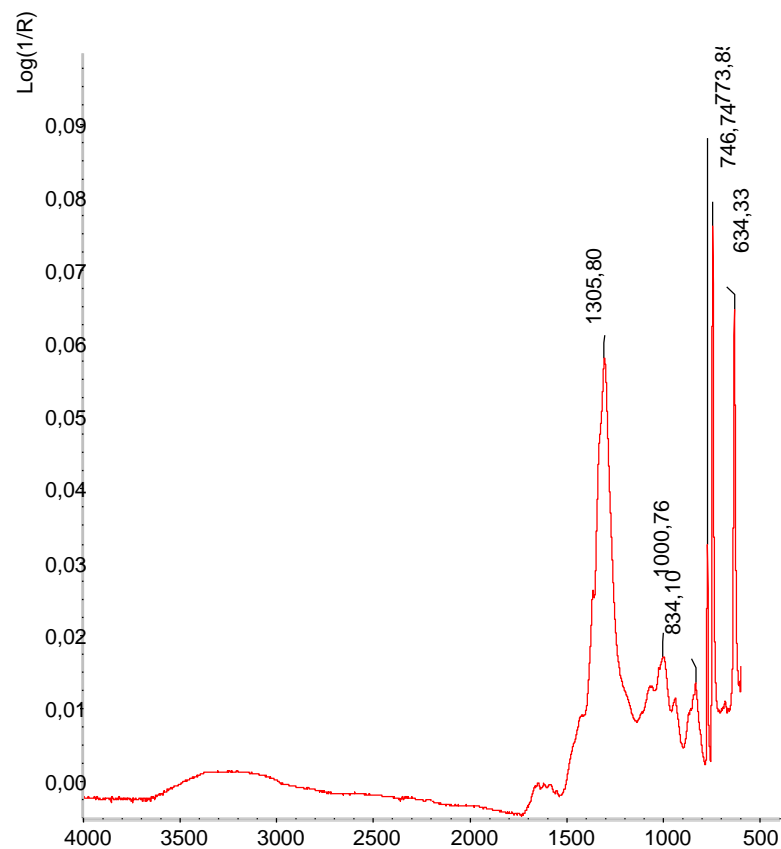
Вещ-во	$\text{KMgVO}_3$	$\text{RbMgVO}_3$
Сингония	Кубическая	Кубическая
п. г. с.	$P2_13$	$P2_13$
Параметры э.я.	$6.8273(1) \text{ \AA}$	$6.9493(1) \text{ \AA}$
Объем э.я.	$318.25(1) \text{ \AA}^3$	$318.25(1) \text{ \AA}^3$
Кол-во формульн ых единиц	$Z = 4$	$Z = 4$

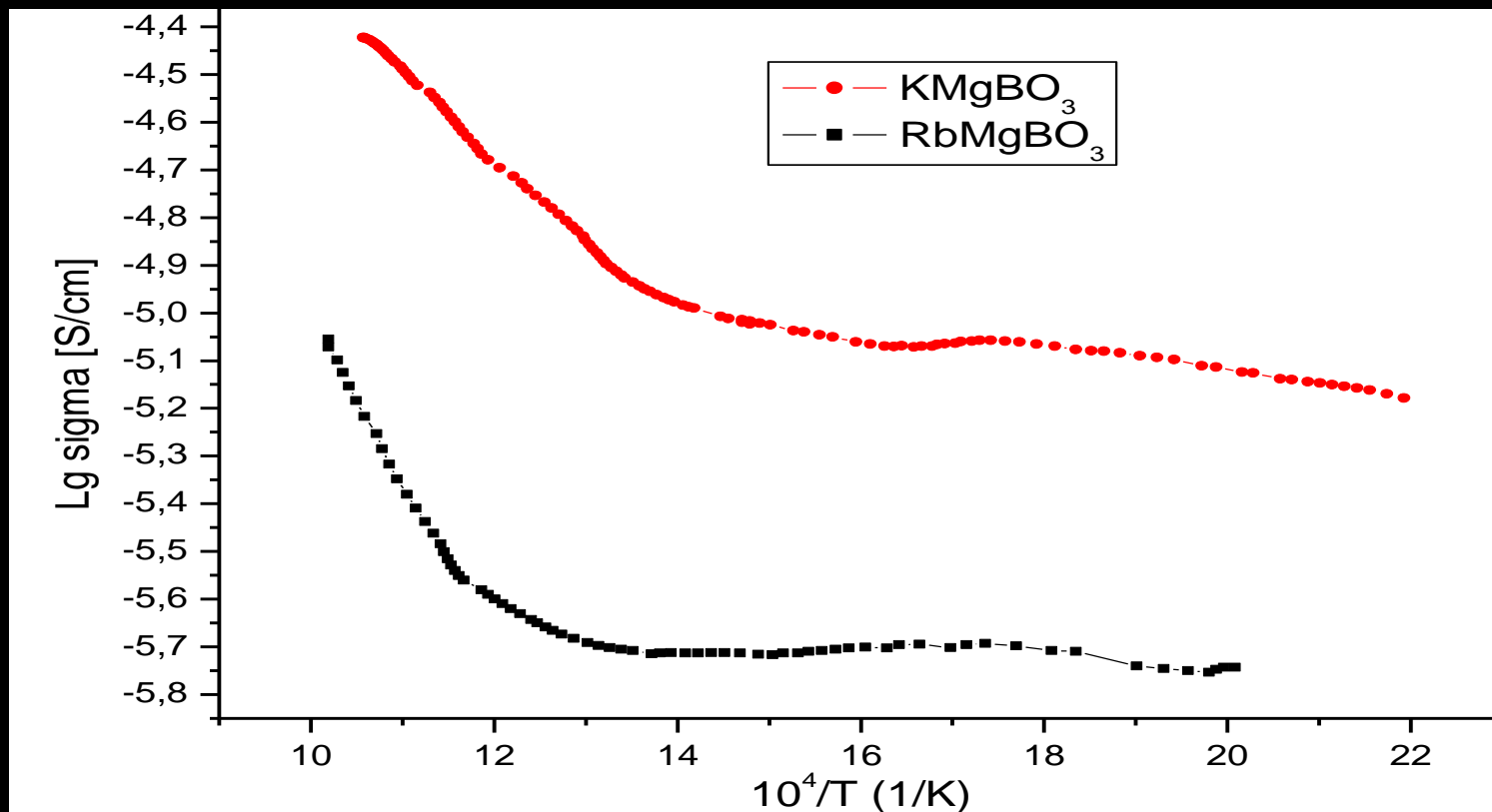


Координация атомов в структуре  $\text{MMgVO}_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}$ )



Упаковка координационных полиэдров в структуре  $MMgVO_3$  ( $M = K, Rb$ ): а) общий вид; б) проекция в плоскости (100); в) проекция в плоскости (111). Зеленый – искаженные октаэдры  $MgO_6$ , голубой – плоская треугольная  $VO_3$ -группировка, серый – атомы  $M$  ( $M = K, Rb$ ).

Свойства  $\text{MMgVO}_3$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}$ )Кривая ДСК  $\text{RbMgVO}_3$ ИК спектр  $\text{RbMgVO}_3$

Электрофизические свойства  $\text{MMgBO}_3$  ( $M=\text{K, Rb}$ )Ионная электропроводность  $\text{KMgBO}_3$  и  $\text{RbMgBO}_3$

# СИНТЕЗ ТЕТРАБОРАТА МАГНИЯ ПИРОЛИЗОМ ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

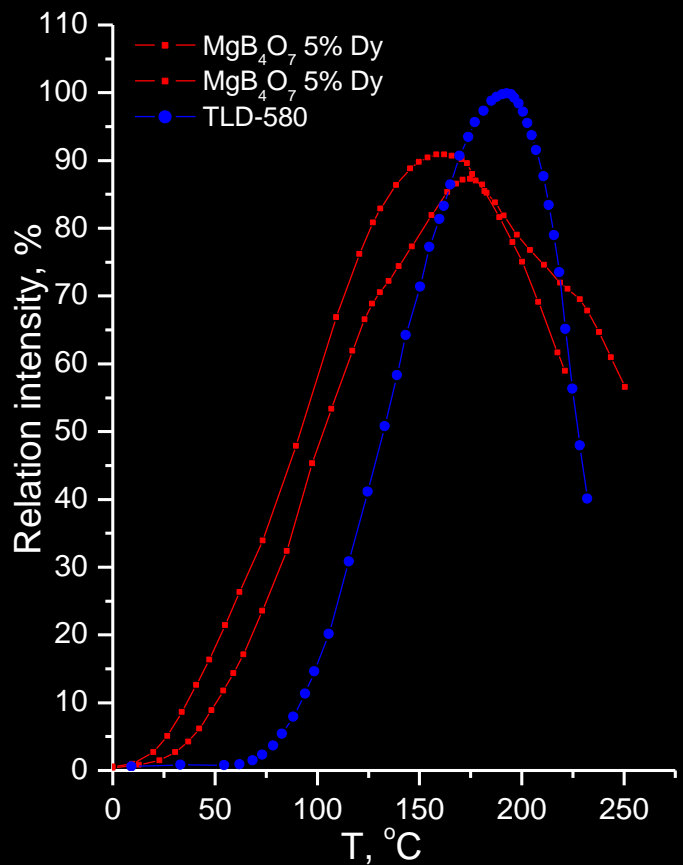
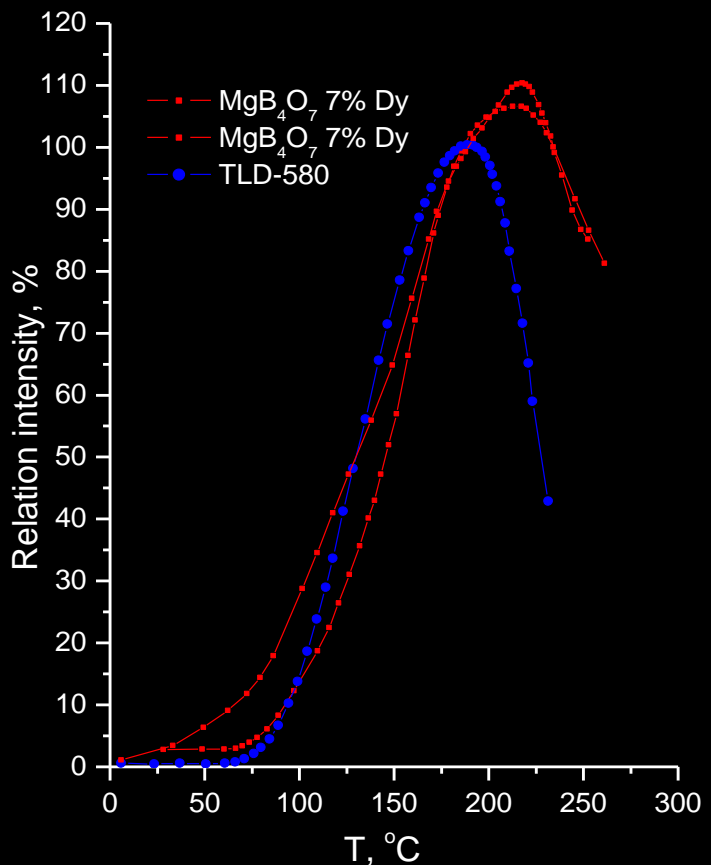
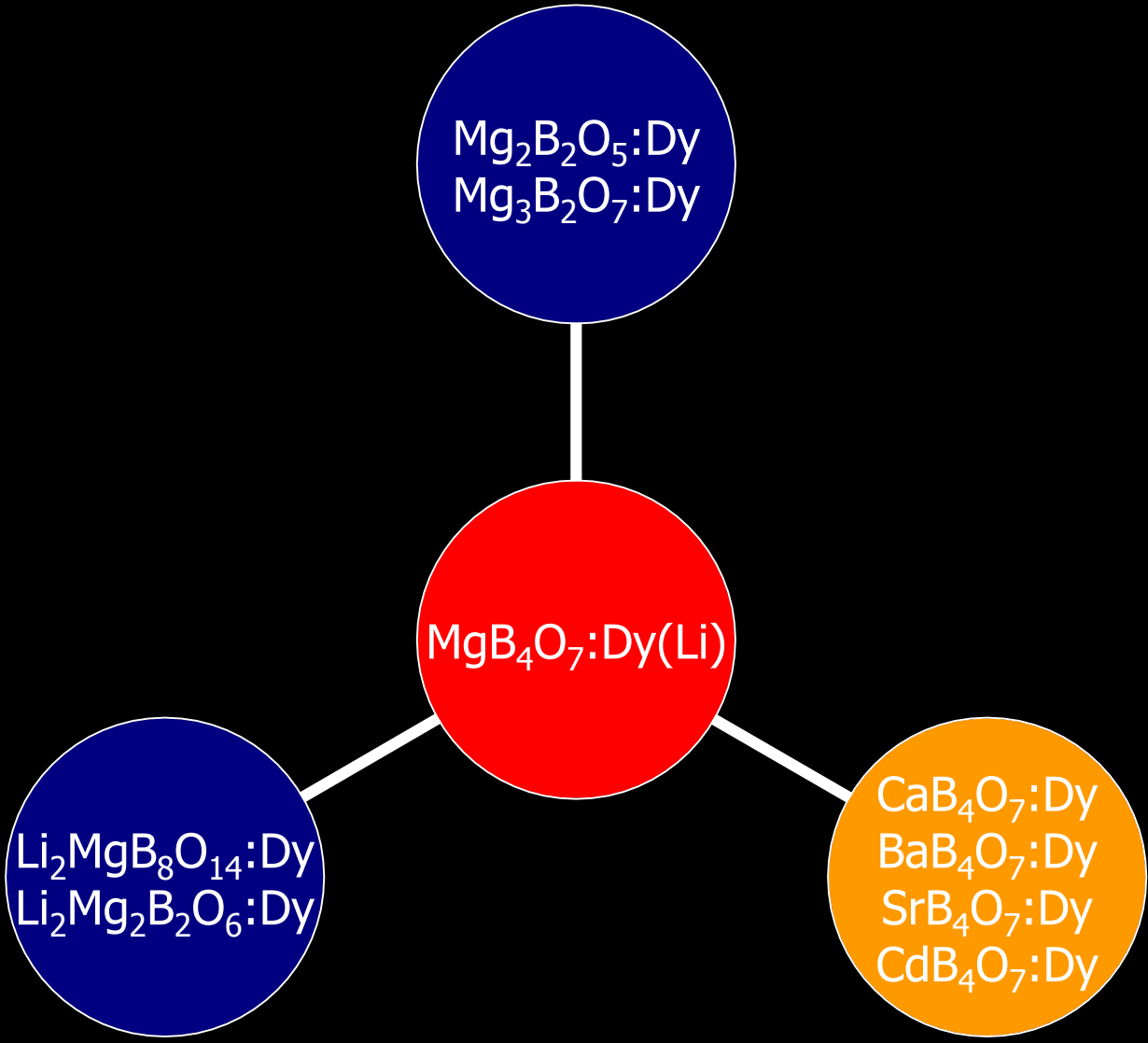
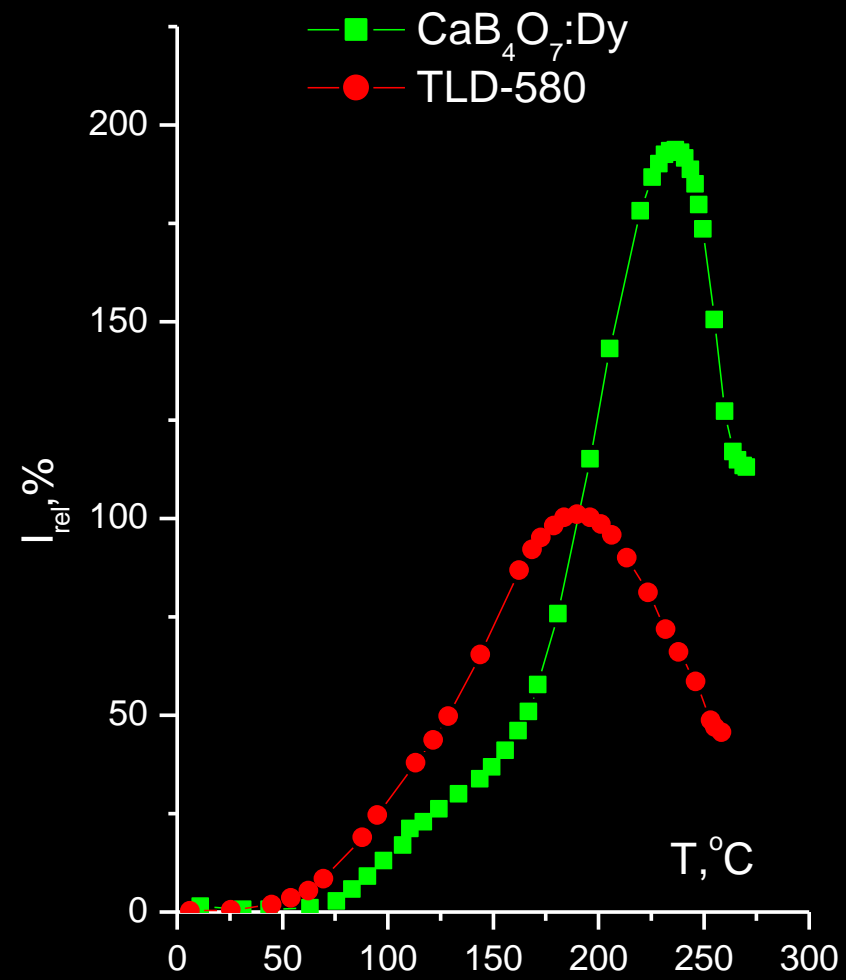
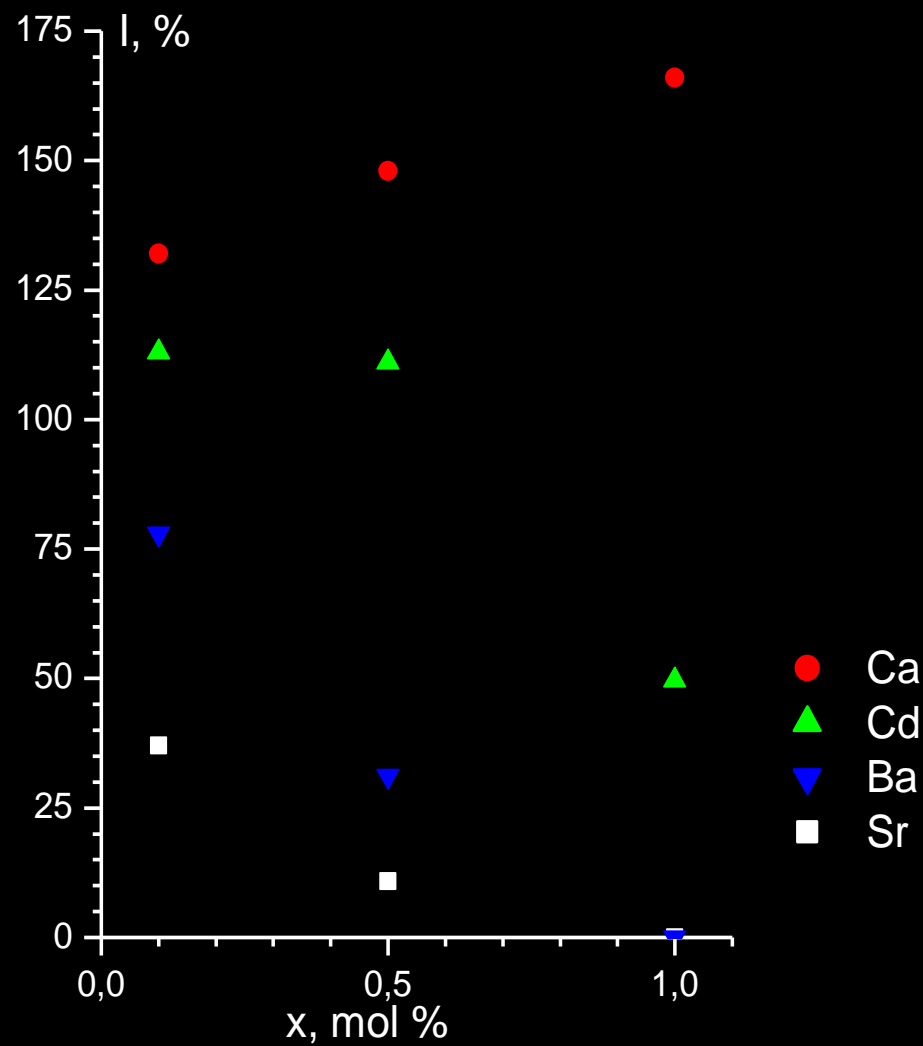


Рис. Кривые термического высвечивания эталонного образца ТЛД-580 и бората магния полученного пиролизом полимерно-солевой композиции с концентрацией диспрозия 7 % и 5 %





Относительная интенсивность термолюминесценции образцов  $Mg_{1-x}A_xB_4O_7:Dy$   
 (A=Sr, Ca, Cd, Ba; x=0.1, 0.5, 1)

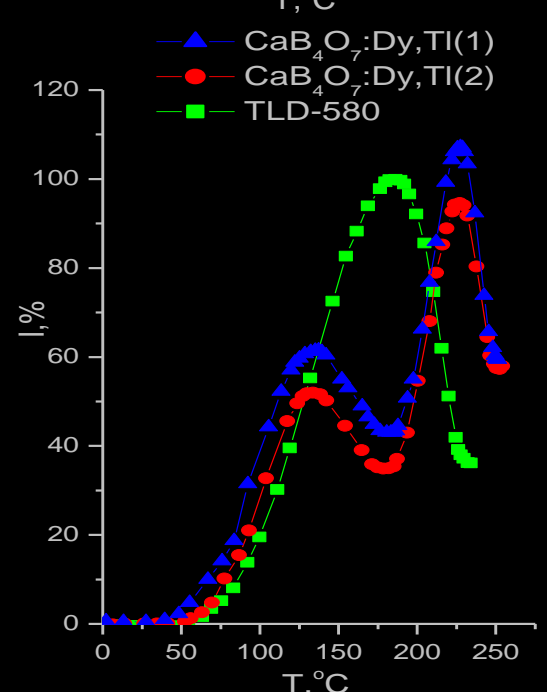
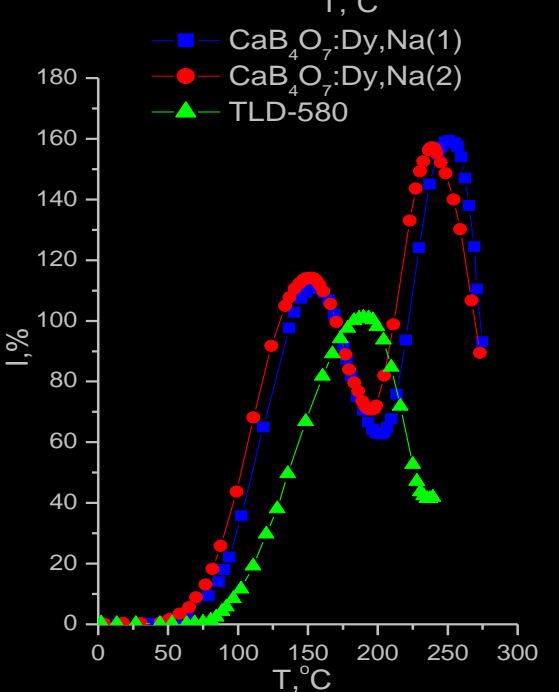
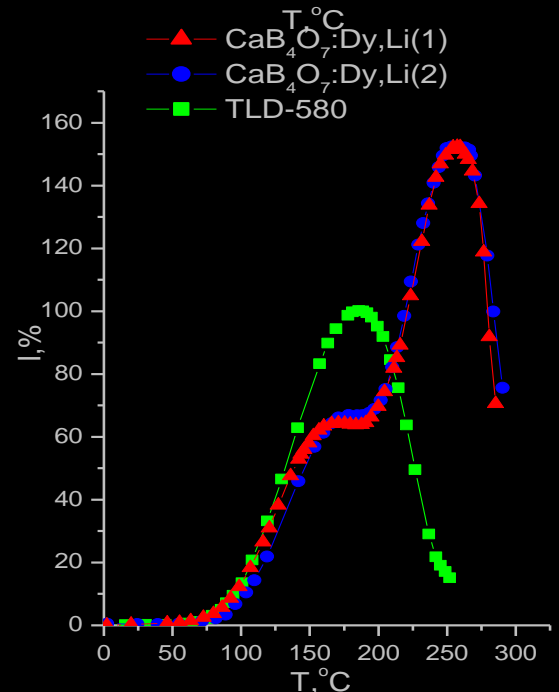
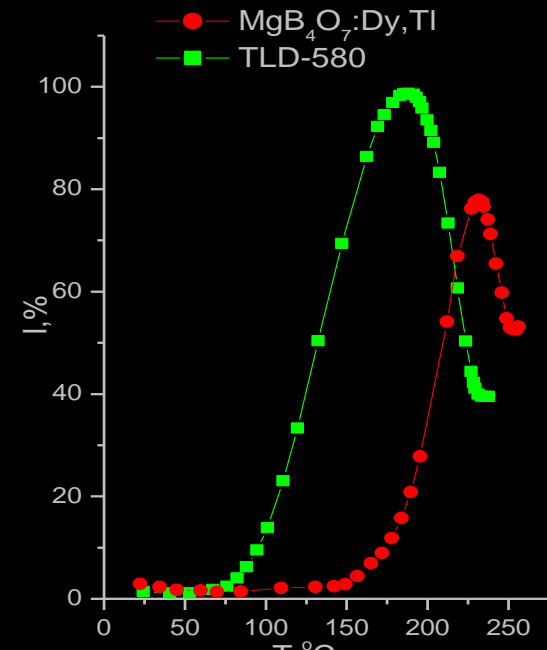
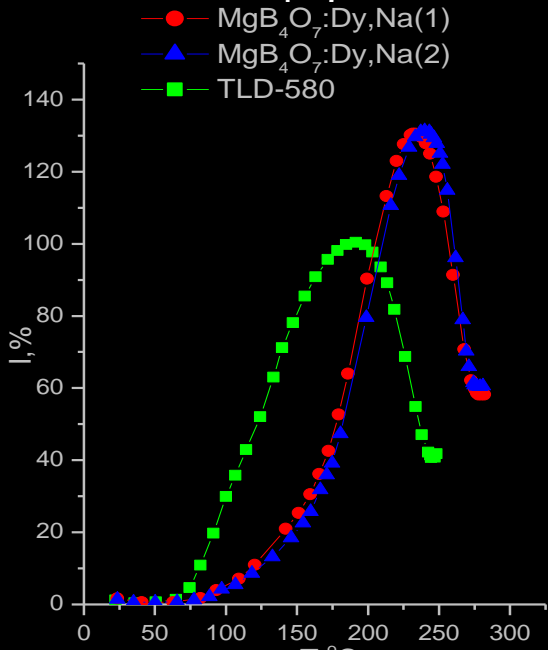
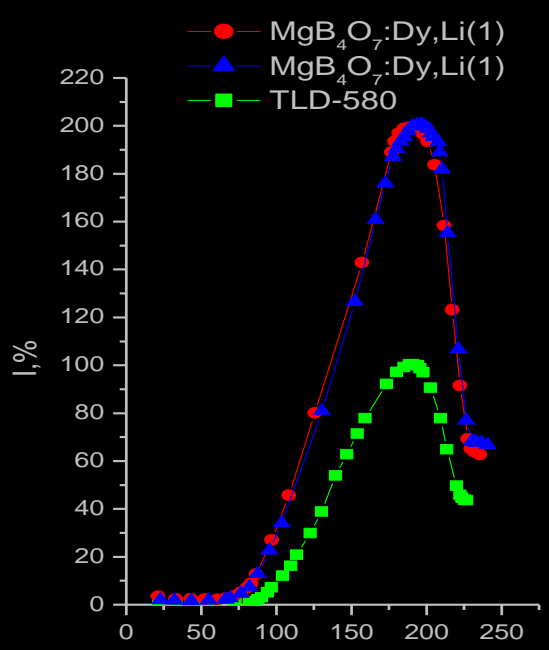


## Сравнительные характеристики тетраборатов двухвалентных металлов

	MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	CdB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
п.г.с.	Pbca	P21/n	Pnm21	Pbca	P21/c
Сингония	ромб	МОНО КЛИН	ромб	ромб	МОНО КЛИН
ионный радиус, Å	0.72 (Mg <sup>2+</sup> )	1.00 (Ca <sup>2+</sup> )	1.18 (Sr <sup>2+</sup> )	0.95 (Cd <sup>2+</sup> )	1.35 (Ba <sup>2+</sup> )
Электронные уровни элементов	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>

$$R_i(\text{Dy}) = 1.21 \text{ \AA}$$

# Относительная интенсивность термолуминесценции образцов $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Me}$ и $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Me}$ (Me=Li, Na, Tl)



# Выводы

- Впервые получен  $\text{KRbAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ;  
Методом Ритвельда уточнена структура  $\text{KRbAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ;  
Изучены нелинейно-оптические свойства  $\text{KRbAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ .
- Впервые изучены тройные солевые системы  $\text{Me}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$   
( $\text{Me}=\text{K}, \text{Rb}$ )  
Установлено образование новых боратов  $\text{MeMgBO}_3$  ( $\text{Me}=\text{K}, \text{Rb}$ ),  
уточнена их структура  
Изучены термические и электрофизические свойства
- Изучены термолюминесцентные свойства  $\text{AB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  ( $\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Спасибо за внимание

**О характере изменения состава и  
свойств соединений  
структурного типа берилла  
в раствор / расплавной системе  
«Корд – Mg,Ca/F,Cl - BeO»**

Демина Т.В., Михайлов М.А.,  
С.Г.Мамонтова, Богданова Л.А.  
*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СОРАН,  
664033, Иркутск, ул. Фаворского 1а, Россия*  
e-mail: [deminat@igc.irk.ru](mailto:deminat@igc.irk.ru)

# Объект исследования – соединения со структурой берилла

## Распределение видообразующих элементов по структурным позициям и симметрия соединений

### структурного типа берилла идеального состава

Соединение	Пр.гр.с	O <sub>2</sub>	T' <sub>3</sub>	T'' <sub>6</sub>	X <sub>18</sub>
Кордиерит	Ccsm	Mg <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Si	Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	O <sub>18</sub>
Индиалит	R6/mcc	Mg <sub>2</sub>	Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub>		O <sub>18</sub>
Бериллиевый индиалит		Mg <sub>2</sub>	(Al, Be) <sub>3</sub>	Si <sub>6</sub>	O <sub>18</sub>
		Mg <sub>2</sub>	(Al, Be, Si) <sub>3</sub>	Si, Al, Be) <sub>6</sub>	O <sub>18</sub>
Берилл		Al <sub>2</sub>	Be <sub>3</sub>	Si <sub>6</sub>	O <sub>18</sub>

Примечание: O – октаэдрическая позиция, T'<sub>3</sub> и T''<sub>6</sub> – межкольцевая и кольцевая тетраэдрические позиции, соответственно, X – кислород.



# Фазовые взаимоотношения между рассматриваемыми соединениями

(безводная система, атмосферное давление)

между Б и И существуют две области твёрдых растворов с разрывом смесимости [Borchert. e.a. 1970];

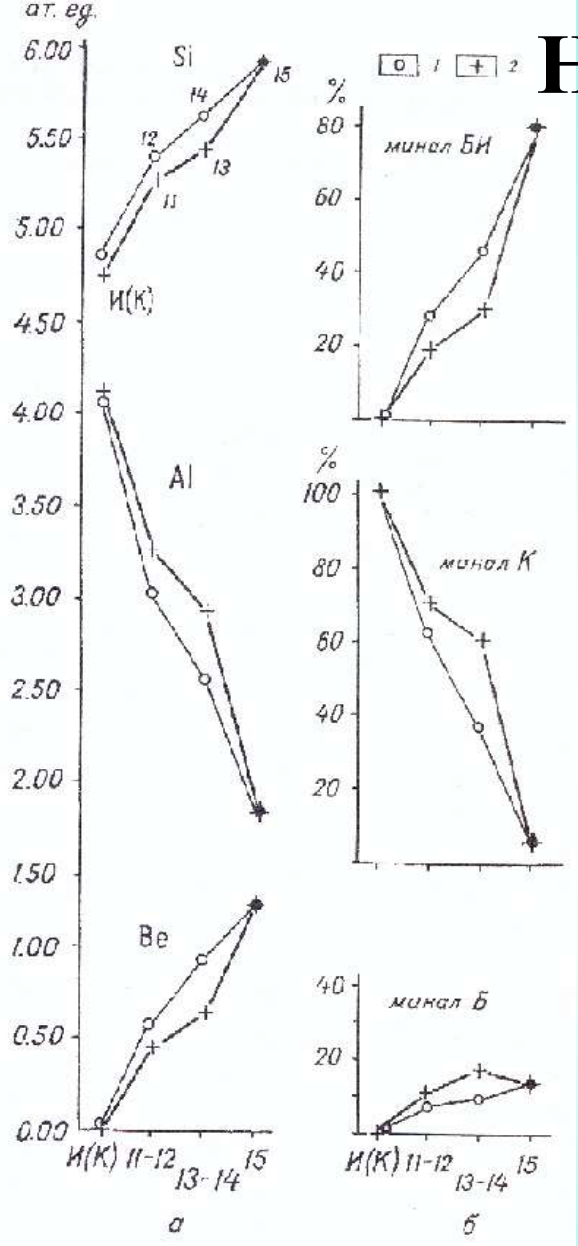
между Б и Корд смесимости нет  
Н.Х.Валеев [1977];

Высокобериллистый гексагональный Корд из гранитного пегматита:

имеются области сосуществования двух фаз: гексагонального BeMg-Корд и ромбического Корд [Hölscher, Schreyer, 1989].

1. определена его кристаллическая структура, Корд  $Mg_2(Si_5Al_{3,4}Be_{0,6})O_{18}(Na_{0,3}Ca_{0,2})$

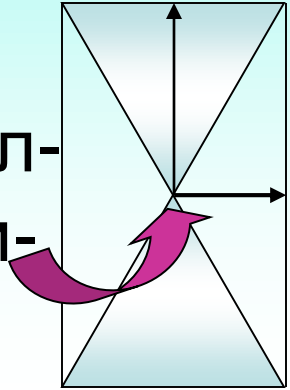
2. показана тах возможное содержание Be в ромбическом Корд  $Mg_2Si_5Al_2$



# Наши исследования

I этап работы: состав и свойства кристаллов, полученных в системе «Корд – Mg,Ca/F,Cl - BeO»

Химический состав кристаллов от центра роста к периферии меняется по схеме:

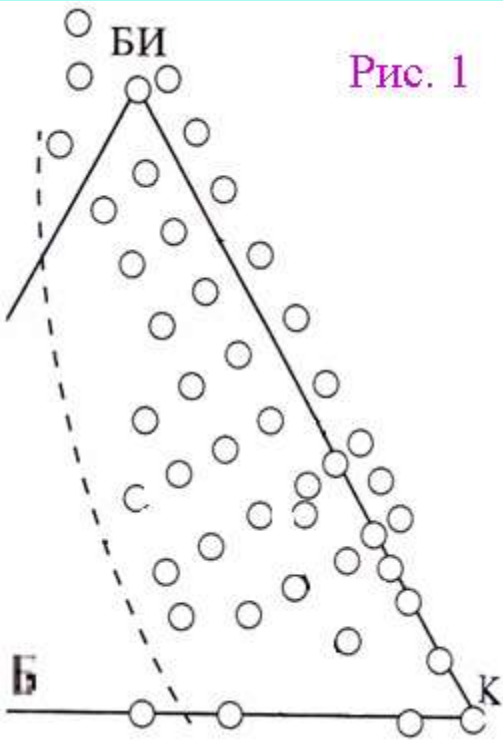


**Корд → твердые растворы → БИ**

**По данным химического состава:**  
**твёрдые раствор**  
**Инд(Корд) - БИ**  
**Данных о разрыве**  
**смесимости нет**

**Эволюция составов зон роста пинакоида и призмы исслед кристаллов**

# Последующие исследования



Получено поле твердых растворов состава (рис.1)  
- 0-72% по миналу Корд  
- 6-92% по миналу БИ  
-1-49% по миналу Б

*При варьировании составами шихт и методами синтеза (раствор/расплав, расплав, ТФС)*

Система сложная. Решать номенклатурные проблемы используя только химический состав (Международной Минералогической Комиссии по новым минералам и названиям минералов) невозможно.

Нами был выдвинут тезис о целесообразности отнесения межвидовых границ к перегибам на кривых «состав- свойство».

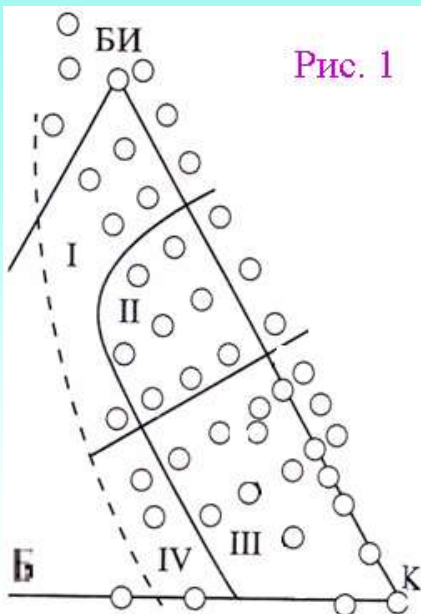


Рис. 1

Выделены области I, II, III, IV, **рис. 1:**

**I**–разупорядоченных БИ рефлекссы дифрактограмм интенсивные;

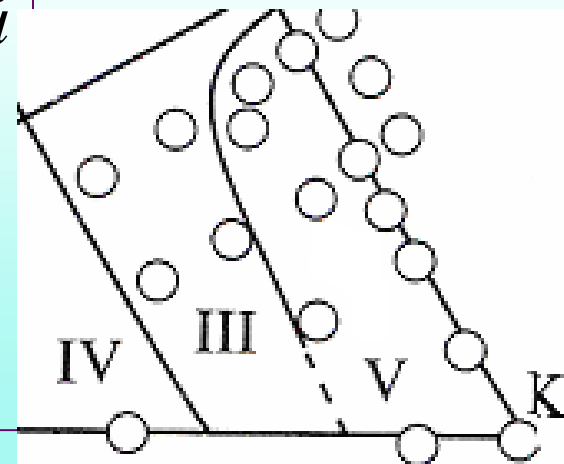
**II**-слабоупорядоченных БИ с  $0.00 < \Delta \leq 0.14$ , рефлекссы дифрактограмм уширены по сравнению с образцами из обл. I

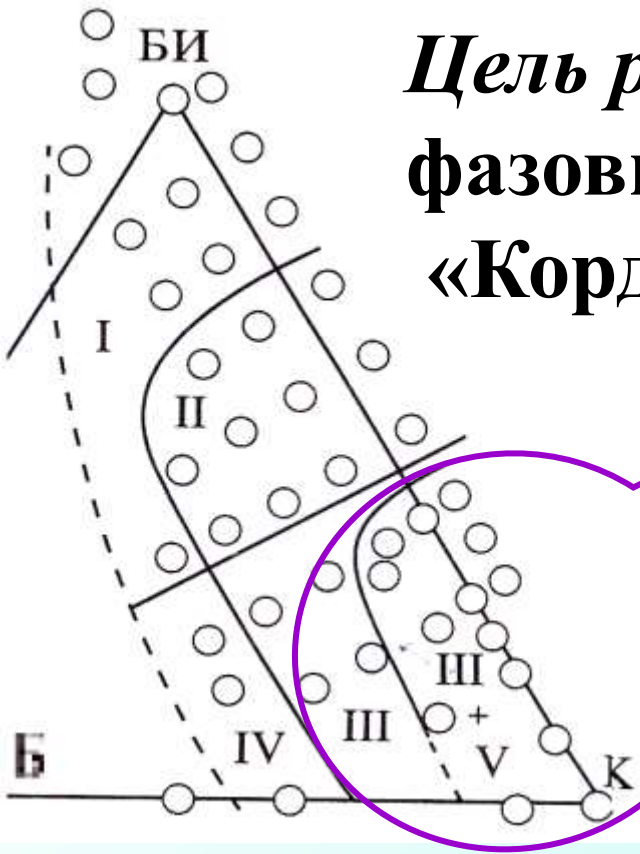
**III**-упорядоченных Ве-Корд с  $0.14 < \Delta < 0.26$ , дифрактограммы близки к стандартным ромбического Корд;

**IV**-разупорядоченных Ве-Корд с  $\Delta = 0.00$ ;

Рис.1. Области твердых растворов I – IV и III+V в системе «кордиерит-бериллиевый индиалит-берилл».

Далее: по данным **твердофазных** реакций в части системы «80%Корд + 20%Б» выделена область V, где совместно формируются Корд и Ве-Корд. **Разрыв** **смесимости** между Корд и Ве-Корд.





**Цель работы: уточнить эволюцию фазовых переходов в части системы «Корд-БИ-Б», обогащенной магнием,**

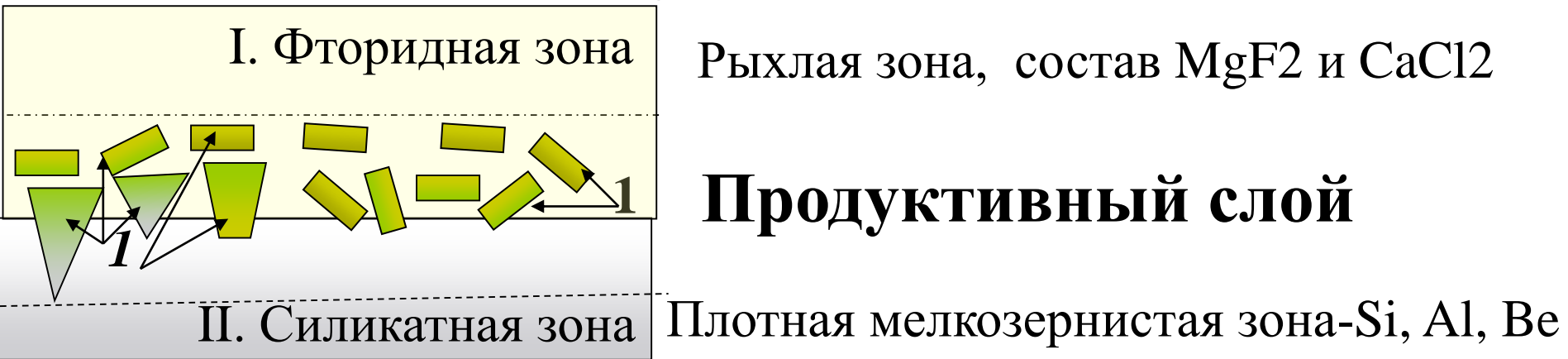
**на основе динамики изменения физических свойств (цвет,  $N$ , угла  $2V$ ,  $\Delta^\circ$ ) и характера дифрактограммы соединений,**

**и анализа структурно подобных фаз с позиций явления порядок-беспорядок.**

## Методика

- I. Исследуемые соединения получены р/р методом из состава  $100\% \text{Корд} + \text{MgF}_2 / \text{CaCl}_2 + \text{BeO} (1.5, 3, 6, 10, \text{ или } 15\%) + 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- I. Рентгеноструктурное исследование проводилось на дифрактометре BRUKER D8 «ADVANCE».
- III. **И, БИ или Ве-Корд** - фиксировались по *монопику*, **Корд** – по *расщепленному пику* (в районе  $2\Theta = 29-30^\circ$ ).
- IV. Величина  $\Delta$  оценивалась по методике [Афони́на и др, 1974].
- V. Кристаллооптические исследования выполнены на поляризационных микроскопах МИН-8 и Альтами ПОЛАР-1.








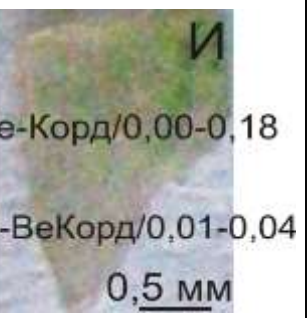


# Результаты



**Рис. 2.** Схема расположения продуктивной зоны в полученных слитках, в которой формируются исследуемые фазы (1)

Ликвация системы обусловила зональность слитков (рис.2):зоны I и II. Между зонами I и II - *продуктивный слой* (1), в котором развиваются одно и двухвершинные ИНДИВИДЫ.

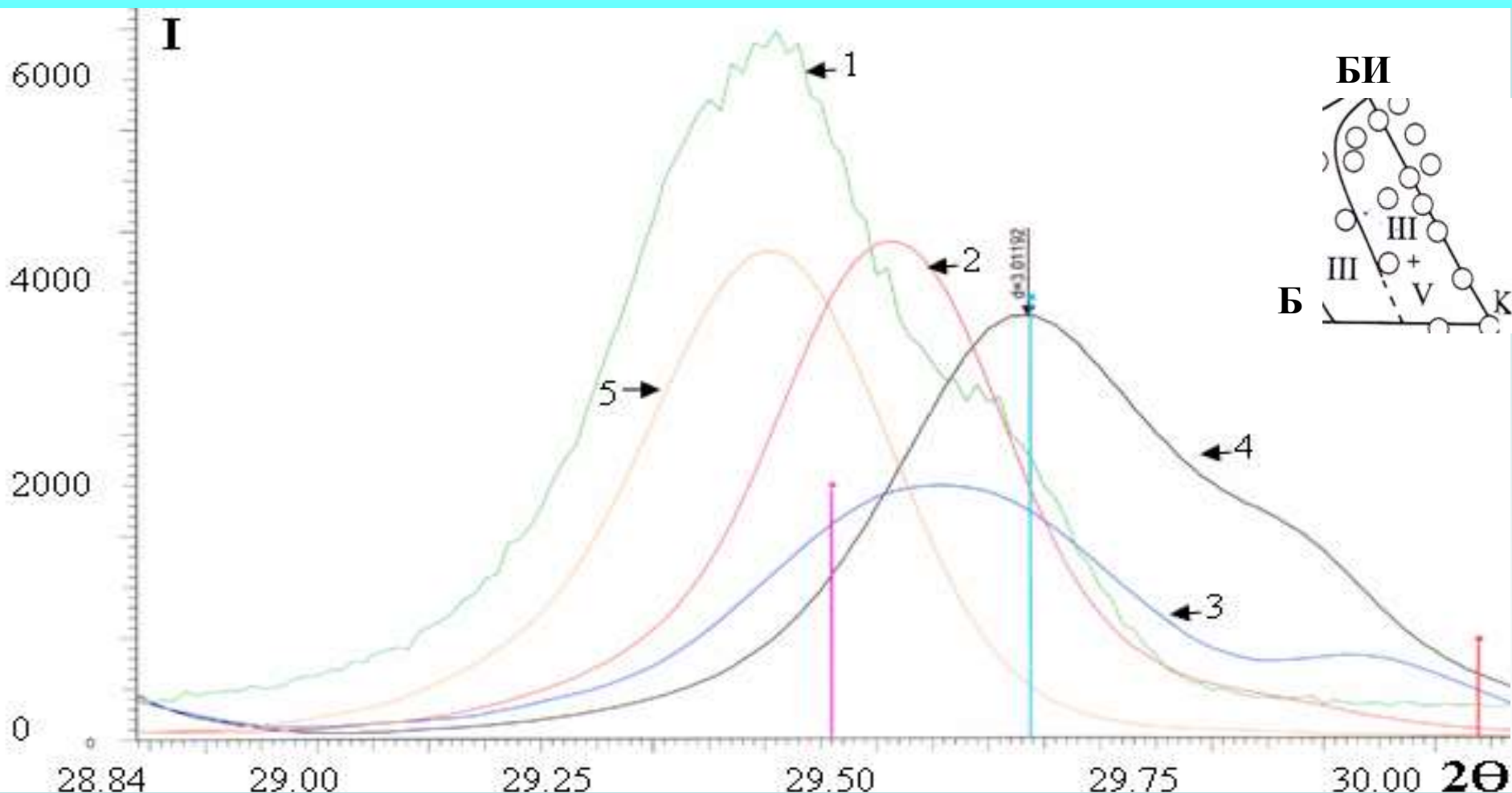
# Вид и фазовый состав одновершинных индивидов из проб с разным количеством $\text{BeO}$ в исходной шихте

$T^{\circ}\text{C}$	Этап	1, 5% $\text{BeO}$	3% $\text{BeO}$	6% $\text{BeO}$	10% $\text{BeO}$	15% $\text{BeO}$
$\uparrow$ min  max	<b>Про- межу- точ- ный</b>					
	<b>На- чаль- ный</b>					

№ обр	Фаза	$\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , форм. ед	Окраска зерен
161	Корд	$\text{Cr}^{2+}$ - 0.05	Свело серая
326	Ве-Корд	$\text{Cr}^{3+}$ - 0.06	болотно-зеленый оттенок
328	БИ	$\text{Cr}^{3+}$ - 0.07	Болотно-зеленая



Рис.5. Рефлексы Корд (1), И (2), И-Ве-Корд (3), Ве-Корд (4), БИ (5), полученных р/р методом



В области обогащенной магнием сформировались четыре структурные разновидности Корд.

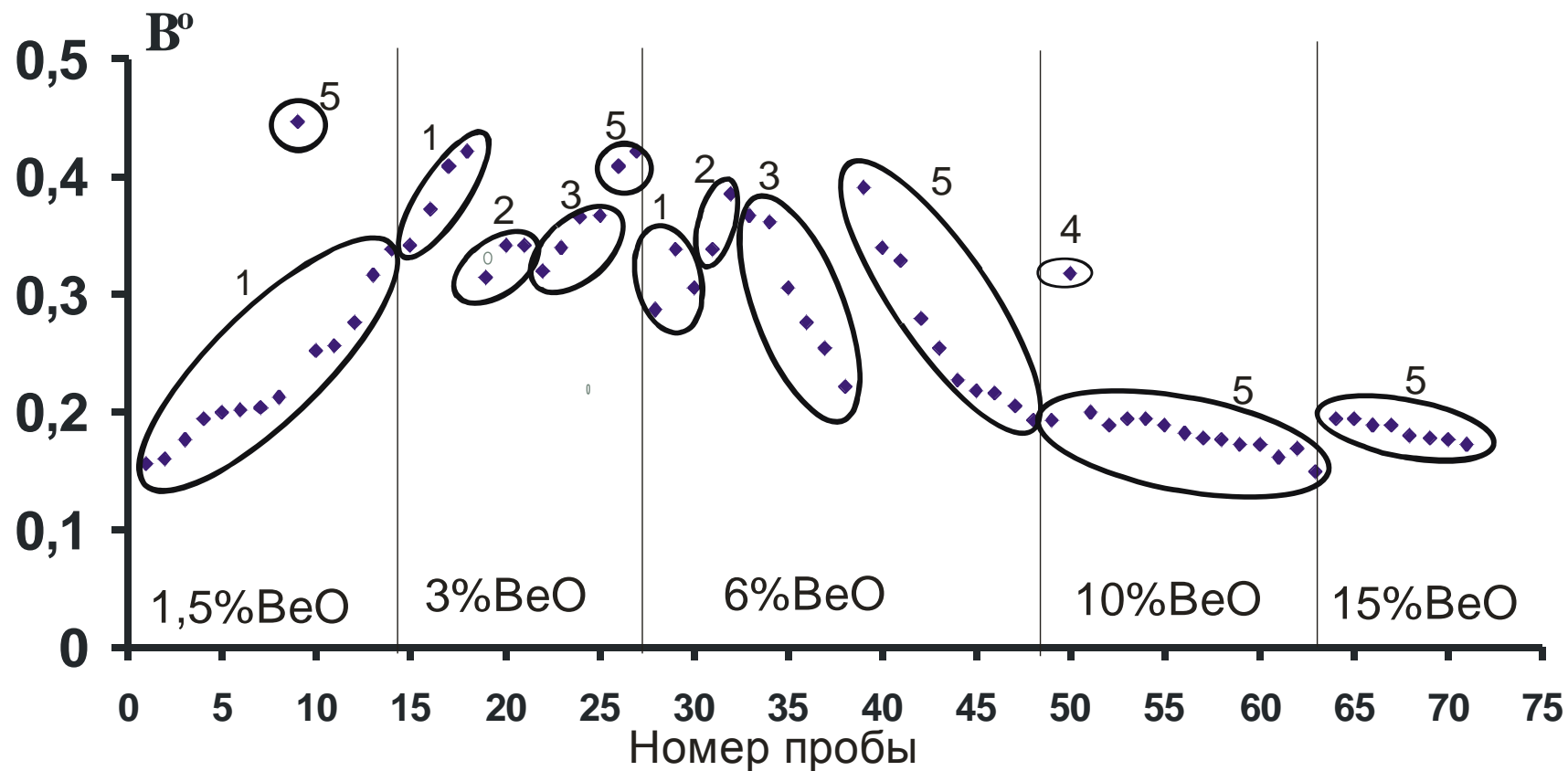
# Вид и фазовый состав одновершинных индивидов из проб с разным количеством $\text{BeO}$ в исходной шихте

$T^{\circ}\text{C}$	Этап	1, 5% $\text{BeO}$	3% $\text{BeO}$	6% $\text{BeO}$	10% $\text{BeO}$	15% $\text{BeO}$
min ↑ max	Промежуточный					
	Начальный					

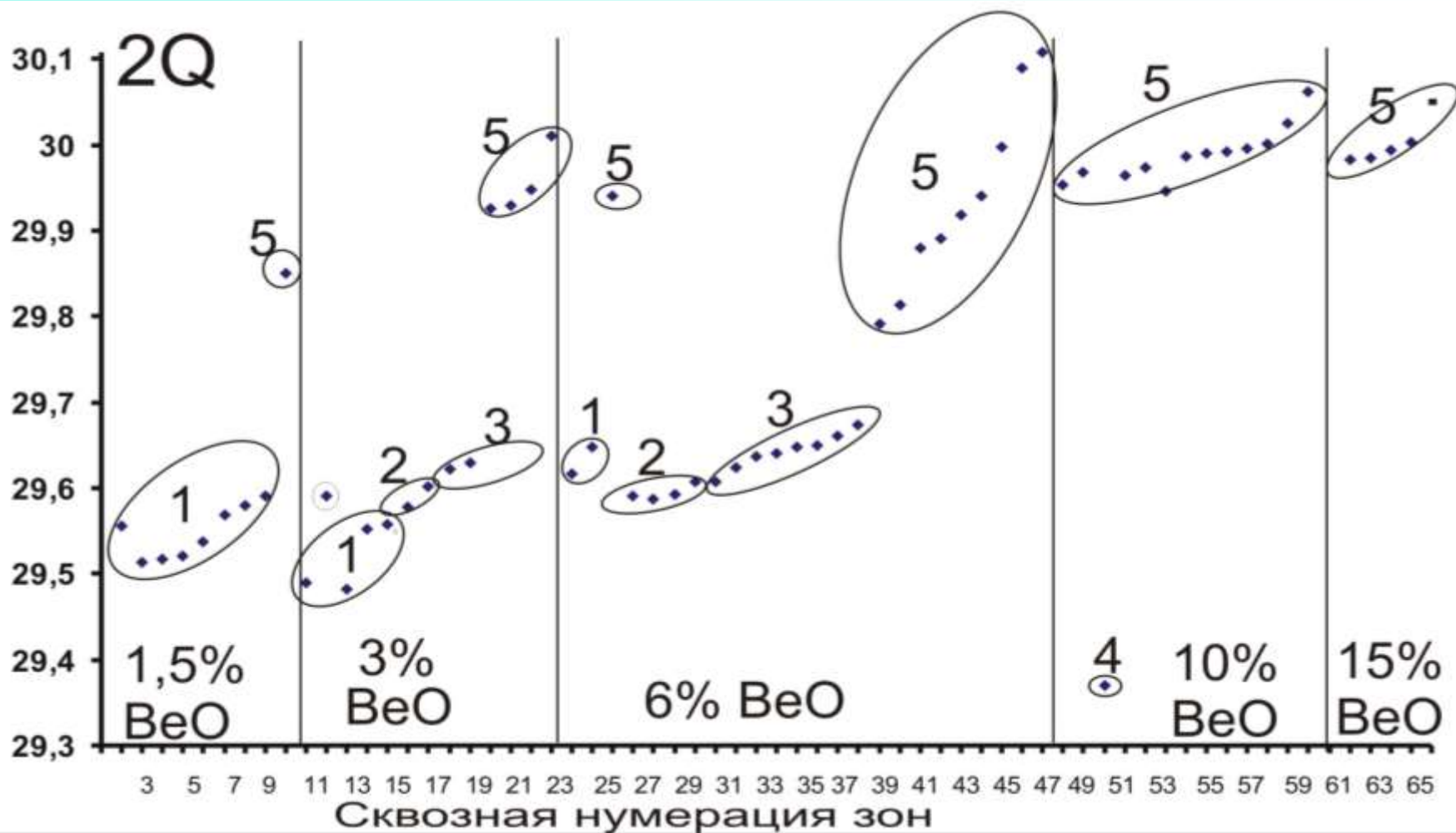
## Очередность формирования фаз

Инд/0,00 → Инд/0,19 → Инд-Ве-Корд/0,00 → Инд-Ве-Корд/0,18 →   
Ве-Корд/0,00 → Ве-Корд/0,19 → БИ/0,17-30 → БИ/0,00

# Степени отклонения элементарной ячейки от гексагональной симметрии в зависимости от количества BeO в исходной композиции



1 - индиалит, 2 - Инд-Ве-корд, 3 - Ве-содержащий кордиерит, 4 - кордиерит, 5 - Бериллиевый индиалит



## Области формирования исследуемых фаз в зависимости от количества BeO в среде:

1 –Инд, 2 – Инд-Ве-корд, 3 – Ве-Корд и его твердые растворы, 4 –Корд, 5 –БИ и его твердые растворы.



328. БИ (1) нарастет на мелкозернистый серый материал (2), насыщенный фенакитом ? (3, темно-фиолетовые кристаллы). На грани кристалла БИ отмечено призматическое серовато-белое зерно кордиерита (4)

## Совместное формирование кристаллов Корд и БИ



## Граница между соединениями группы кордиерита и БИ

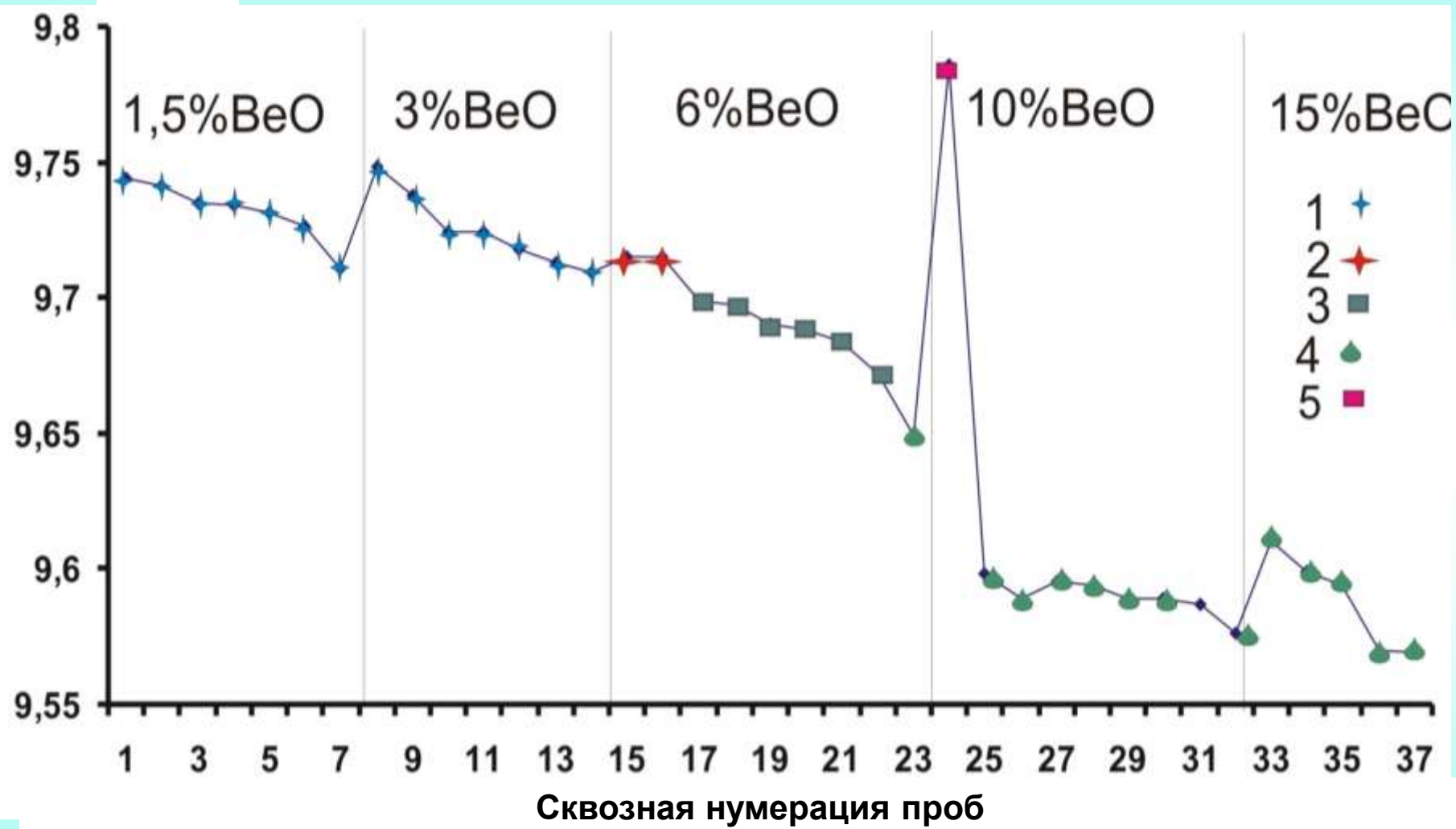
**Выводы.** В части системы «Корд-БИ-Б», обогащенной Mg:  
(И, И-Ве-К, Ве-Корд и Корд);

1. выявлены четыре структурные разновидности Корд
2. установлен разрыв смесимости между областями развития:
  - БИ и Кордиерита,
  - БИ и Ве-Кордиерита,
  - Инд и Ве-Кордиерита;
3. установлено, что при 1,5–6% ВеО в шихте БИ формируется через переходные композиции И, И-Ве-К и Ве-Корд, а при 10- 15% – фазы структурных разновидностей Корд имеют незначительное развитие;
4. выявлен сдвиг областей формирования фаз по мере увеличения количества ВеО в исходных составах
  - разновидности Корд от  $2\Theta=29.48 \rightarrow 29.37^\circ$ ,
  - БИ с  $2\Theta = 29.85 - 29.01^\circ \rightarrow 29.987 - 30.062^\circ$ .



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

# Зависимость параметра элементарной ячейки ( $a$ , Å) соединений группы берилла от количества BeO в исходной композиции



1 – Инд, 2 – Инд-Ве-Корд, 3 - Ве-Корд, 4 – БИ, 5 – Корд.



В настоящее время Минералогенетические процессы представляют большой интерес при исследовании природных и технологических процессов.

Здесь исследователей интересуют такие вопросы как:

- взаимосвязь минеральных видов (соединений),
- установление взаимных переходов между ними и промежуточными их типами, -.-
- поведение твердых растворов, *особенно при разработке номенклатурных вопросов в систематике минералов* [Никель, 1992].

Предлагаемый Вам доклад посвящен минералам группы берилла - кордиериту и бериллиевому индиалиту. ТАБЛ,

Данная группа минералов представляет большой интерес как объект изучения минералогенетических процессов, которые отражают:

- 1) взаимосвязь минеральных видов (соединений),
- 2) установление взаимных переходов между ними и промежуточными их типами,
- 3) твердым растворам при разработке номенклатурных вопросов в систематике минералов [Никель, 1992].

Эта группа соединений в минералогенетическом отношении представляет большой интерес. Она содержит два усложненных (по Никелю Е.Х) типа твердых растворов:

1. частичные, с разрывом смесимости между соединениями с однотипным объединением полиэдров в кристаллическом пространстве и непрерывные с проявлением упорядочения видообразующих атомов в определенной области [Демина, Михайлов, 2002]. Рис.1. Области твердых растворов I – IV и III+V в системе «кордиерит-бериллиевый индиалит- берилл».

В данной системе выявлено широкое поле непрерывных твердых растворов, заключенное в пределах 0-72 % по миналу кордиерита, 6-92 % по миналу бериллиевого индиалита и 1-49 % по миналу берилла [Михайлов, Демина, 1998].

## Список литературы

- Демина Т.В., Михайлов М.А. О факторах, определяющих упорядоченность соединений со структурой берилла. //Тр. Междунар. симп. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах . О М А – 2002. ч. I Сочи, сентябрь 2002 г, с.73-77.
- Демина Т.В., Михайлов М,А., Печерская С.Г. . Характер изменения структуры и физических свойств – основа для решения номенклатурных проблем. // Тез. докл. III нац. Кристаллохимической конф. Черноголовка, 2003. С. 63
- Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А. Упорядоченность и номенклатурные проблемы в структурном типе берилла. //Тр. Междунар. симп. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах . О М А – 2002. ч. II. Сочи, сентябрь 2002 г, с 22-24
- Мамонтова С.Г., Михайлов М,А., Богданова Л.А., Демина Т.В. Разрыв смесимости между кордиеритом и его Ве-содержащими структурными аналогами - следствие упорядочения Si, Al и Ве //Известия РАН, Серия физическая,2006. Т. 70.№4. С. 595-597.

2016г

2015г

2014г

2013г

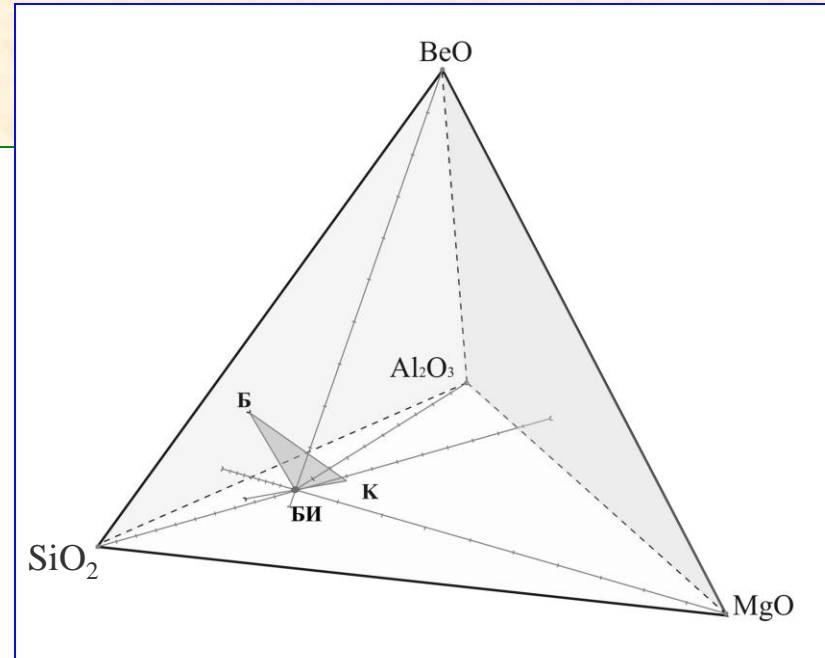
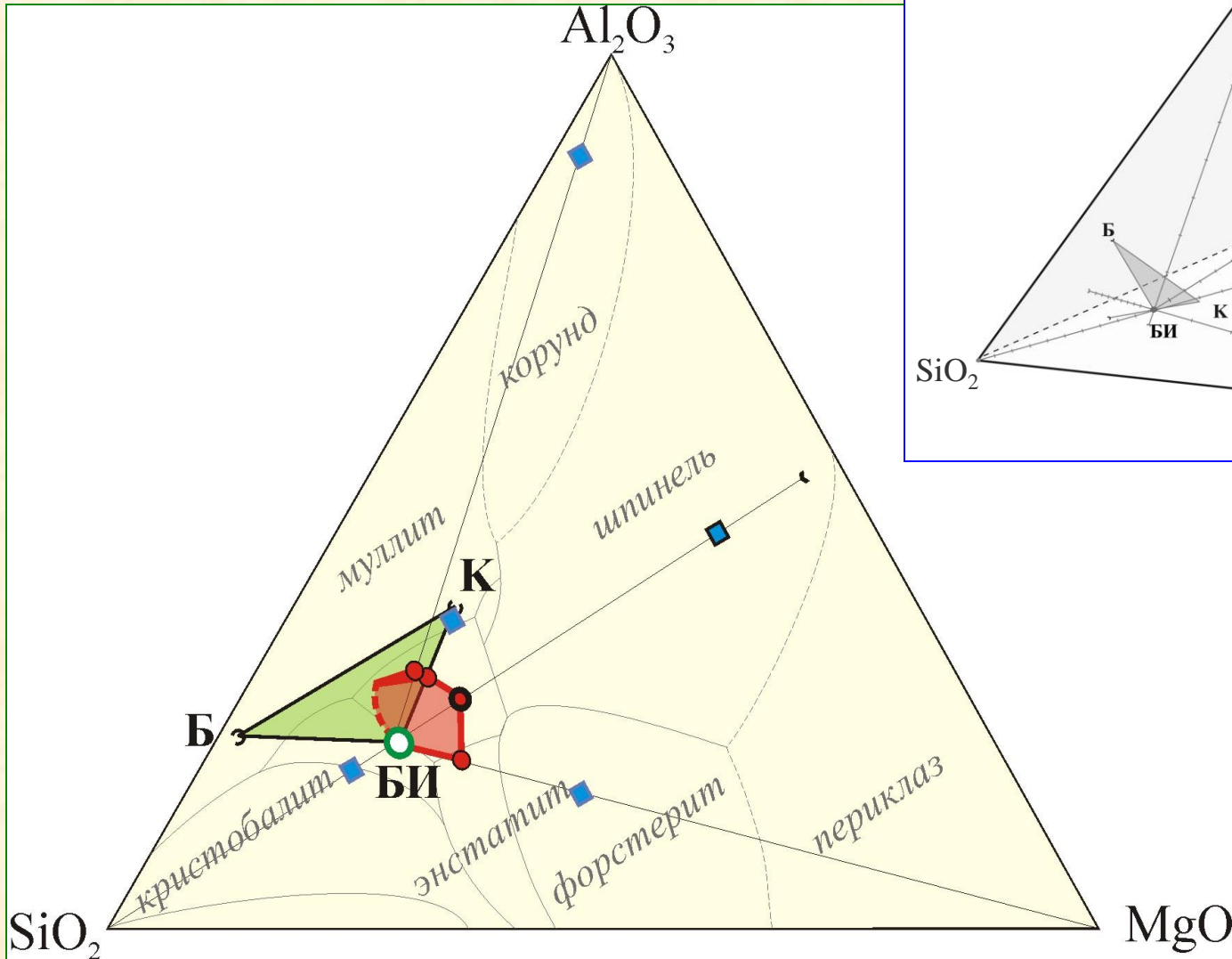
ава

ВЫХ

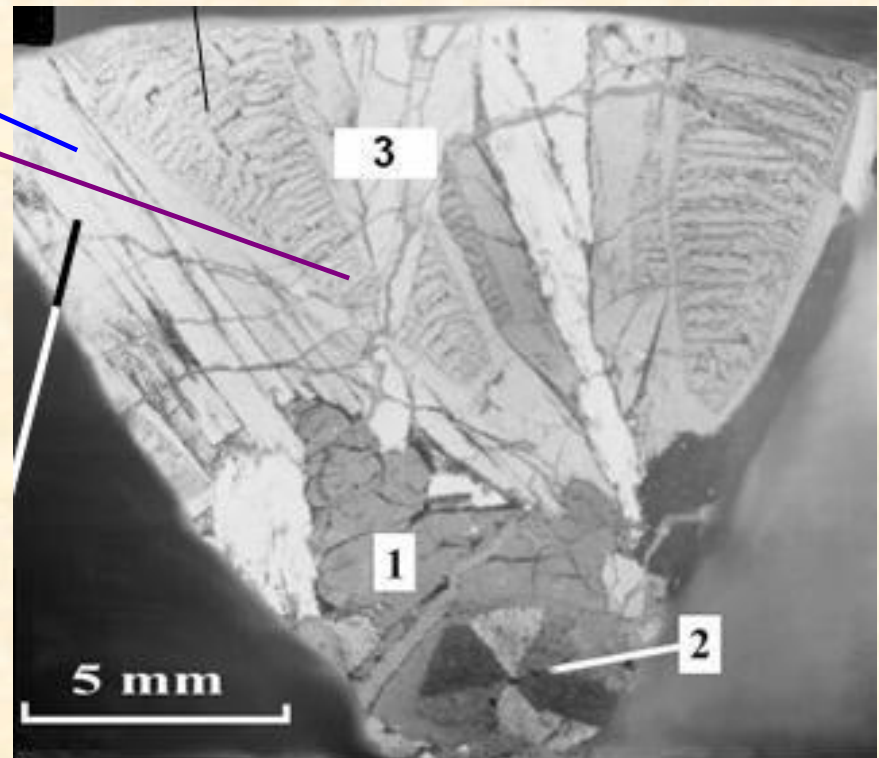
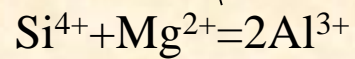
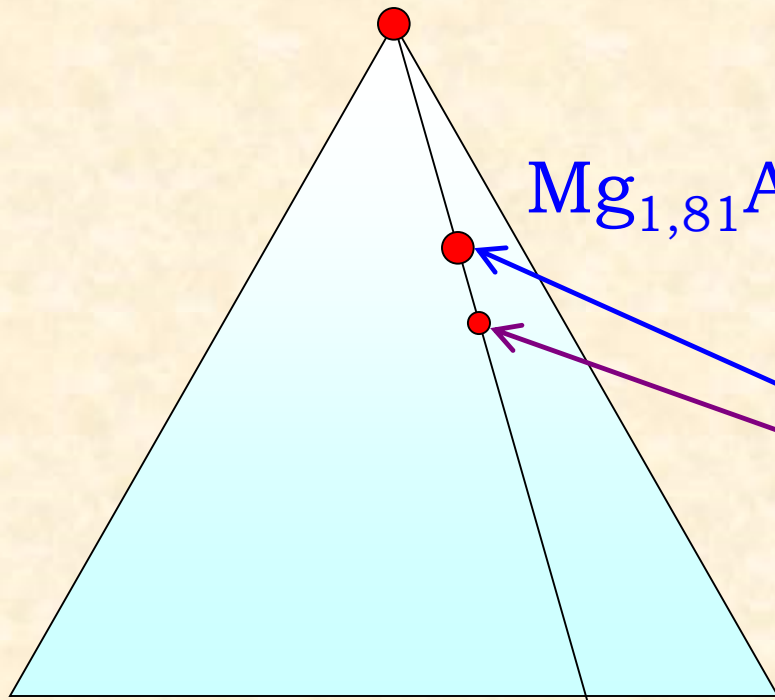
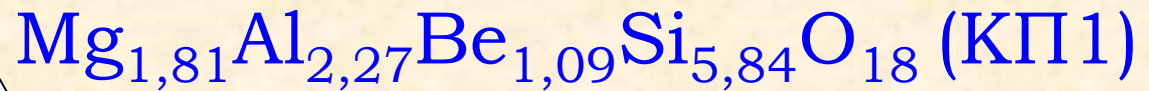
ИХ

Создание фазовых портретов  
твёрдофазных взаимодействий  
в ксерогелях ряда композиций системы БИ-К-Б  
с примесью хрома

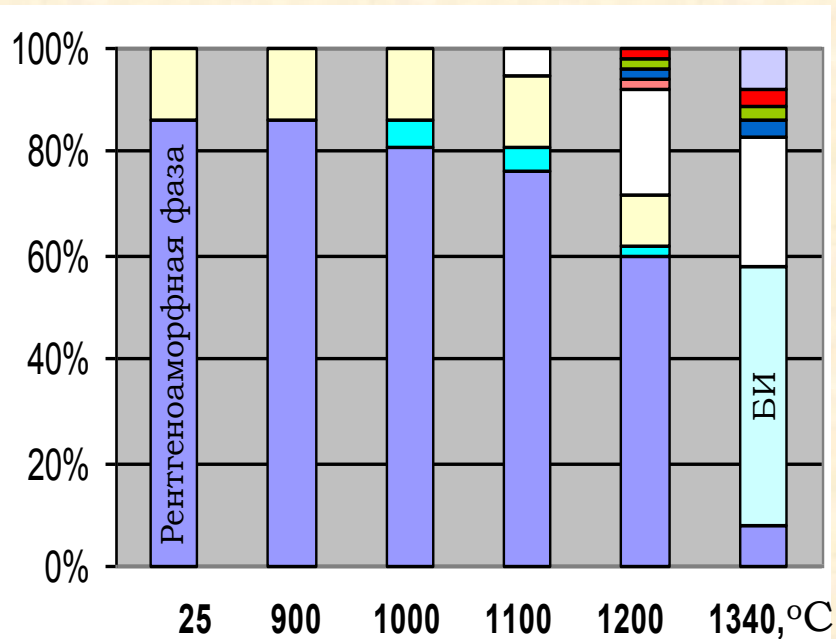
# Область исследования



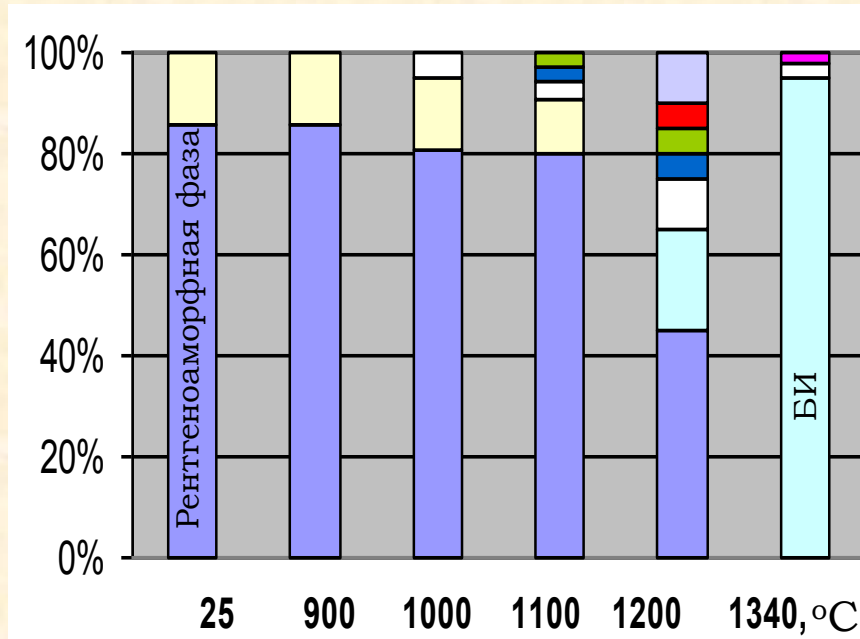
# Выбор составов



## Выбор метода синтеза



Растирание вручную

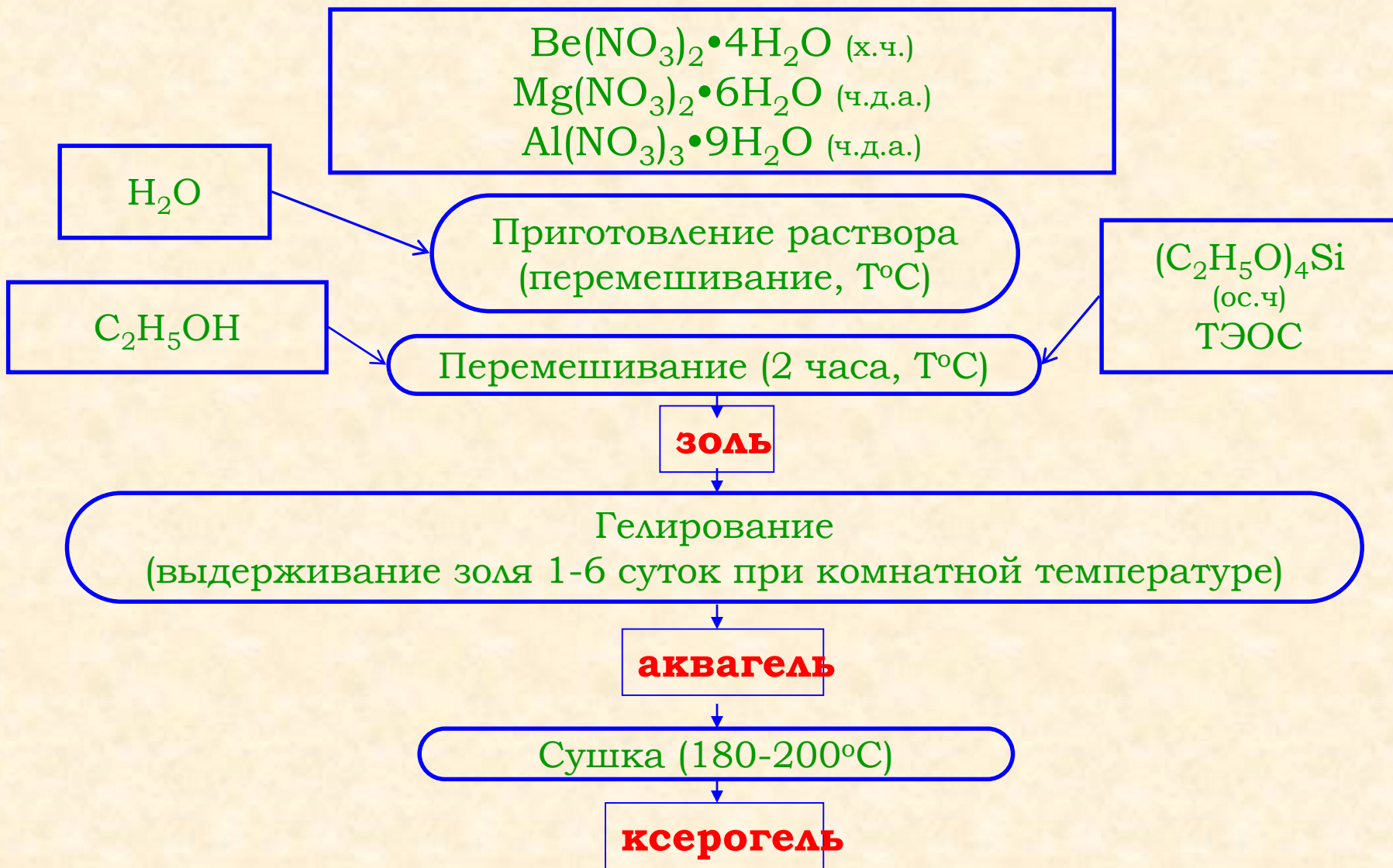


Механоактивация, 120 мин

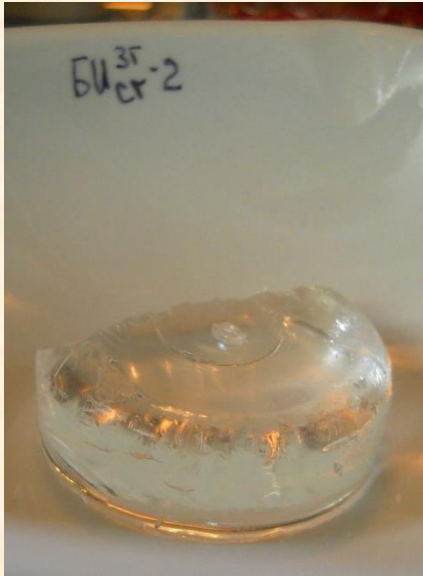
**Эволюция фазового состава композиции  $MrO$  при ТФС при керамической методике пробоподготовки**



# Схема золь-гель синтеза



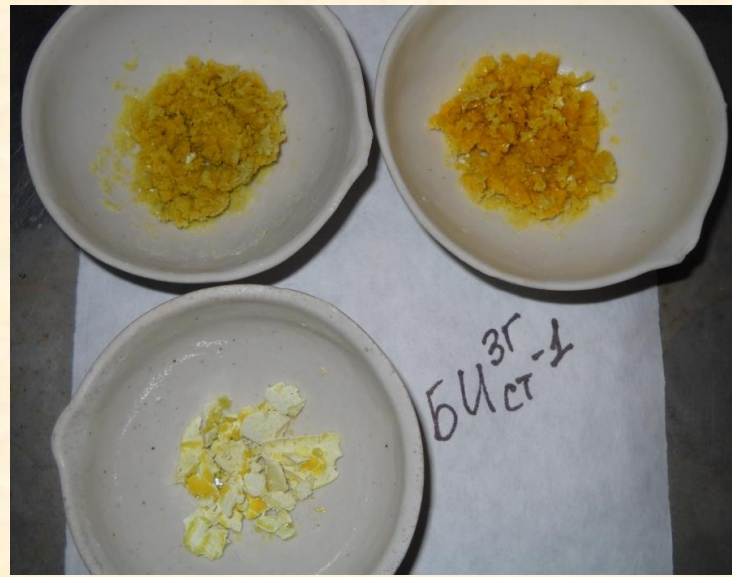
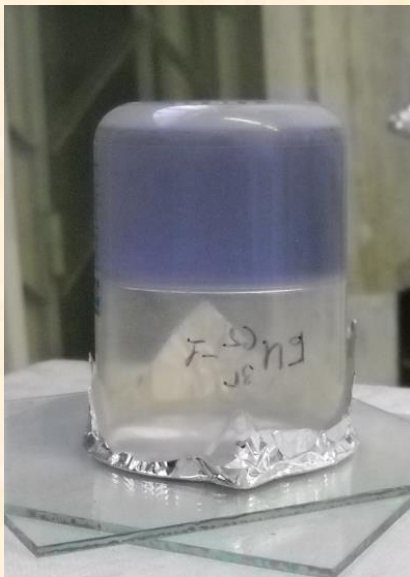
# Результаты золь-гель синтеза



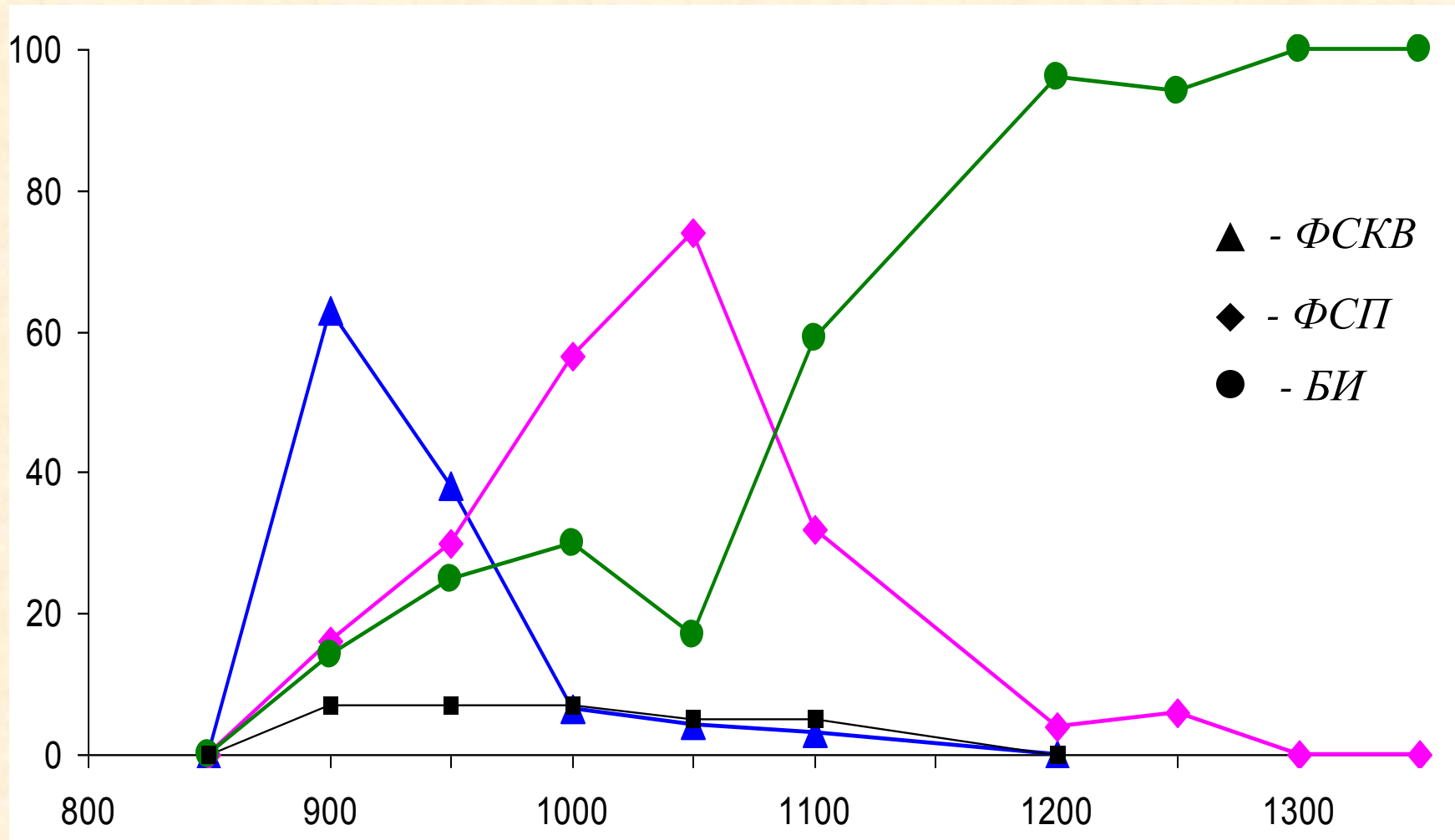
Аквагель

Ксерогель

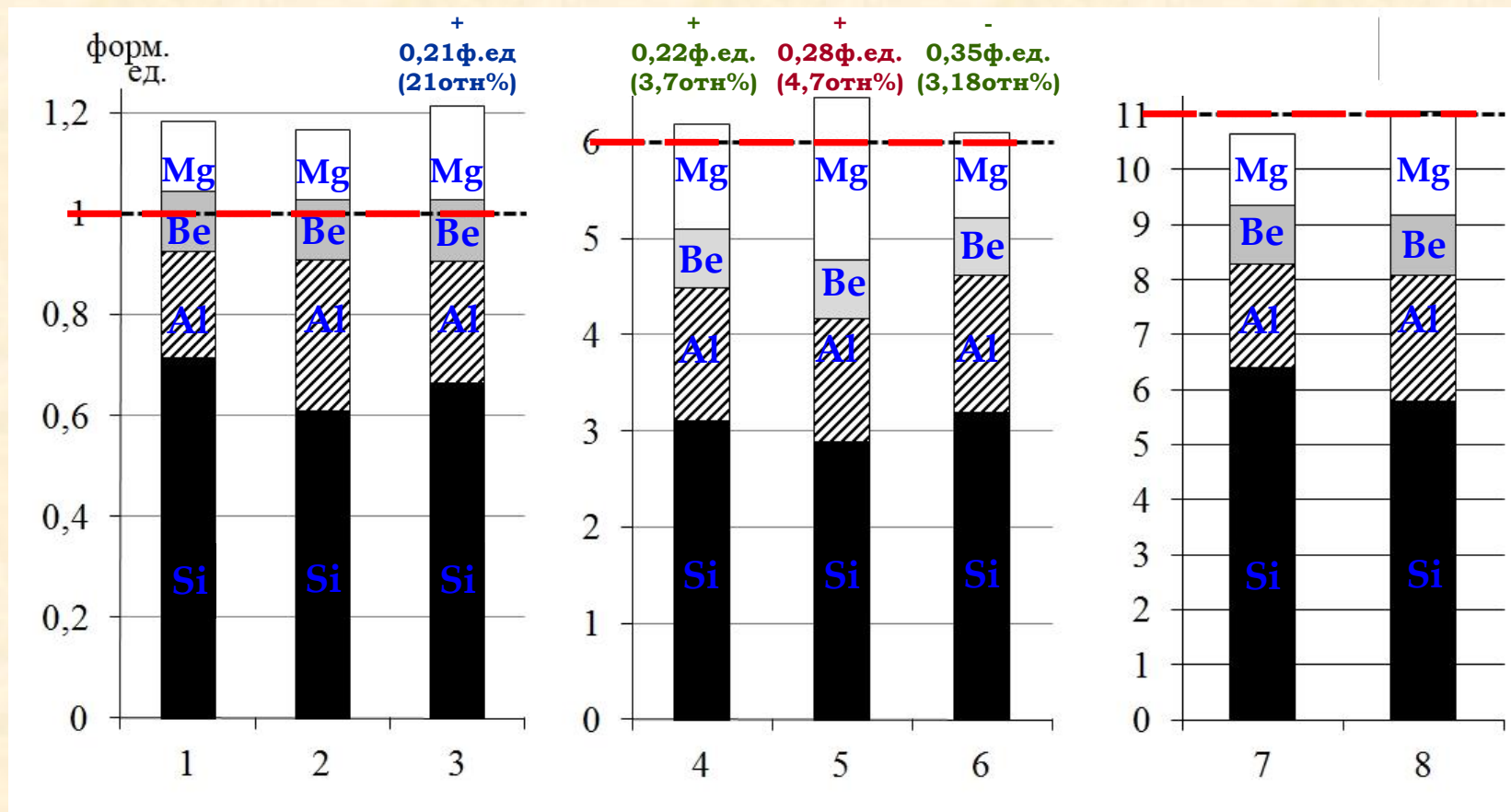
Спёк



# Соотношение фаз при ТФС композиции состава КП1<sup>3Г</sup>

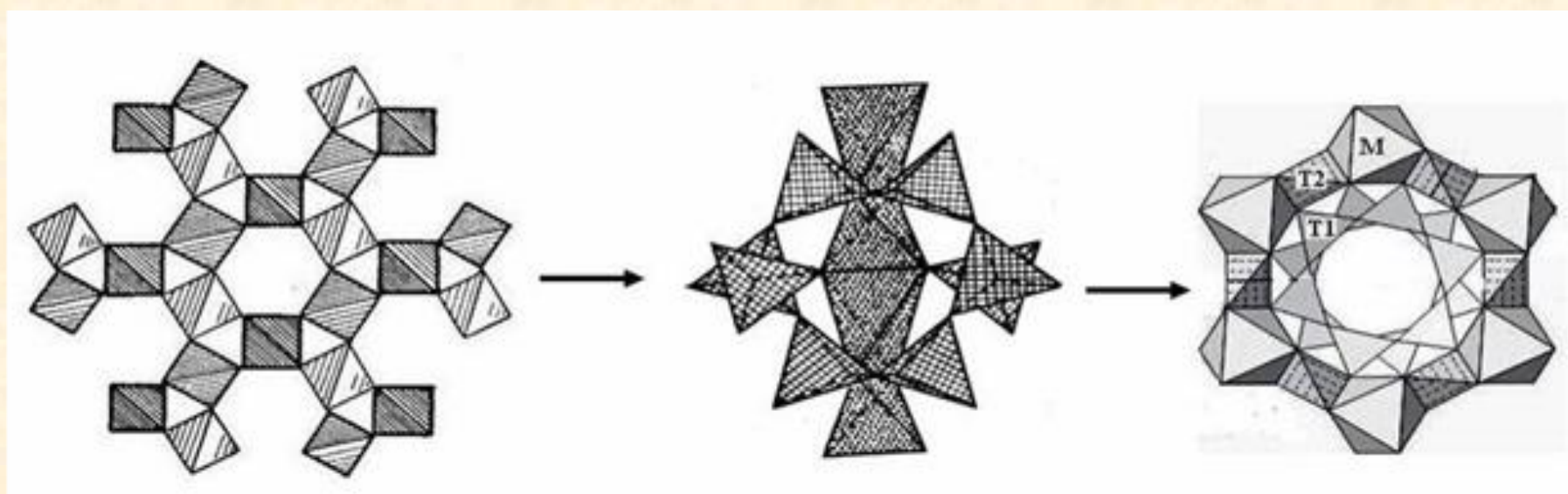


# Химический состав ФСКВ, ФСП и БИ



Пунктиром показана сумма катионов в идеальных ФСКВ, ФСП и БИ  
 Избыток катионов (выше пунктира) – признак «начинённой производной структуры» (stuffed derivatives of silica structure [Дэна и др., 1966]).

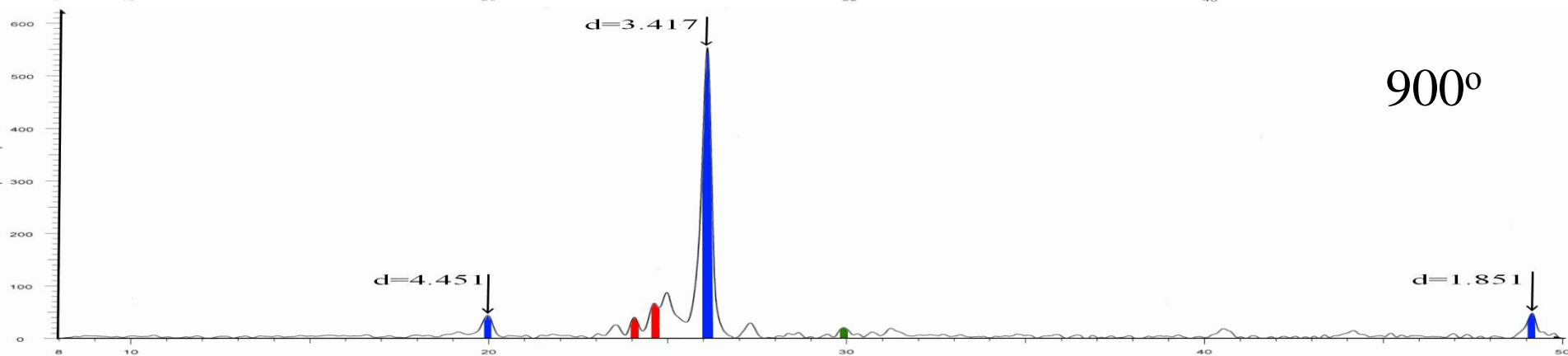
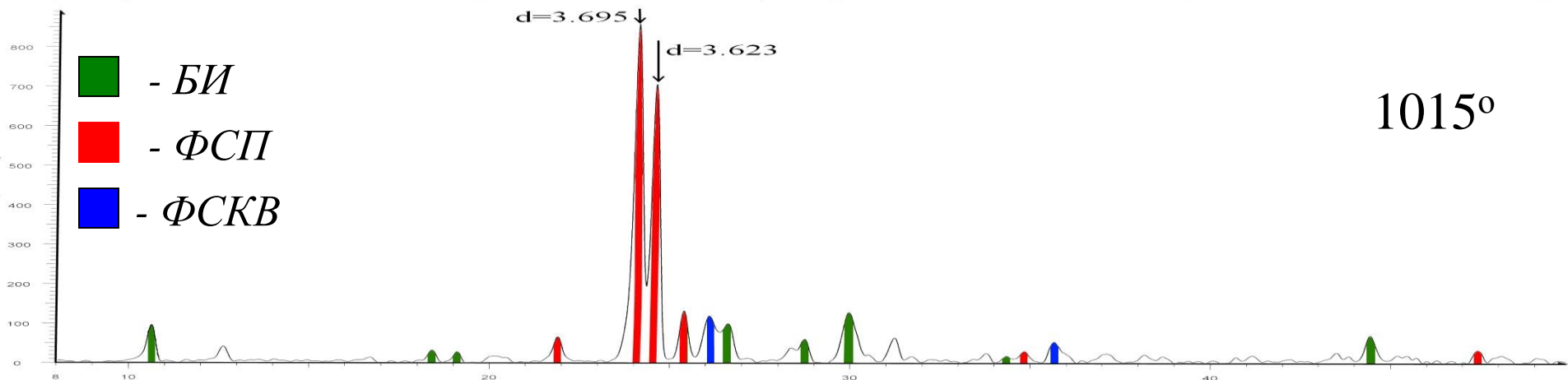
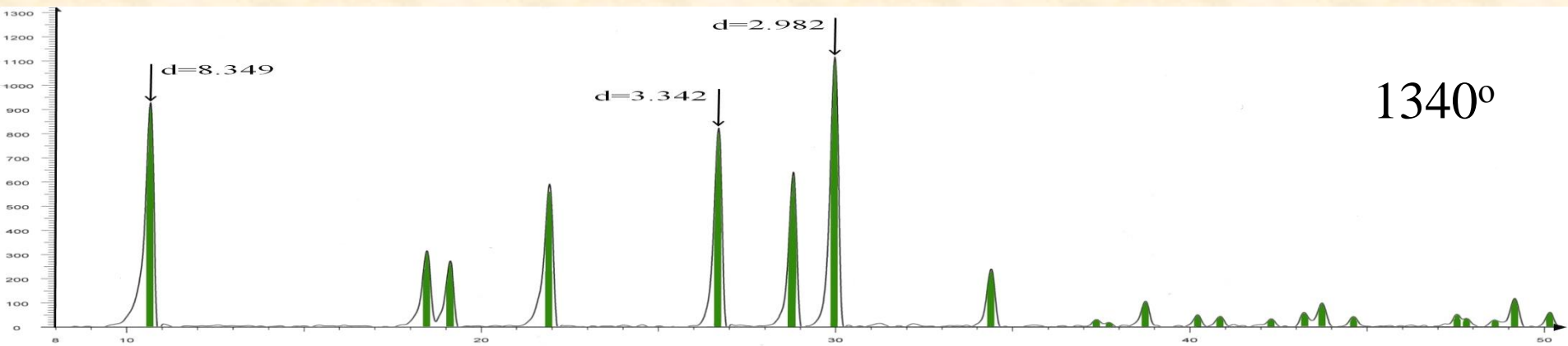
При твердофазном процессе в ксерогеле, полученном золь-гель методом, реализуется реконструктивный полиморфный переход:



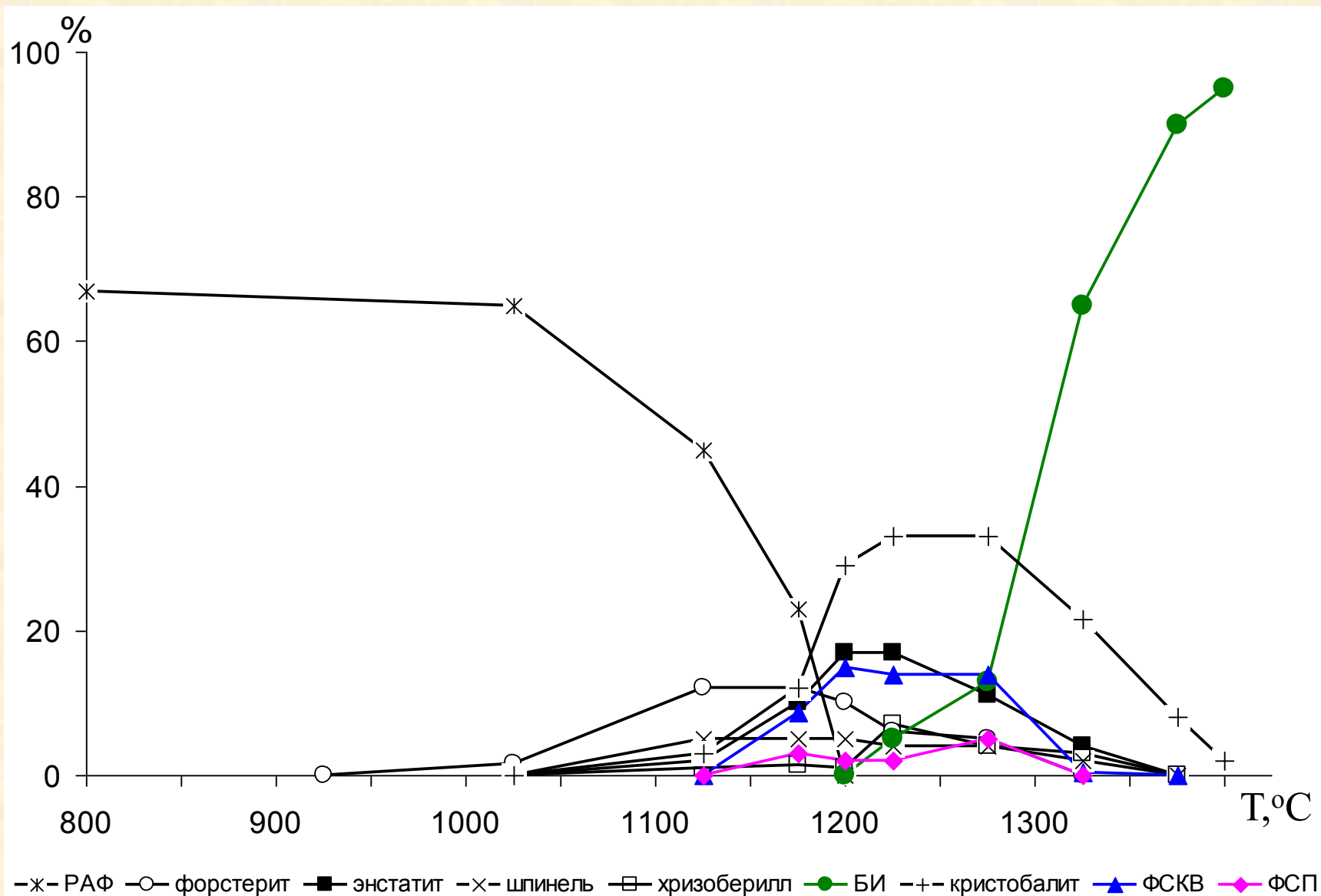
ФСКВ - донор блока  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{-12}$  для структуры **ФСП**

ФСП - донор блока  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{-12}$  для структуры **БИ**

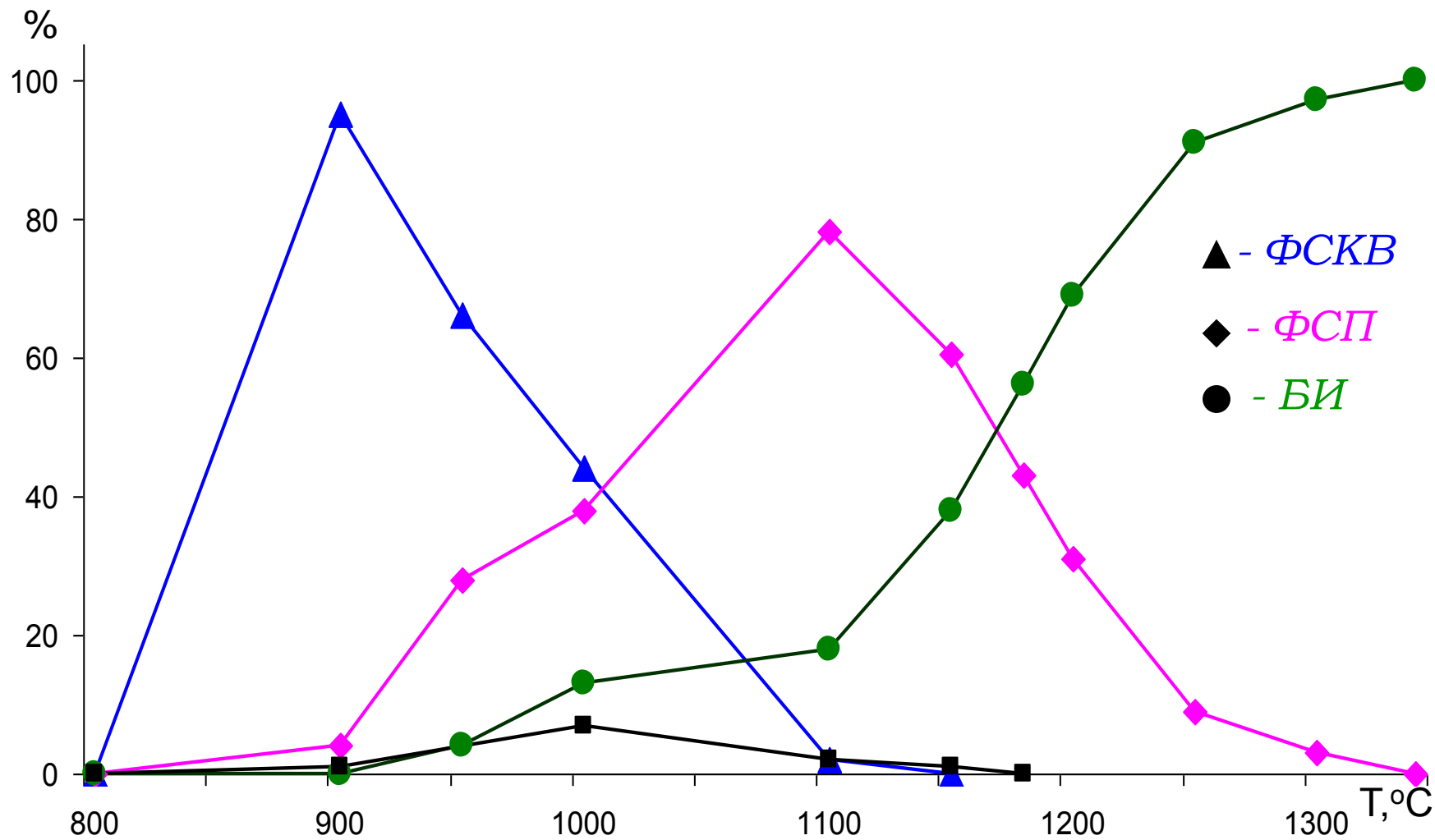
# РФА продуктов ТФС композиции КП1



# Соотношение фаз при ТФС композиции состава $\text{MgO}^{\text{окс}}$

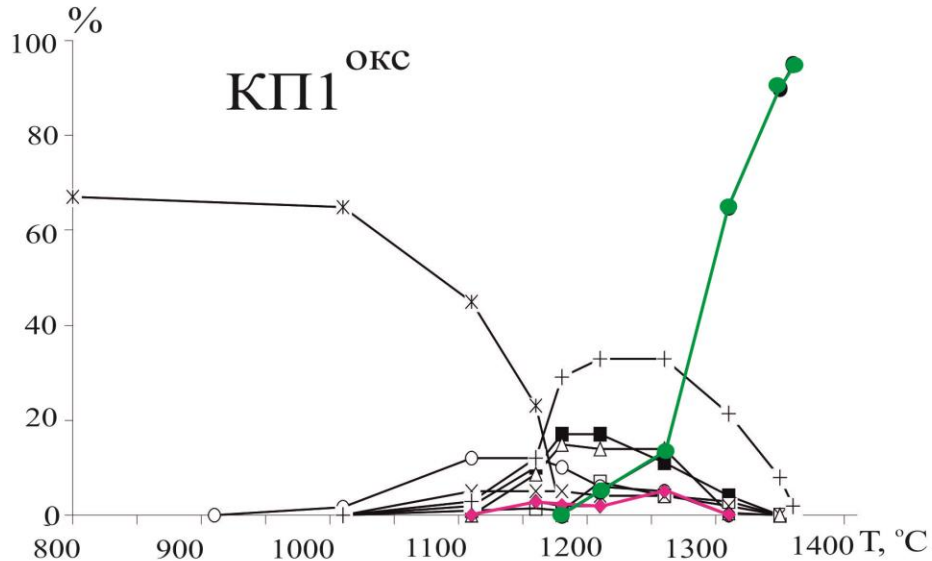
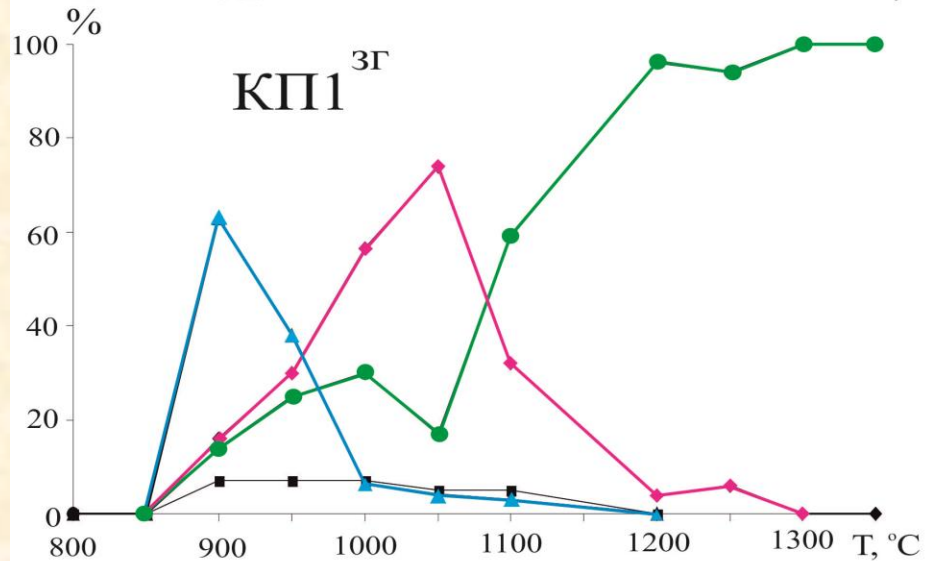
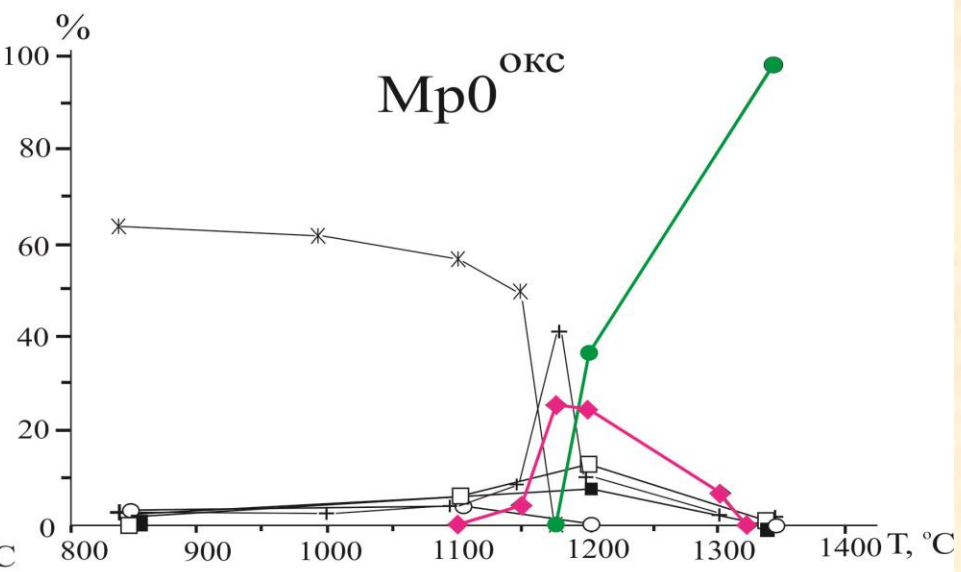
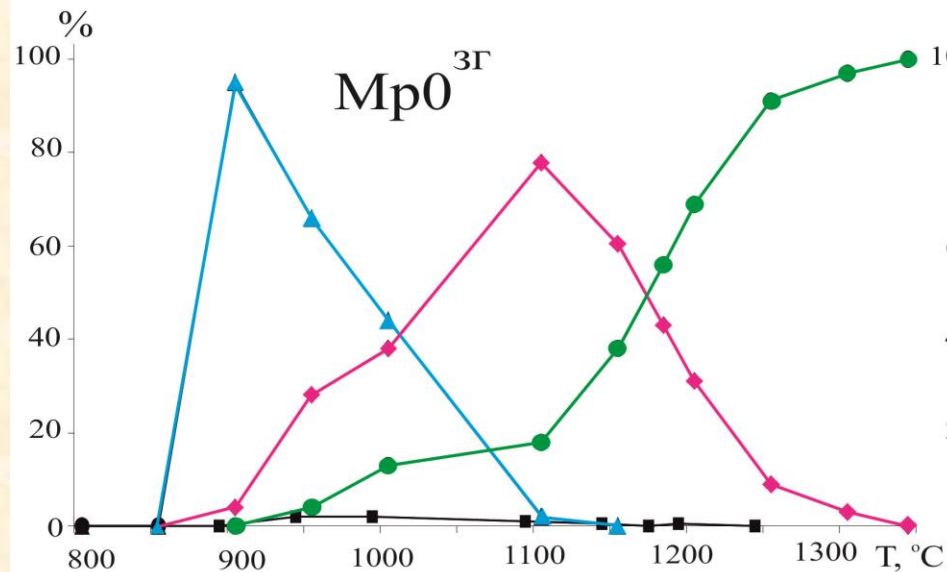


# Соотношение фаз при ТФС композиции состава $\text{MgO}^{3\Gamma}$

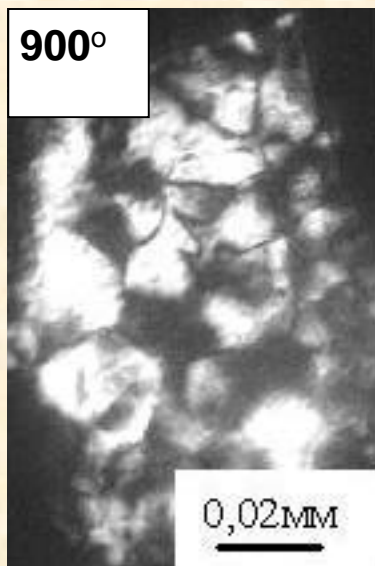




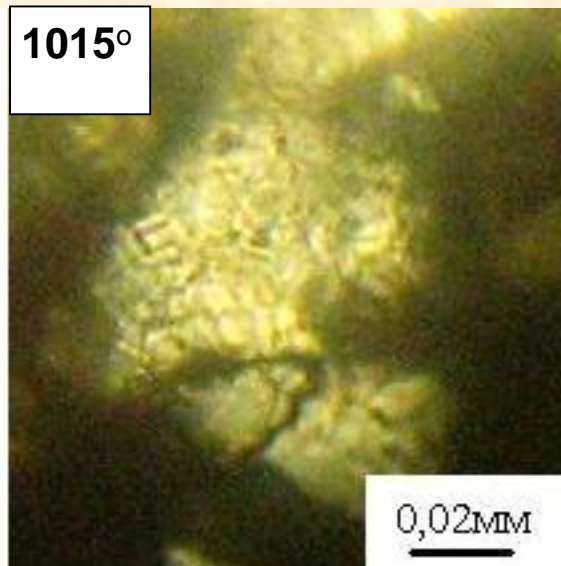
# Соотношение фаз при ТФС композиций состава Мр0 и КП1, имеющих различную химическую историю



## Текстурный уровень описания фазового портрета композиции КП1



**ФСКВ**  
(примеси ФСП, БИ)

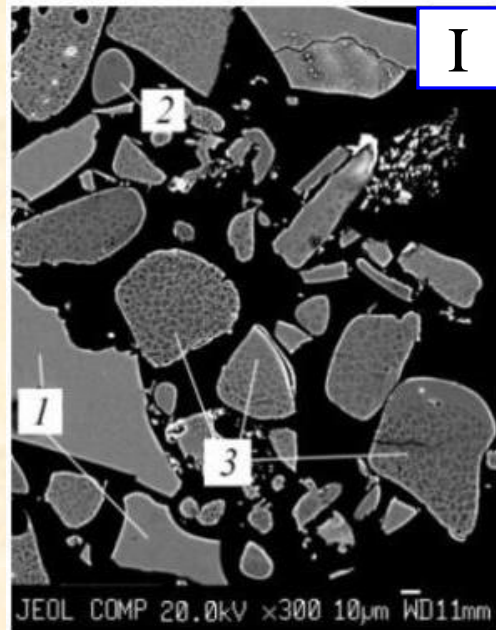


**ФСП**  
(примеси ФСКВ, БИ)

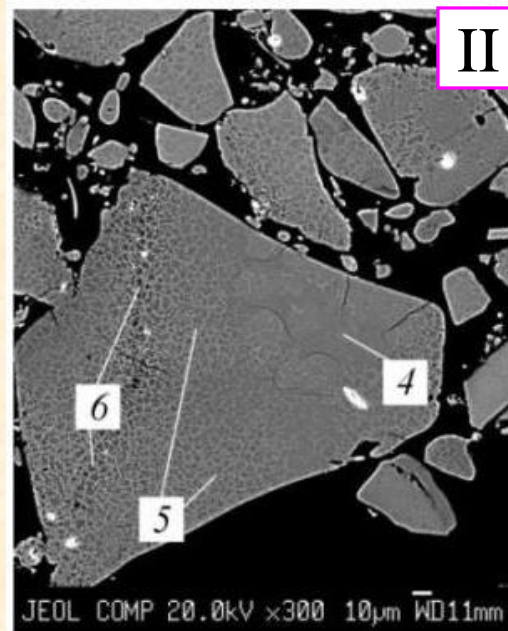


**БИ**  
(примеси ФСП, ФСКВ)

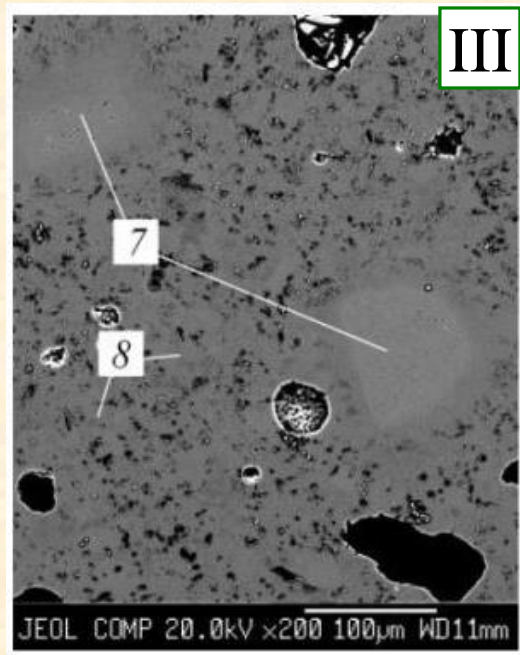
T, °C (обл.)	Тип текстуры частиц	Средний состав	Фаза
исх	—	$Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ (~ $Mg_{1.01}Be_{0.61}Al_{1.26}Si_{3.24}O_{10}$ ) (~ $Mg_{0.20}Be_{0.12}Al_{0.25}Si_{0.65}O_2$ )	
900 (I)	нетекстурированные светлые (1)	$Mg_{1.98}Be_{1.08}Al_{2.70}Si_{5.49}O_{18}$ (~ $Mg_{0.22}Be_{0.12}Al_{0.30}Si_{0.61}O_2$ )	реликты исходного ксерогеля
	нетекстурированные тёмные (2)	$Mg_{1.26}Be_{1.08}Al_{1.89}Si_{6.39}O_{18}$ (~ $Mg_{0.14}Be_{0.12}Al_{0.21}Si_{0.71}O_2$ )	
	текстурированные (3)	$(Mg_{0.19}Be_{0.12}Al_{0.24}Si_{0.67})_{\Sigma=1.22}O_2$ (~ $Mg_{1.71}Be_{1.08}Al_{2.16}Si_{6.03}O_{18}$ )	ФСКВ
1015 (II)	текстурированные светлые (5)	$(Mg_{0.95}Be_{0.60}Al_{1.22}Si_{3.32})_{\Sigma=6.09}O_{10}$ (~ $Mg_{1.71}Be_{1.08}Al_{2.20}Si_{5.98}O_{18}$ )	ФСП
	текстурированные тёмные (6)	$(Mg_{1.01}Be_{0.60}Al_{1.27}Si_{3.25})_{\Sigma=6.13}O_{10}$ (~ $Mg_{1.81}Be_{1.08}Al_{1.62}Si_{5.85}O_{18}$ )	
	нетекстурированные (4)	$Mg_{1.59}Be_{1.10}Al_{2.55}Si_{5.74}O_{18}$ (~ $Mg_{0.88}Be_{0.61}Al_{1.42}Si_{3.19}O_{10}$ )	зарождающ ийся БИ
1330 (III)	светлые области (7)	$Mg_{1.29}Be_{1.08}Al_{1.87}Si_{6.41}O_{18}$ (~ $Mg_{0.14}Be_{0.12}Al_{0.21}Si_{0.71}O_2$ )	формирую щийся БИ
	пористая матрица (8)	$Mg_{1.84}Be_{1.09}Al_{2.19}Si_{5.89}O_{18}$	БИ



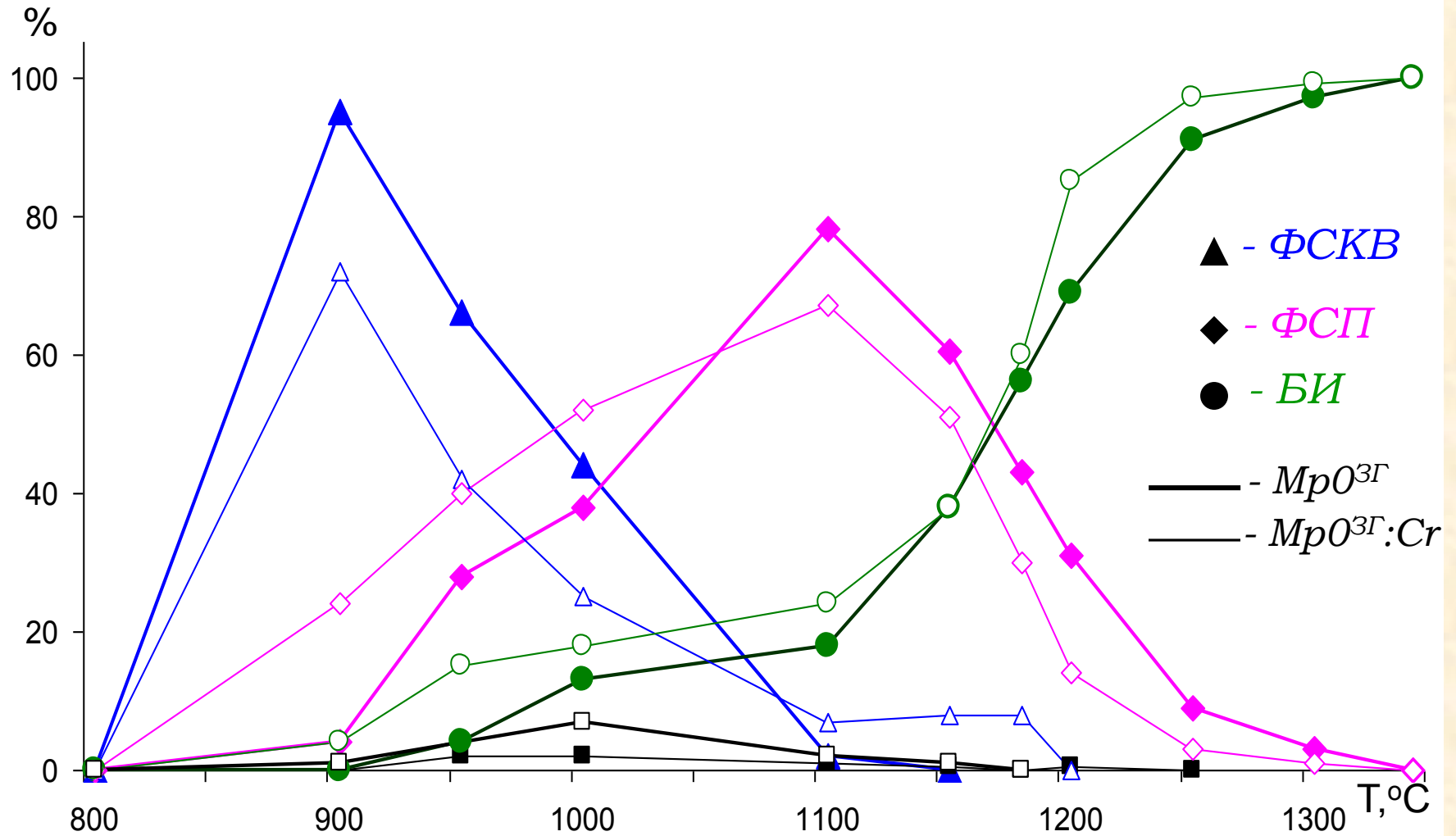
T, °C (обл.)	Тип текстуры частиц	Средний состав	Фаза
исх	—	$Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ (~ $Mg_{1.01}Be_{0.61}Al_{1.26}Si_{3.24}O_{10}$ ) (~ $Mg_{0.20}Be_{0.12}Al_{0.25}Si_{0.65}O_2$ )	
900 (I)	<i>нетекстурированные светлые (1)</i>	$Mg_{1.98}Be_{1.08}Al_{2.70}Si_{5.49}O_{18}$ (~ $Mg_{0.22}Be_{0.12}Al_{0.30}Si_{0.61}O_2$ )	реликты исходного ксерогеля
	<i>нетекстурированные тёмные (2)</i>	$Mg_{1.26}Be_{1.08}Al_{1.89}Si_{6.39}O_{18}$ (~ $Mg_{0.14}Be_{0.12}Al_{0.21}Si_{0.71}O_2$ )	
	<i>текстурированные (3)</i>	$(Mg_{0.19}Be_{0.12}Al_{0.24}Si_{0.67})_{\Sigma=1.22}O_2$ (~ $Mg_{1.71}Be_{1.08}Al_{2.16}Si_{6.03}O_{18}$ )	ФСКВ
1015 (II)	<i>текстурированные светлые (5)</i>	$(Mg_{0.95}Be_{0.60}Al_{1.22}Si_{3.32})_{\Sigma=6.09}O_{10}$ (~ $Mg_{1.71}Be_{1.08}Al_{2.20}Si_{5.98}O_{18}$ )	ФСП
	<i>текстурированные тёмные (6)</i>	$(Mg_{1.01}Be_{0.60}Al_{1.27}Si_{3.25})_{\Sigma=6.13}O_{10}$ (~ $Mg_{1.81}Be_{1.08}Al_{1.62}Si_{5.85}O_{18}$ )	
	<i>нетекстурированные (4)</i>	$Mg_{1.59}Be_{1.10}Al_{2.55}Si_{5.74}O_{18}$ (~ $Mg_{0.88}Be_{0.61}Al_{1.42}Si_{3.19}O_{10}$ )	зарождающийся БИ
1330 (III)	<i>светлые области (7)</i>	$Mg_{1.29}Be_{1.08}Al_{1.87}Si_{6.41}O_{18}$ (~ $Mg_{0.14}Be_{0.12}Al_{0.21}Si_{0.71}O_2$ )	формирующийся БИ
	<i>пористая матрица (8)</i>	$Mg_{1.84}Be_{1.09}Al_{2.19}Si_{5.89}O_{18}$	БИ



T, °C (обл.)	Тип текстуры частиц	Средний состав	Фаза
исх	—	$Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ (~ $Mg_{1.01}Be_{0.61}Al_{1.26}Si_{3.24}O_{10}$ ) (~ $Mg_{0.20}Be_{0.12}Al_{0.25}Si_{0.65}O_2$ )	
900 (I)	<i>нетекстурированные светлые (1)</i>	$Mg_{1.98}Be_{1.08}Al_{2.70}Si_{5.49}O_{18}$ (~ $Mg_{0.22}Be_{0.12}Al_{0.30}Si_{0.61}O_2$ )	реликты исходного ксерогеля
	<i>нетекстурированные тёмные (2)</i>	$Mg_{1.26}Be_{1.08}Al_{1.89}Si_{6.39}O_{18}$ (~ $Mg_{0.14}Be_{0.12}Al_{0.21}Si_{0.71}O_2$ )	
	<i>текстурированные (3)</i>	$(Mg_{0.19}Be_{0.12}Al_{0.24}Si_{0.67})_{\Sigma=1.22}O_2$ (~ $Mg_{1.71}Be_{1.08}Al_{2.16}Si_{6.03}O_{18}$ )	ФСКВ
1015 (II)	<i>текстурированные светлые (5)</i>	$(Mg_{0.95}Be_{0.60}Al_{1.22}Si_{3.32})_{\Sigma=6.09}O_{10}$ (~ $Mg_{1.71}Be_{1.08}Al_{2.20}Si_{5.98}O_{18}$ )	ФСП
	<i>текстурированные тёмные (6)</i>	$(Mg_{1.01}Be_{0.60}Al_{1.27}Si_{3.25})_{\Sigma=6.13}O_{10}$ (~ $Mg_{1.81}Be_{1.08}Al_{1.62}Si_{5.85}O_{18}$ )	
	<i>нетекстурированные (4)</i>	$Mg_{1.59}Be_{1.10}Al_{2.55}Si_{5.74}O_{18}$ (~ $Mg_{0.88}Be_{0.61}Al_{1.42}Si_{3.19}O_{10}$ )	зарождающийся БИ
1330 (III)	<i>светлые области (7)</i>	$Mg_{1.29}Be_{1.08}Al_{1.87}Si_{6.41}O_{18}$ (~ $Mg_{0.14}Be_{0.12}Al_{0.21}Si_{0.71}O_2$ )	формирующийся БИ
	<i>пористая матрица (8)</i>	$Mg_{1.84}Be_{1.09}Al_{2.19}Si_{5.89}O_{18}$	БИ



# Соотношение фаз при твердофазном синтезе композиций состава $\text{MnO}^{3\Gamma}$ и $\text{MnO}^{3\Gamma}:\text{Cr}$



*Спасибо за внимание!*

## Задача НИР на 2014г.:

Кристаллизация хромсодержащих бериллиевых индиалитов ряда составов, синтезированных золь-гель методом



# Кристаллизация расплава $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ ( атм. Ar)

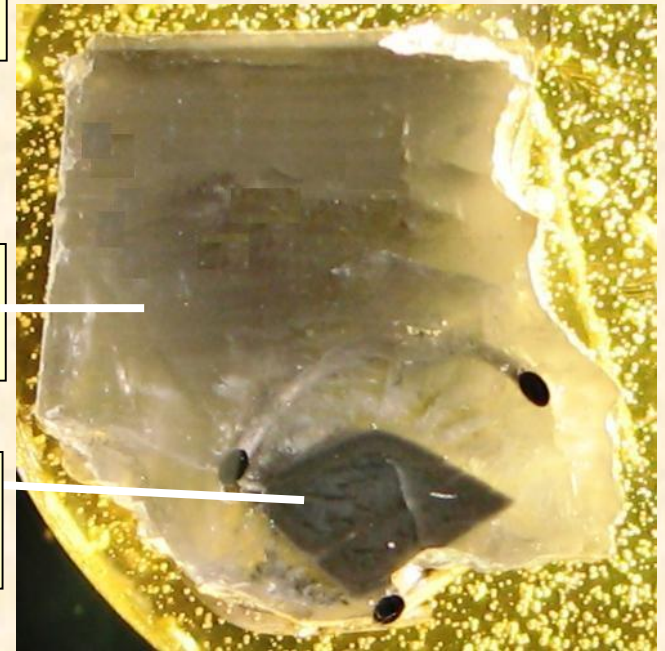
## Аншлиф монокристалла БИ<sub>кп1</sub>



стекло (закаленный расплав)

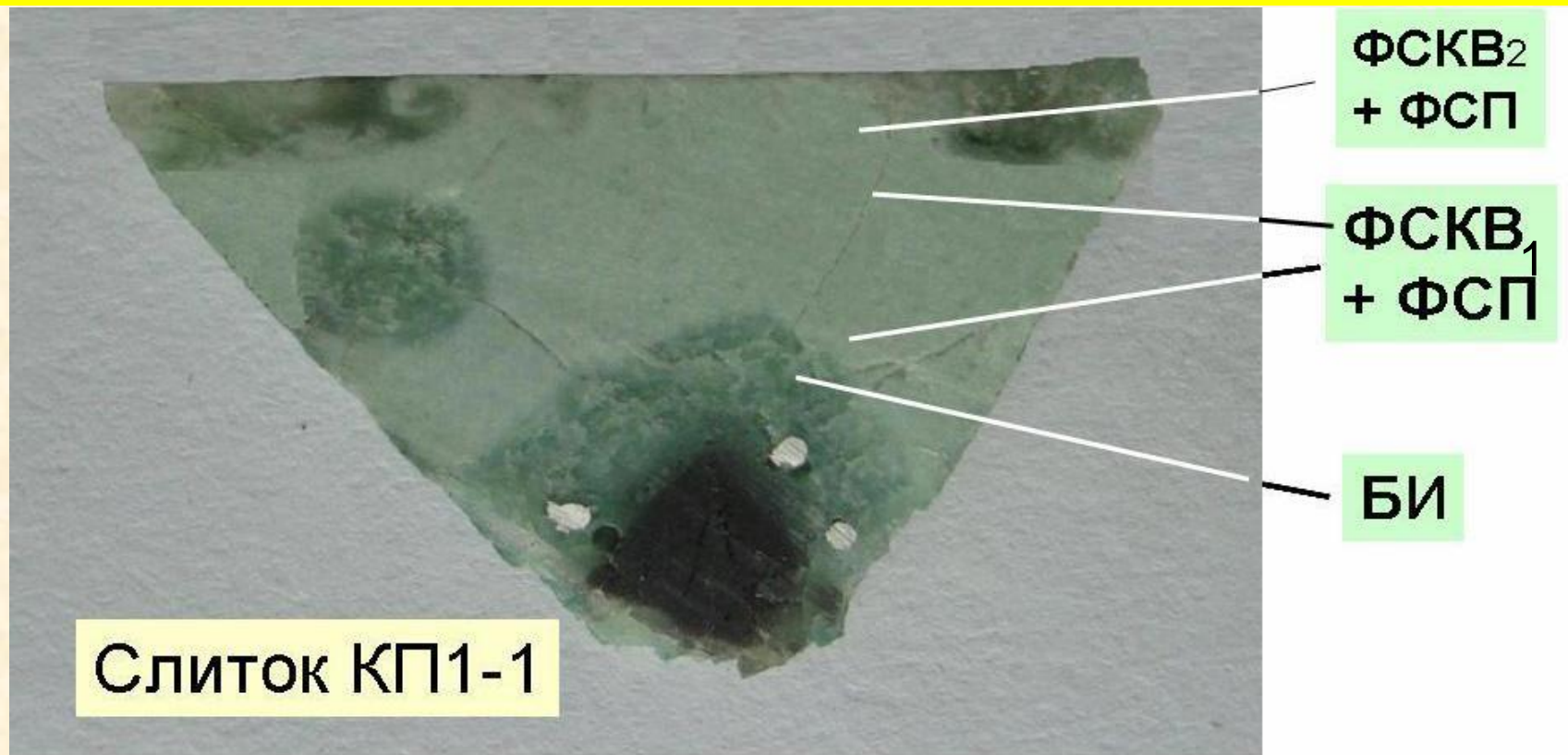
монокристалл БИ

затравка (кордьерит)



стекло  $(Mg_{1.73}Cr_{0.01}Al_{0.26})(Be_{1.09}Al_{2.14}Si_{5.78})O_{18}Na_{0.03}$ ;  
БИ  $(Mg_{1.75}Al_{0.25})(Be_{1.05}Al_{2.21}Si_{5.75})O_{18}$ ;

# Кристаллизация расплава $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ (воздуш.атм.)



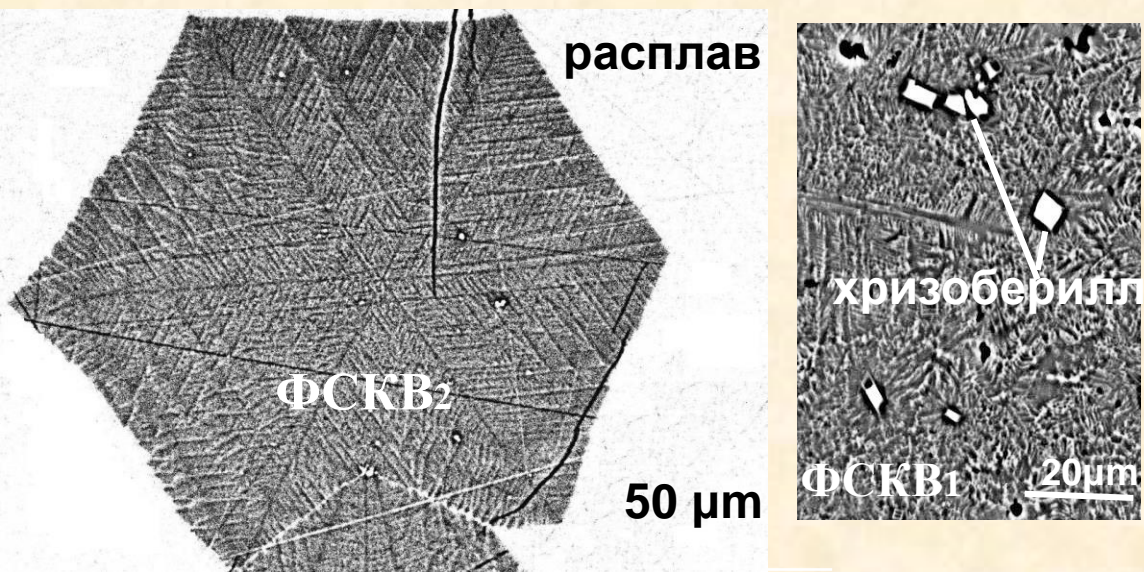
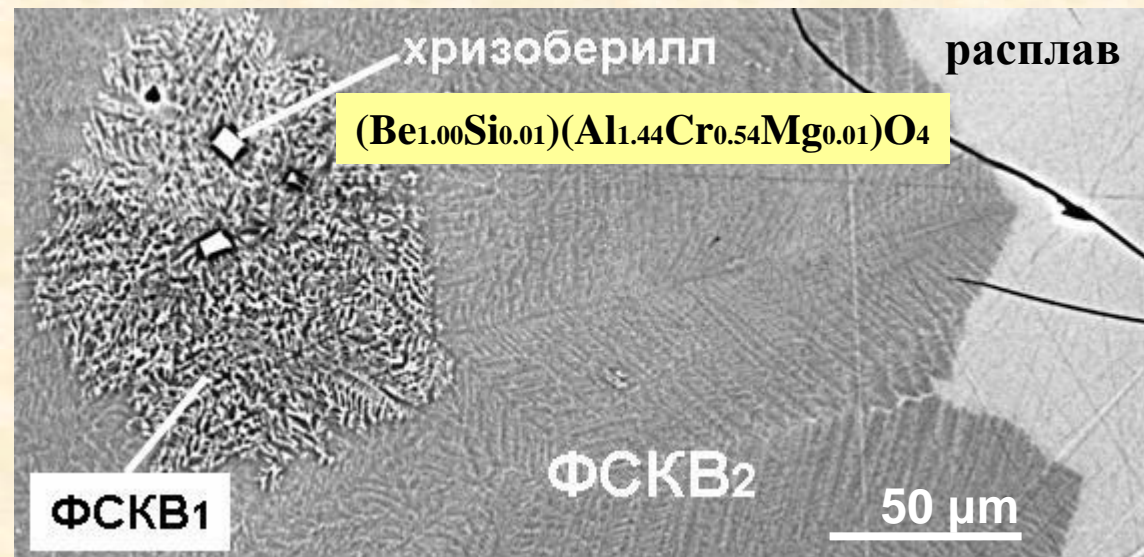
БИ -  $Mg_{1.79}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{1.06}Al_{2.33}Si_{5.83}O_{18}Na_{0.07}$

ФСКВ -  $Mg_{1.79}Fe_{0.01}Be_{1.09}Al_{2.22}Si_{5.88}O_{18}Na_{0.03}$

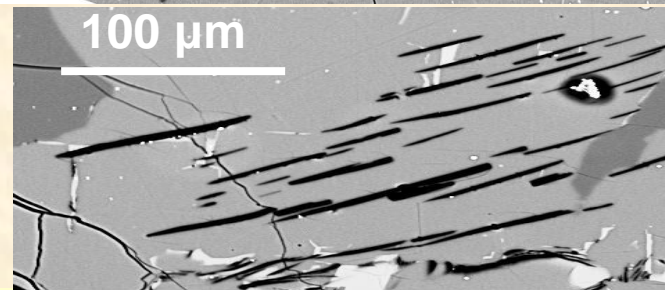
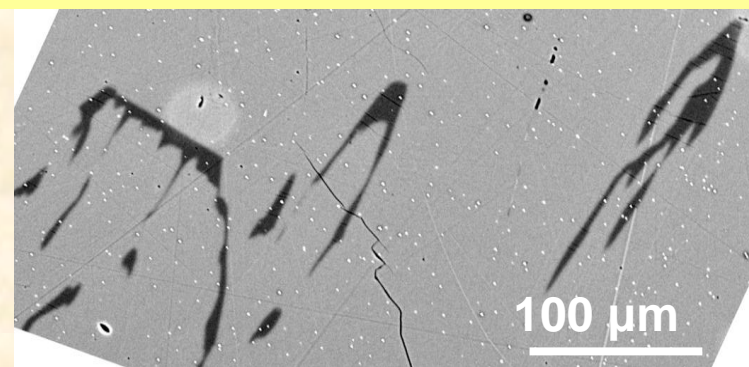
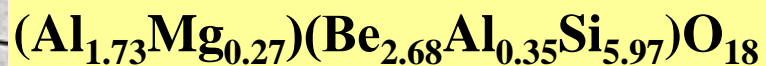
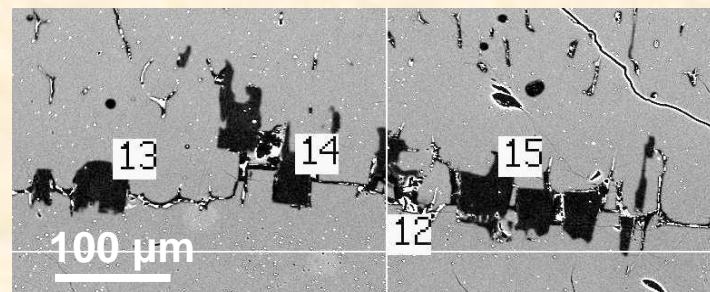
Локальный уровень: векторный механизм изменения  $KЧMg$ :  $MgO_6(БИ)$   
+  $AlO_4(БИ)$   $\rightarrow$   $MgO_4(ФСКВ)$  +  $AlO_4(ФСКВ)$  +  $MgO_4(ФСП)$  +  $AlO_4(ФСП)$

# К фазовому портрету расплава $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$

## Воздушная атмосфера



## Атмосфера Ar



Формы выделения примеси берилла (темное) в БИКП<sub>1</sub> (РСМА)

# Рост и оптические свойства монокристаллов LiF:Cu и LiF:Mg,Cu

Шалаев А.А., Бобина Н.С., Паклин А.С., Шендрик Р.Ю., Мясникова А.С. и  
Непомнящих А.И.

*ИГХ СО РАН, г. Иркутск*

# Термолюминофоры на основе фторида лития

## Достоинства:

- *тканезквивалентность*
- *миниатюрность*
- *длительное сохранение информации*
- *широкий диапазон измерений*
- *Высокая чувствительность*

## Недостатки:

- *уменьшение чувствительности после нагрева до 240°C*
- *высокий уровень хемилюминесценции*

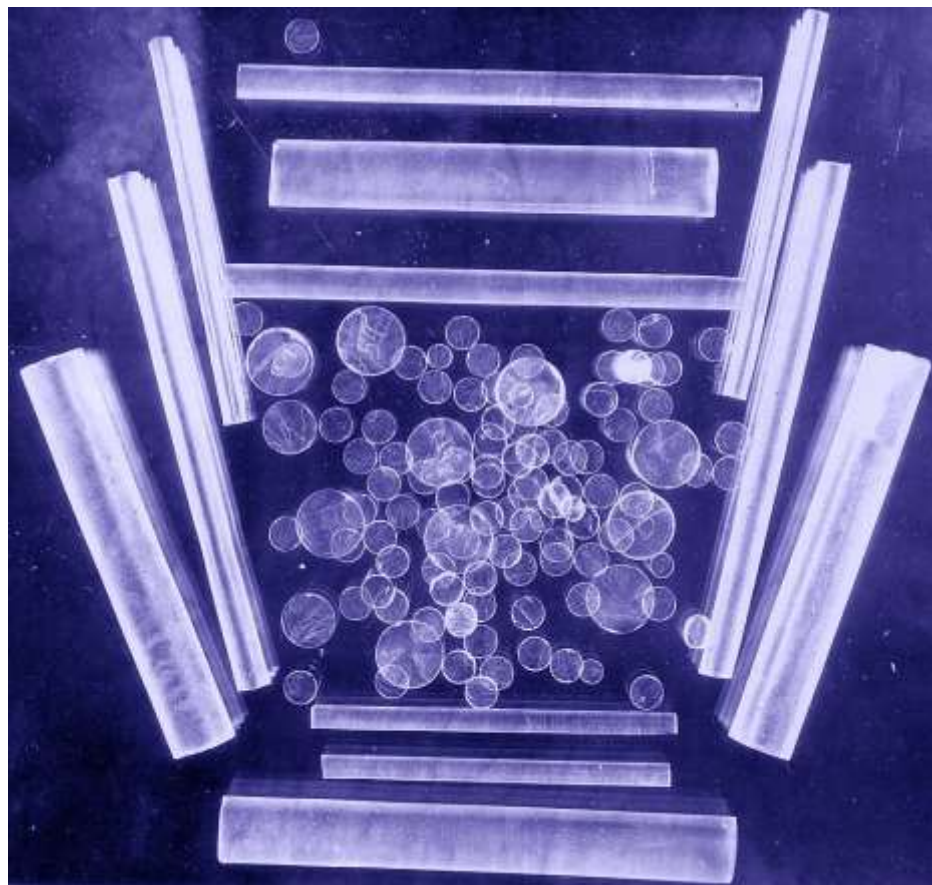


*Термолюминесцентные детекторы на основе фторида лития*

В ИГХ СО РАН была разработана технология получения монокристаллических детекторов  $\text{LiF:Mg,Ti}$  (ДТГ-4) [1].

В люминофорах  $\text{LiF:Mg,Ti}$  процессы термолюминесценции проходят через промежуточные стадии, что является причиной низкой чувствительности детекторов.

Предполагается, что активирование одновалентными ионами меди позволит избежать промежуточных стадий при рекомбинации.



**Монокристаллические стержни  $\text{LiF:Mg,Ti}$  ( $\varnothing$  3.5, 5, 8, 10 мм) и изготовленные из них детекторы (ДТГ-4)**

[1] A.I. Nepomnyashikh, V.G. Chernov and B.I. Rogalev, *Dosimetric characteristics of gamma-neutron detectors DTGN-4, Radiat. Prot. Dosim.* 33 (1990) 159-162.



**Монокристаллы фторида лития с примесью ионов  $\text{Cu}^+$  могут стать матрицей для эффективных тканеэквивалентных детекторов  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Cu}$ , световой выход которых будет существенно выше, чем у существующих образцов.**

$Mg^{2+}$  замещает  $Li^+$  в кристаллической решетке, создаются зарядокомпенсирующие катионные вакансии  $v_c^-$ . Образуются кластеры на основе  $Mg^{2+}v_c^-$ , которые отвечают за наблюдаемые ТЛ пики, играя роль центров захвата. Ионы  $Cu^+$  являются центрами рекомбинации. Электрон, захваченный магниевым кластером, образует  $Mg^+v_c^-$  центр. Дырки, захваченные медными центрами, образуют  $Cu^{2+}$



Электроны с магниевых центров переходят на  $Cu^{2+}$  и излучательно рекомбинируют с дырками при нагреве кристалла:



Прямые переходы с центров захвата на рекомбинационные центры могут стать причиной увеличения эффективности термолюминесценции люминофора.



# Проблемы выращивания

- Ионы меди нестабильны в одновалентном состоянии и активно восстанавливаются до металлического ( $\text{Cu}^0$ ) или окисляются до двухвалентного состояния. Чтобы предотвратить восстановление меди необходимо полностью исключить восстановительную атмосферу и создать «инертные» условия.
- Для ростовых процедур модернизирована серийная установка для выращивания монокристаллов.
- Разработаны варианты состава и возможные способы подготовки шихты для выращивания монокристаллов  $\text{LiF}:\text{Cu}^+$  и  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Cu}^+$ .

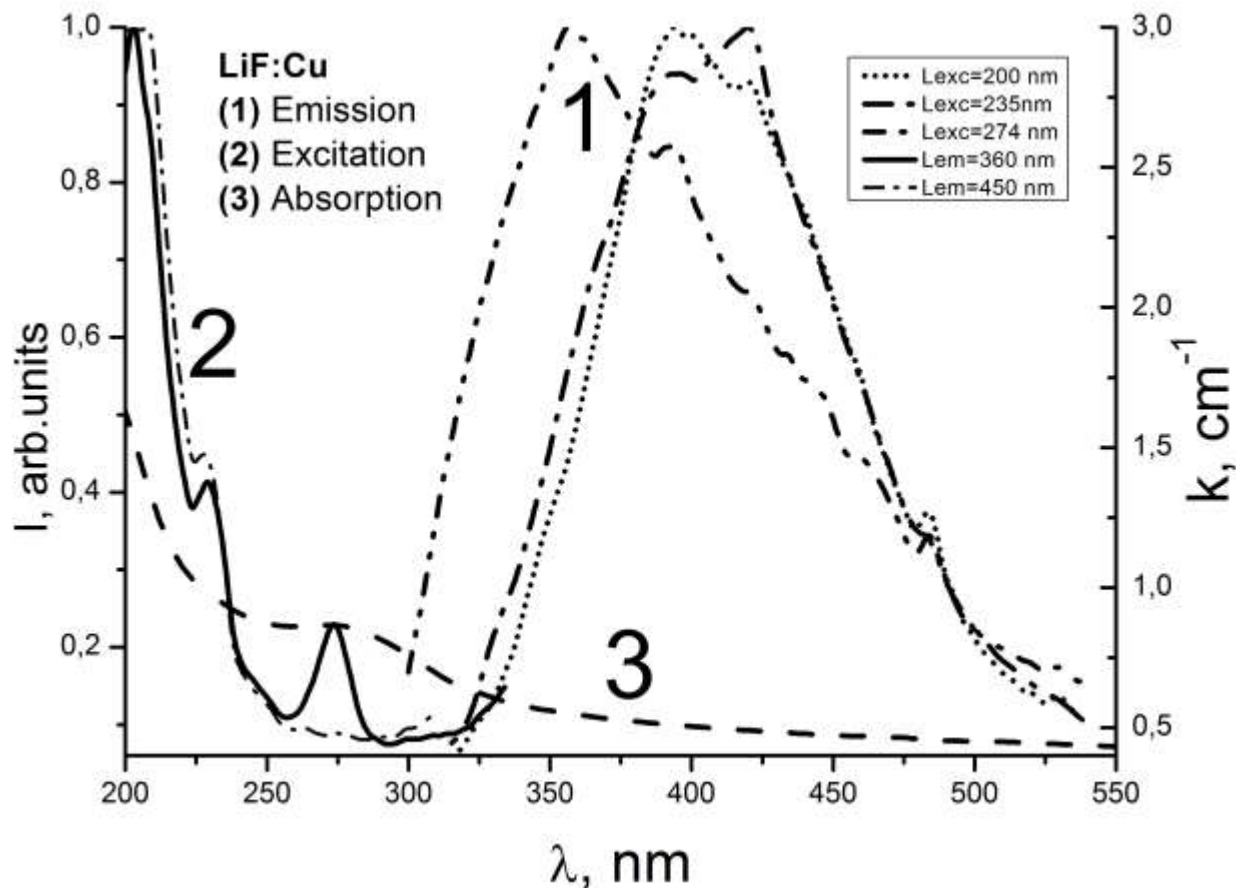


## ***Выращивание монокристаллов***

- Проведен поиск оптимальных условий роста и отработаны режимы выращивания монокристаллов  $\text{LiF}:\text{Cu}^+$  и  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Cu}^+$ .
- Выращены экспериментальные образцы монокристаллов  $\text{LiF}:\text{Cu}^+$  и  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Cu}^+$ .
- Содержание  $\text{Cu}$  составляет 0,0004-0,002% (результаты ААС). Важно определить в каком состоянии примесь меди входит в монокристалл.
- Содержание  $\text{Mg}$  варьировалось в пределах 0,05-0,2%.



Спектры свечения (1),  
возбуждения (2) и  
поглощения (3) кристаллов  
LiF с примесью Cu

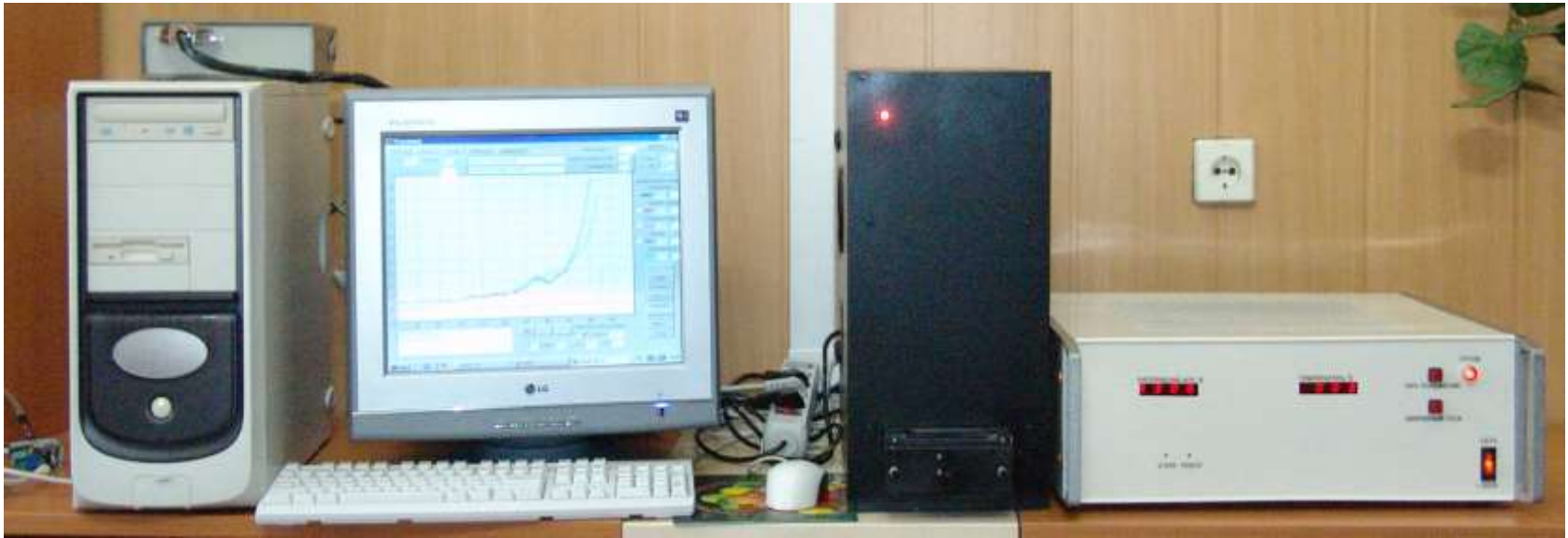


Полоса люминесценции 360 нм и полоса возбуждения 275 нм в кристаллах LiF появляется после активации и может обуславливаться  $\text{Cu}^+$ , что подтверждается [1,2].

[1] R.R. Patil, S.V. Moharil, On the role of copper impurity in LiF:Mg,Cu,P phosphor, *J. Phys. Condense. Matter*, 7 (1995) 9925-9933.

[2] V.K. Mathur, J. H. Barkyoub, A. Jarrett, Time-resolved spectroscopy of LiF:Mg,Cu,P, *Radiat. Prot. Dosim.*, 119 (2006) 143-147.

*Исследования термолюминесцентных свойств производились на лабораторной установке для измерения термолюминесценции, разработанной в Иркутском Государственном Университете*

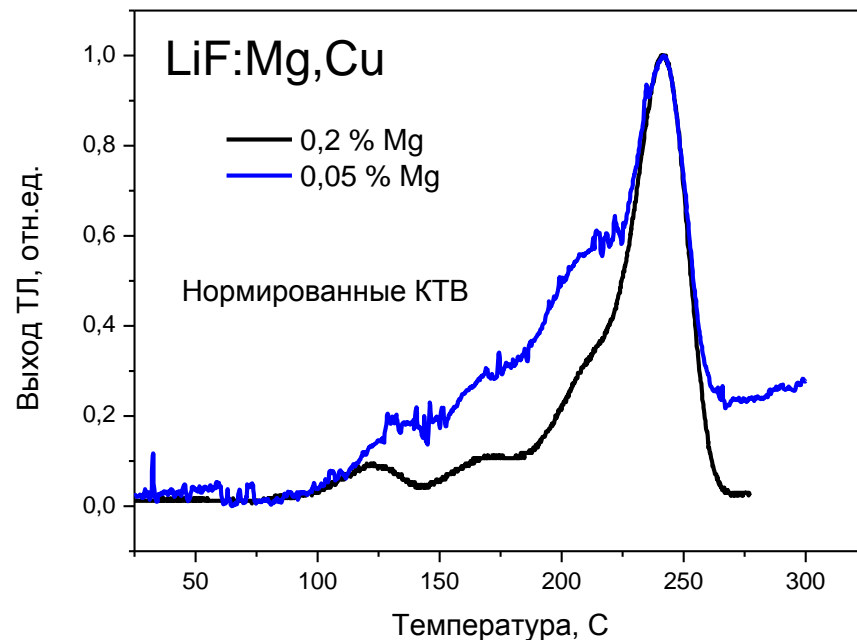
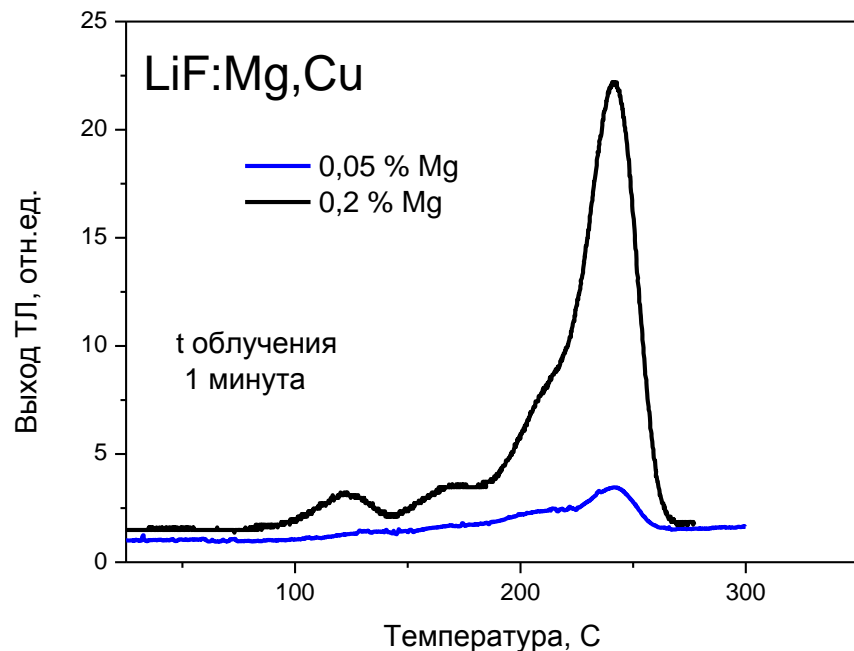


С помощью данной установки можно осуществить различные профили нагрева для термообработки и высвечивания

*Кривые термовысвечивания (КТВ) полученных нами образцов  $\text{LiF:Mg,Cu}$  фиксировались при нескольких последовательных высвечиваниях. Скорость считывающего процесса составляет  $4^\circ\text{C/s}$ .*

*Было установлено, что чувствительность термолюминофора увеличивается при увеличении числа высвечиваний и выходит на постоянную величину после нескольких нагревов до  $300^\circ\text{C}$  (4-5 циклов).*

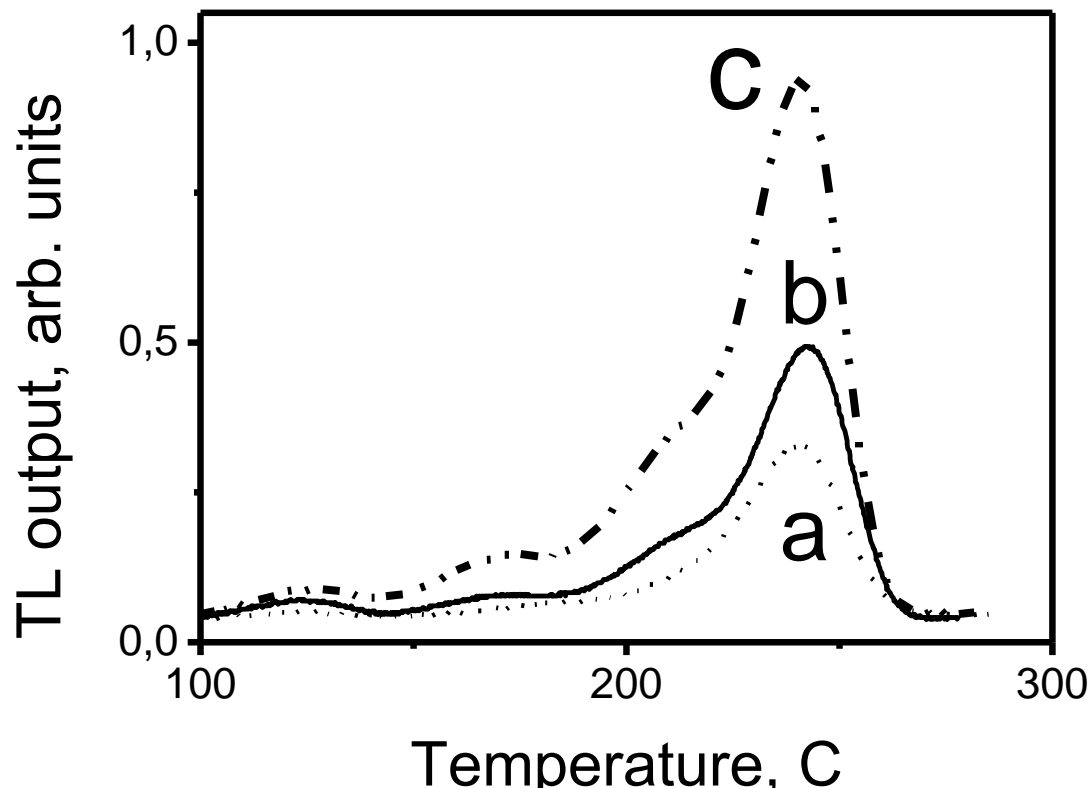
## Зависимость чувствительности от концентрации магния



*При концентрации меди около 0,001% уменьшение концентрации магния привело к значительному снижению чувствительности. Формы кривых термовесвечивания при этом не изменяются.*

Кривые термовысвечивания при последовательных высвечиваниях для  $\text{LiF:Mg,Cu}$  (Mg 0,2%)

- (a) 1-е высвечивание,
- (b) 2-е высвечивание,
- (c) 3-е высвечивание.



Оценка чувствительности показала, что интенсивность главного пика КТВ сопоставима с монокристаллическими  $\text{LiF:Mg,Ti}$  (ДТГ-4), однако чувствительность ниже, чем у порошковых детекторов  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ . Было установлено существование эффекта влияния термообработки на чувствительность полученных монокристаллов  $\text{LiF:Mg,Cu}$  к ионизирующему излучению.

**Таким образом, подобрав оптимальный режим термообработки, можно увеличить чувствительность термолюминофора.**

# Заключение

- Кристаллы LiF с примесью меди выращены методом Чохральского из шихты, специально приготовленной твердофазным синтезом. Химический состав шихты и кристаллов определен методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Содержание меди в образцах составило 0,0004-0,002 %.
- Полоса люминесценции 360 нм и полоса возбуждения 275 нм в кристаллах LiF с примесью меди соответствует  $\text{Cu}^+$ , что подтверждается литературными данными.
- Оценка чувствительности полученных нами монокристаллов LiF:Mg,Cu показала, что интенсивность главного пика кривой термовысвечивания сопоставима с широко известными монокристаллическими детекторами LiF:Mg,Ti (ДТГ-4), однако чувствительность ниже, чем у порошковых детекторов LiF:Mg,Cu,P. Установлено существование эффекта влияния термообработки на чувствительность полученных монокристаллов LiF:Mg,Cu к ионизирующему излучению. Подобранный оптимальный режим термообработки, можно увеличить чувствительность термолуминофора.

# СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!







Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов. Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

## **РОСТ СОВЕРШЕННЫХ АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНАТОВ ИЗ РАСТВОРОВ**

**Б.И. Кидяров**

Лаборатория нелинейных резонансных процессов и лазерной диагностики,

**Институт физики полупроводников**

**СО РАН, (Новосибирск, Россия)**

Тел.: 8 (383) 3333266,

Факс: 8 (383) 3332771

E-mail: [kidyarov@isp.nsc.ru](mailto:kidyarov@isp.nsc.ru)



# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов

## Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

1. ВВЕДЕНИЕ
2. КРИТЕРИИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ.
3. КРИТЕРИЙ САНГВАЛА С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ДЕБАЯ – ХЮККЕЛЯ (ДХ)
4. ТАКСОНОМИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СОГЛАСНО РАСШИРЕННОЙ ТЕОРИИ ДХ И УЧЕТА КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА.
5. РОСТ КРИСТАЛЛОВ БРОМАТА КАЛИЯ, И ОКТАГИДРАТА ИОДАТА АЛЮМИНИЯ
6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ



# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов

## Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г..

Известны термодинамические критерии морфологической устойчивости роста кристаллических граней (критерии Джексона ( $\alpha = \Delta H_m / R \cdot T_m$ ), Ван дер Эрдена, Сангвала) [1-4].

Простые элементы по величине  $\alpha$  разбиваются на две четко выраженные группы, Рис.1. При  $\{1.7 < \alpha < 2.2\}$  происходит смена механизма роста от нормального к послойному. При  $\alpha < 1.7$  (линия -3) **наблюдается морфологическая нестабильность межфазной границы**, почкование кристаллов, образование сростков, двойников, захват примесей, включений маточной фазы, образование дислокаций и дефектов упаковки в кристаллах [1].

1. Van der Eerden J.P. // Faraday discuss. 1993.- V. 95.- P. 65-74.
2. Чернов А.А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография Т.3. Образование кристаллов. М.: Наука. - 1980. – С.7- 232.
3. Алфинцев Г.А. Кинетика, механизм и формы роста кристаллов из расплава. Автореферат дисс. ... д.ф.-м.н . Киев, Институт металлофизики. – 1981. - 40 с.
4. Sangwal K. // J. Crystal Growth. - 1989.- Vol. 97. - P. 393 - 405.



# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов. Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

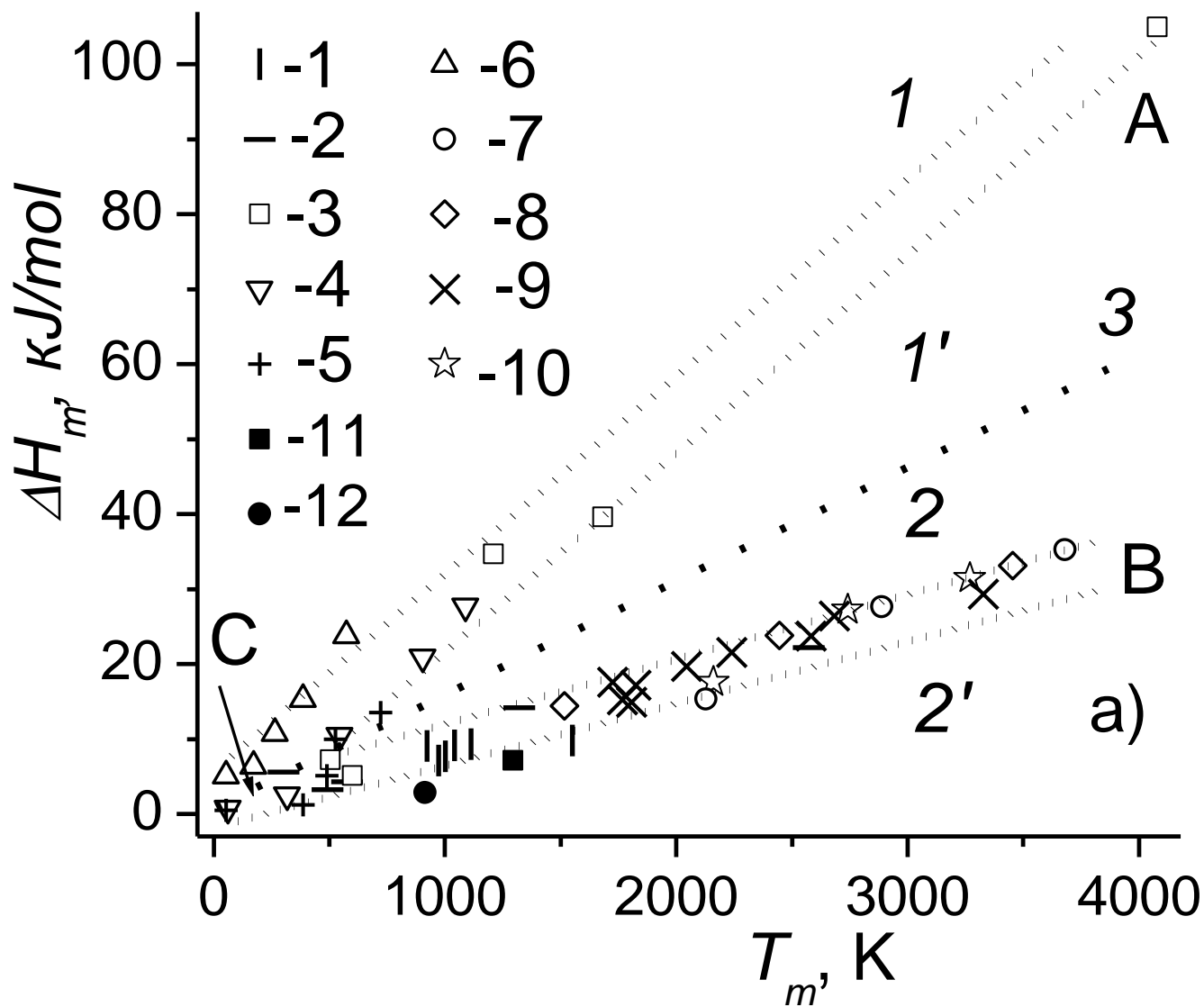


Рис.1



# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов

## Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

Для растворов электролитов предложен критерий Сангвала:

$\alpha_s = \xi\{(\Delta H_s(T, x)/RT_m) - \ln x_s(T)\}$  [4], который все еще не применим к реальной оценке морфологической устойчивости роста кристаллов [5],

поскольку необходимо знать реальную активность ионов эдектролита:

$$\lg \gamma_{\pm s} = -A |z^+z^-| \sqrt{I} / (1 + C\sqrt{I}) + |z^+z^-| \lg [1 + B(1 + 0.1 I)q - B] \quad (1)$$

$$\lg SP = \sum v_i \cdot \lg c_i \gamma_i + n \lg a_w \quad (2), \quad I = 0.5 \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (3),$$

где:  $B = 0.75 - 0.065q$ ,  $C = 1 + 0.055q \exp(-0.023 \cdot I^3)$ ,  $z^+$  and  $z^-$  - заряды катиона и аниона,  $x_i$ ,  $c_i$  - концентрация  $i$ - компонента,  $q$ - подгоночный коэффициент, который фактически является степенью не -идеальности электролита по Дебаю-Хюккелю (ДХ) [6]. При  $q = 0$  уравнение (1) соответствует идеальному электролиту по ДХ.

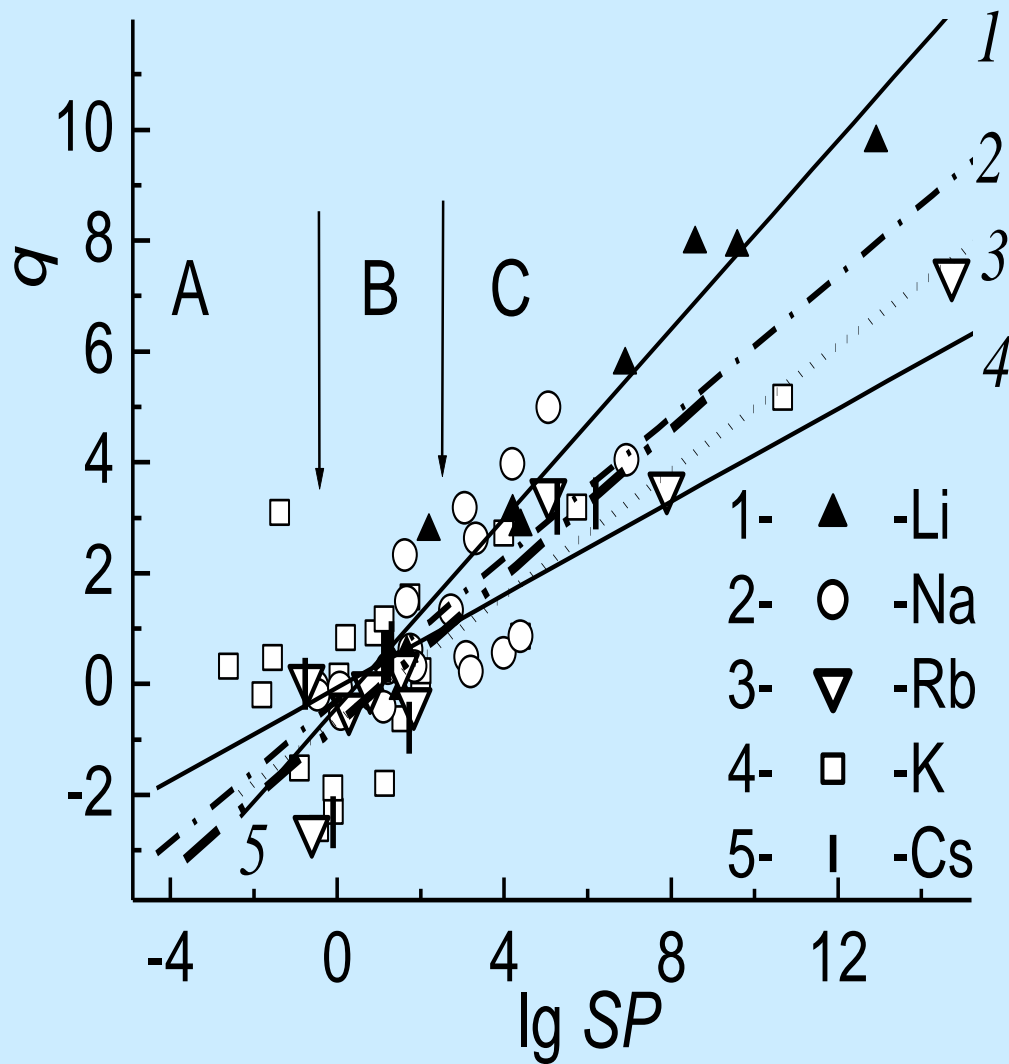
[5] Трейвус Е.Б., Ким Су Чер. Кристаллизация мочевины из растворов в нескольких растворителях // Кристаллография. - 1992. - Т.37, №3.- С.613-616.

[6] Кидяров Б.И. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники. Автореферат докторской диссертации. Новосибирск, 2011.- 40 с.



# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов.

## Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.



Функции  $q = F(SP)$ , образуют пучок прямых линий, пересекающихся в одном фокусе (узле) при одних и тех же малых положительных значениях  $SP$  ( $\sim 1.2-1.8$ ) и  $q$  ( $\sim 0.5-1$ ). Рис. 2. Полоса В включает электростатически идеальные электролиты. А - неидеальные электролиты с отрицательным отклонением от закона ДХ, В - неидеальные электролиты с положительным отклонением от закона ДХ.

Рис.2.



## Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов. Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

Таким образом, произведение растворимости **ПР**, **SP** (концентрации  $x_i$ ,  $c_i$ ) является **первым информативным** параметром в поиске нового многокритериального подхода к проблеме морфологической устойчивости роста кристаллов из растворов. **Вторым** таким критериальным **параметром** устойчивости роста кристаллов является предельное переохлаждение растворов,  $\Delta T_m$  [6]. Действительно, чем больше величина  $\Delta T_m$ , тем более устойчив раствор к спонтанной кристаллизации, и тем более высокую морфологическую устойчивость роста кристаллов следует ожидать из таких растворов [6]. Реально использовать двухкритериальный подход стало возможным, только изучив зависимость предельных  $\Delta T_m$  от термической предыстории ( $\Delta T^+$ ) **более 150 растворов электролитов**. [6]. Разбиение солей по совокупности {ПР,  $\Delta T_m$ } явилось основой дизайна технологии роста кристаллов из растворов электролитов.



# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов. Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

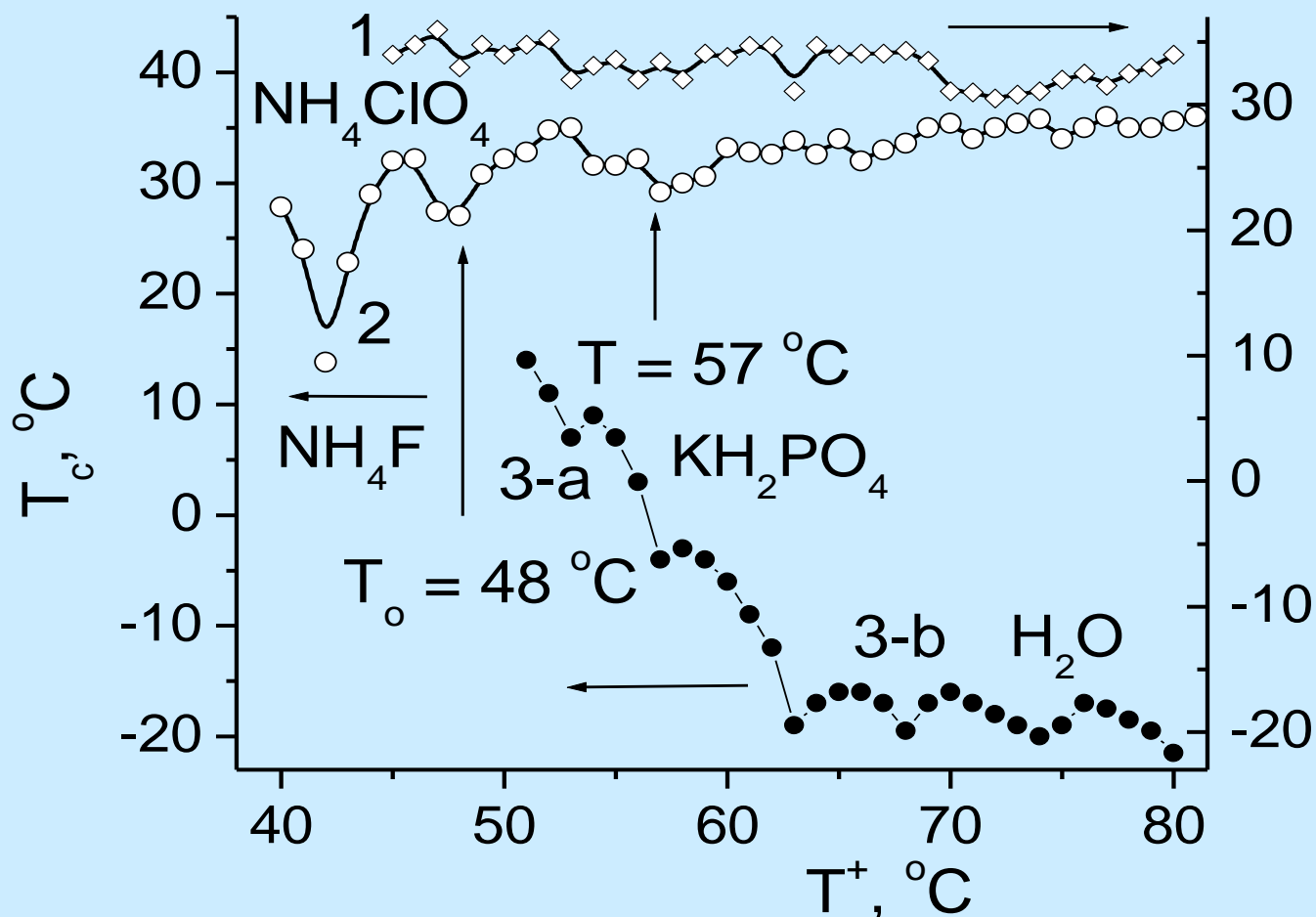


Рис. 3. Зависимость температуры начала кристаллизации ( $T_c$ ) растворов солей от температуры  $T^+$ : 1)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , 2)  $\text{NH}_4\text{F}$ , 3)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .  $T_0$  – температура насыщения растворов, Кривые 1-3:  $T_0 = 44, 48, 50$  °C.  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  ( $C_{6v}$ ),  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $C_{6v}$ ),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  -  $D_{2d}$  ( $\bar{4}2m$ ).



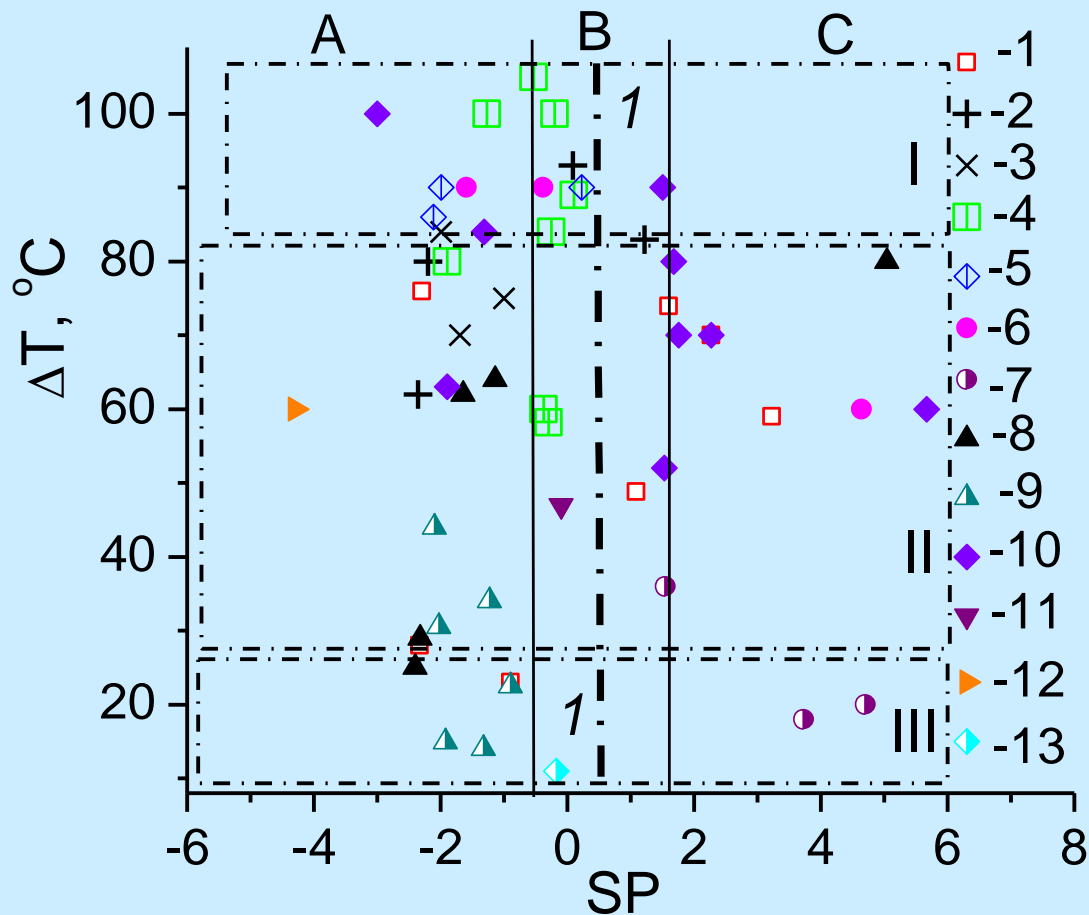


Рис.4. Множество  $\{\lg (SP) - \Delta T_m\}$  для НЦС- кристаллов. Структуры: 1-  $43\bar{m}$ , 2 – 23, 3 -  $42\bar{m}$ , 4 -  $P422$ , 5- 222, 6 -  $6mm$  (сильный ацентрик), 7 -  $6mm$  (слабый ацентрик), 8 -  $3m$  (сильный ацентрик), 9-  $3m$  (слабый ацентрик), 10-  $2mm$ , 11– 3, С3 12-1, С1, 13-  $2mm$ , (слабый ацентрик).



Показано, что предельные  $\Delta T_m$  для различных растворов изменяются в очень большом интервале температур: от 5 до 110 °С. По величине перегревной зависимости  $\Delta T_m = F(T^+)$  проведена таксономия солей и их растворов также на три группы: 1)  $\Delta T_m = 5 - 30$  °С, 2)  $\Delta T_m = 30 - 80$  °С, 3)  $\Delta T_m = 80 - 100$  °С. Это позволило впервые разбить все множество электролитов на  $9 = 3 \times 3$  таксонов  $\{\text{ПР}, \Delta T_m\}$ , и сравнить известные реальные данные по условиям роста совершенных и несовершенных кристаллов, входящих в различные таксоны [6]. Показано, что рост более **совершенных кристаллов** наблюдается в **растворах идеальных электролитов**, имеющих высокое значение  $\Delta T_m \approx 80-100$  °С, пересечение вертикальной полосы В, и горизонтальной полосы 1, Рис.4. В растворы неидеальных электролитов для роста совершенных кристаллов целевой соли необходимо вводить микро-, и макро-добавки других солей (полосы А и С, Рис.4). Рост кристаллов из таксонов А-С, полоса III требует особо прецизионной стабилизации температуры выращивания, Т.



Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов.  
Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

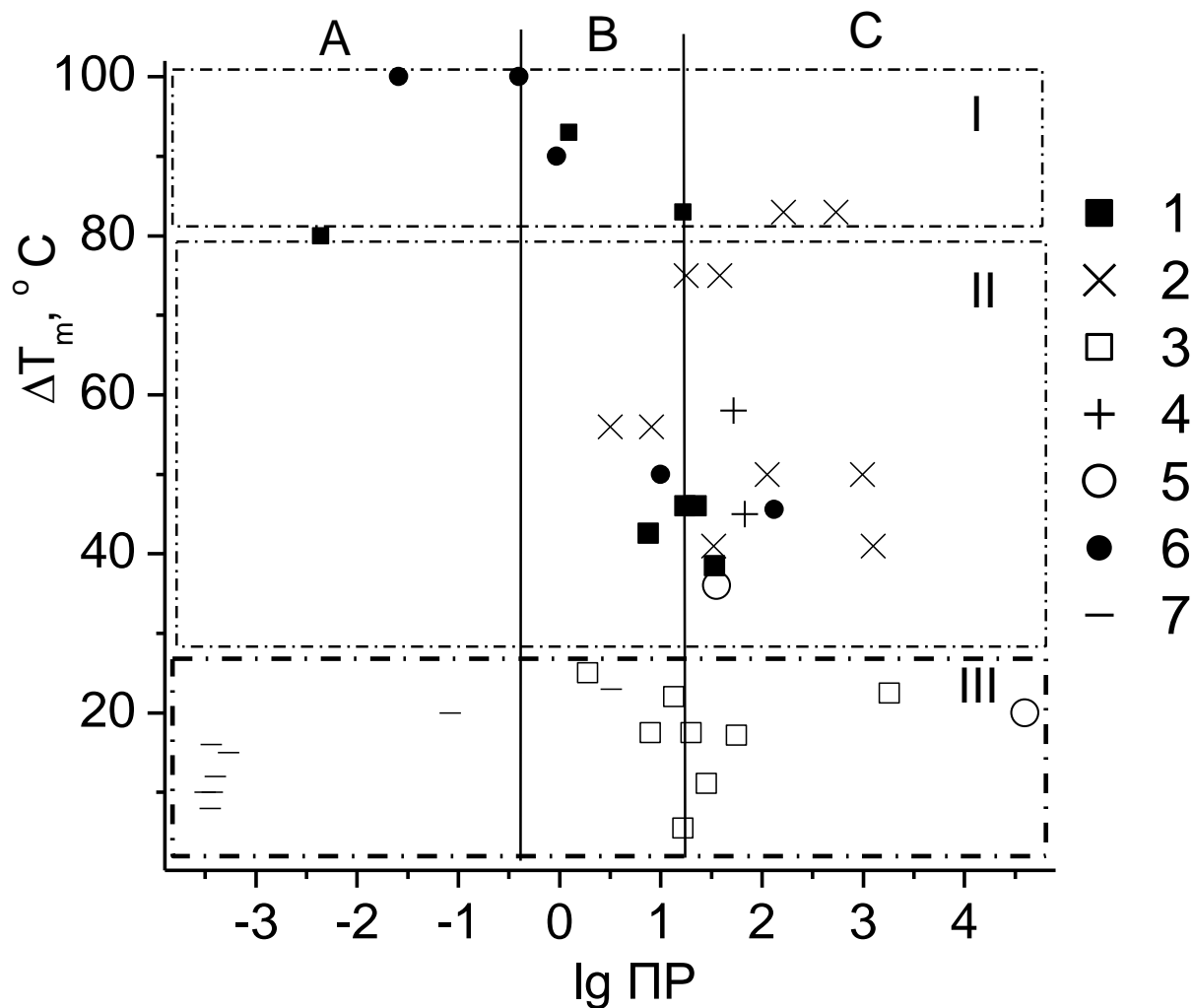


Рис.5. Нечеткое множество парных значений  $\{\lg(\text{ПР}) - \Delta T_m\}$  для кристаллов 1-1 солей пара-эластиков: 1 - Т, 2 -  $O_h/D_{2h}$ , 3 -  $O_h$ , 4 -  $T_d/O_h$ , 5-  $C_{6v}$ , 6-  $C_6$ , 7-  $C_{4h}$ .



Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов.  
Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

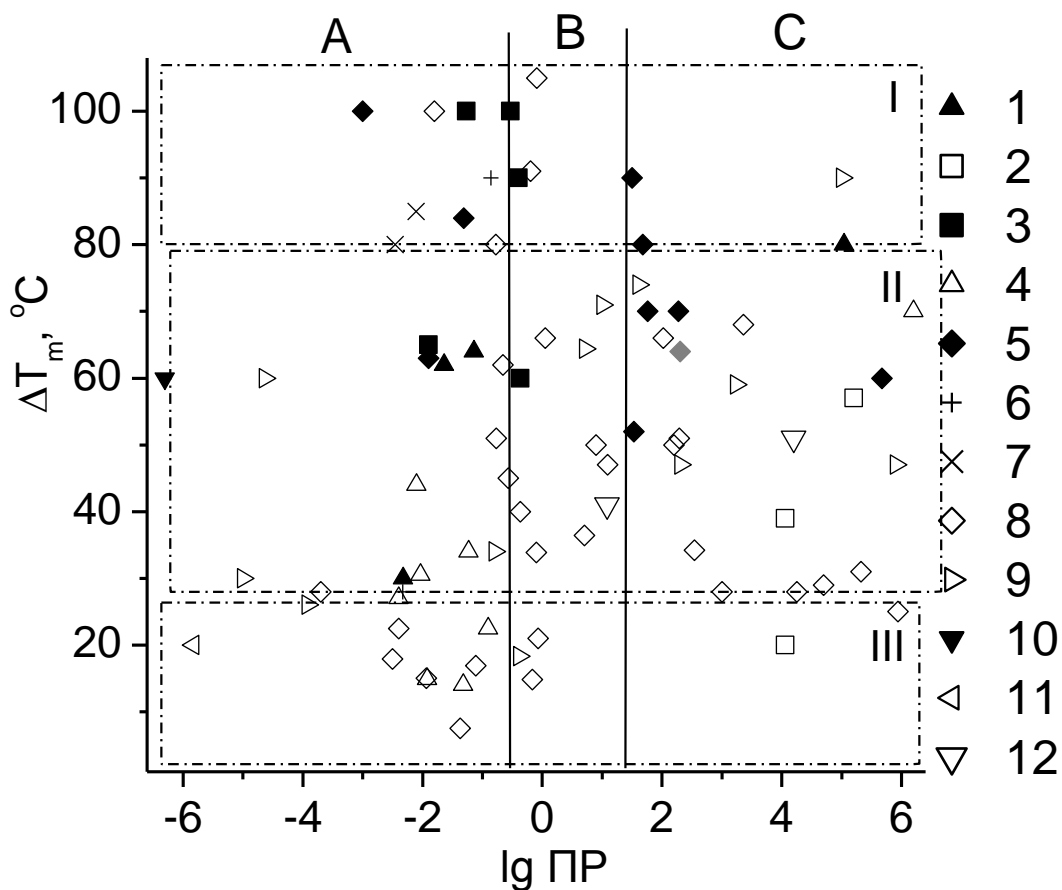


Рис.5.4. Нечеткое множество парных значений  $\{\lg(\text{ПР}) - \Delta T_m\}$  для кристаллов 1-1 солей сегнетоэластиков: 1-  $C_{3v}$ , 2-  $C_{4h}$ , 3-  $D_{2d}$ , 4-  $C_{3i}$ , 5 -  $C_{2v}$ , 6 -  $C_4$ , 7-  $D_2$ , 8-  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}/D_{2h}$ , 9-  $C_{2h}$ , 10-  $C_1$ , 11-  $C_i$ , 12-  $D_{3d}$ .



Водорастворимые кристаллы галогенатов, имеющие наиболее высокие пьезоэлектрические и нелинейно-оптические свойства ( $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_3$ ,  $\text{RbIO}_3$ ,  $((\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x)\text{IO}_3$ ,  $((\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x)\text{IO}_3$ ) на Рис.4 располагаются в пересечении полос А-П. Показано, что совершенные кристаллы  $\text{KBrO}_3$  образуются из многокомпонентных растворов, содержащих микро-добавки нитратов бария, свинца (0.01÷0.1 мас. %), и макро-добавки нитратов кальция (цинка, натрия, 5-10 -20 мас. %) [6]. Совершенные кристаллы образуются из растворов, содержащих макро-добавки сульфата магния, и  $\text{HIO}_3$  (5-10 мас. %), [6]. Кристаллы  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  устойчивы на воздухе, особенно кристаллы октагидрата иодата алюминия (до 10-15 лет). При этом НЛО восприимчивость ( $\chi^{(2)}$ ) кристаллов  $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  более чем в 8-10 раз превосходит  $\chi^{(2)}$  кристаллов KDP. Кристаллы других иодатов не вполне устойчивы и выращивались только для проведения физических исследований.



# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов. Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

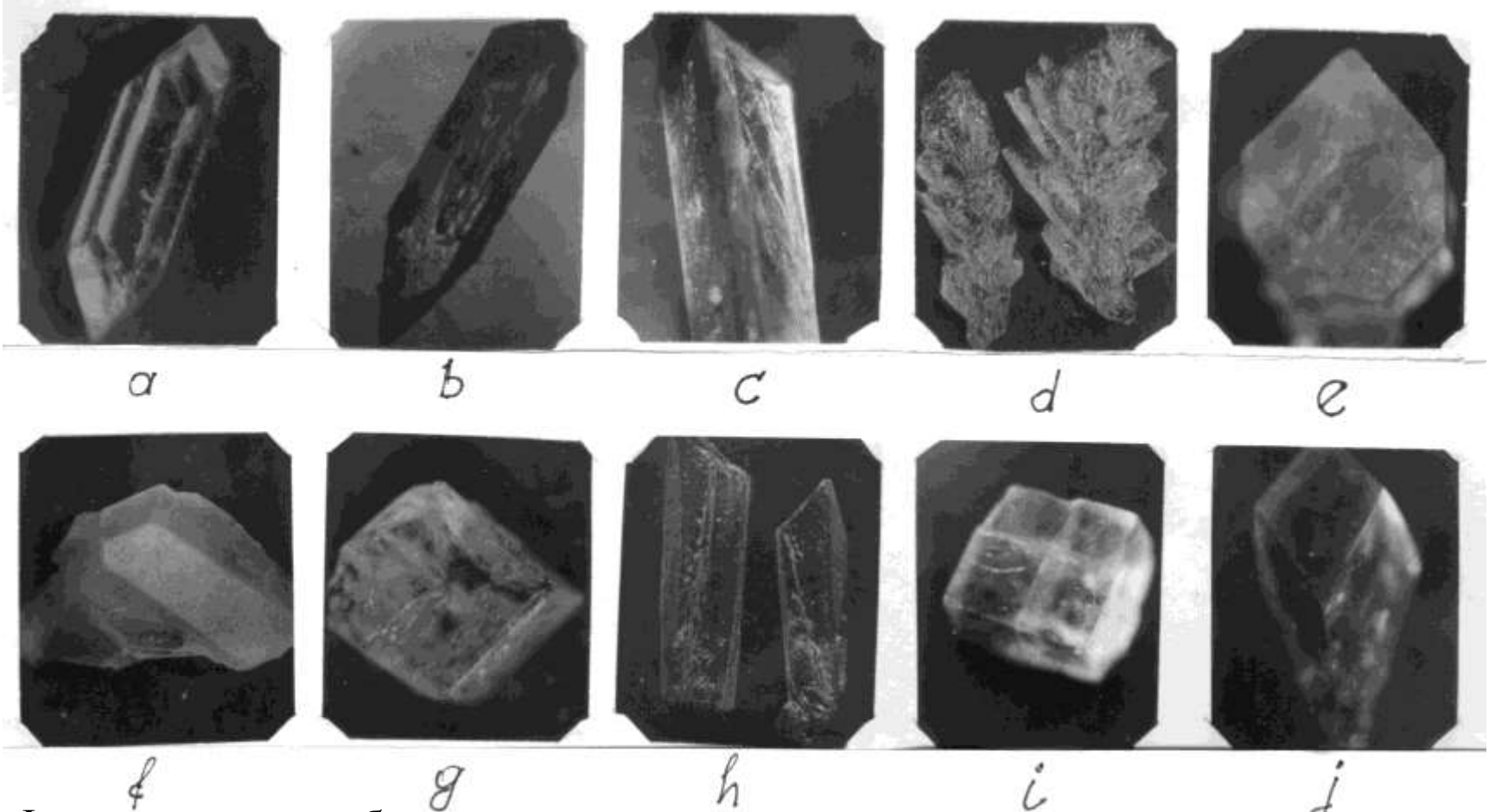


Рис. Формы кристаллов бромата калия: а- тригональные призмы, ограниченные сверху и снизу тригональными пирамидами, б-, с- скелетные призматические кристаллы, d- дендриты, древовидные, папоротнико-образные кристаллы- сростки, е- тригональный ромбоэдр, f- полый ромбоэдр, g- тонкие полые пластинки, h- полые призмы или отдельные боковые пластинуи призм, i- двойники роста, пластинчатые полидвойники, четверники, j- асимметричные ромбоэдры.



# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов. Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

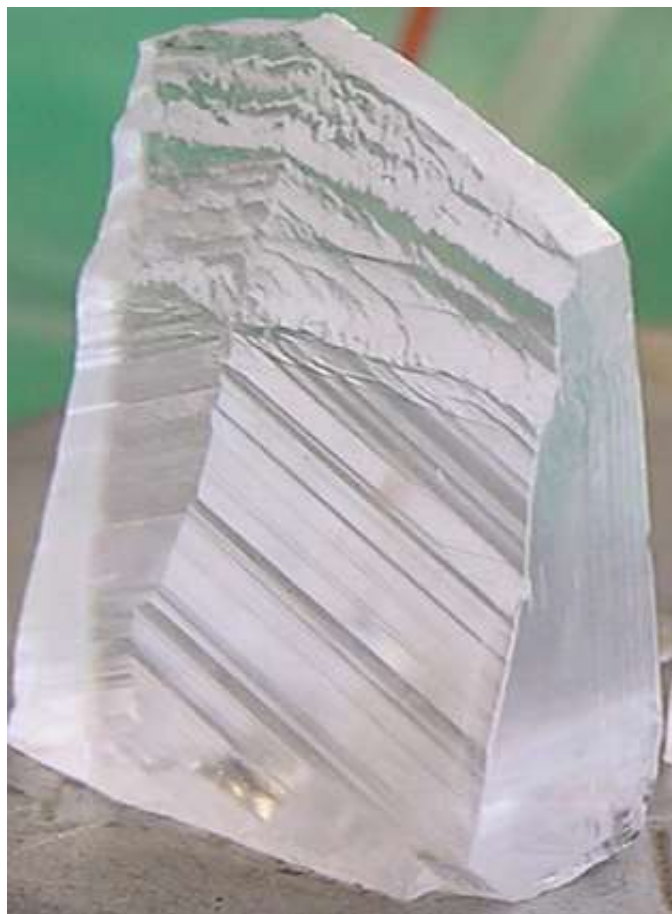


Рис. Кристалл октагидрата иодата алюминия  $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [6].

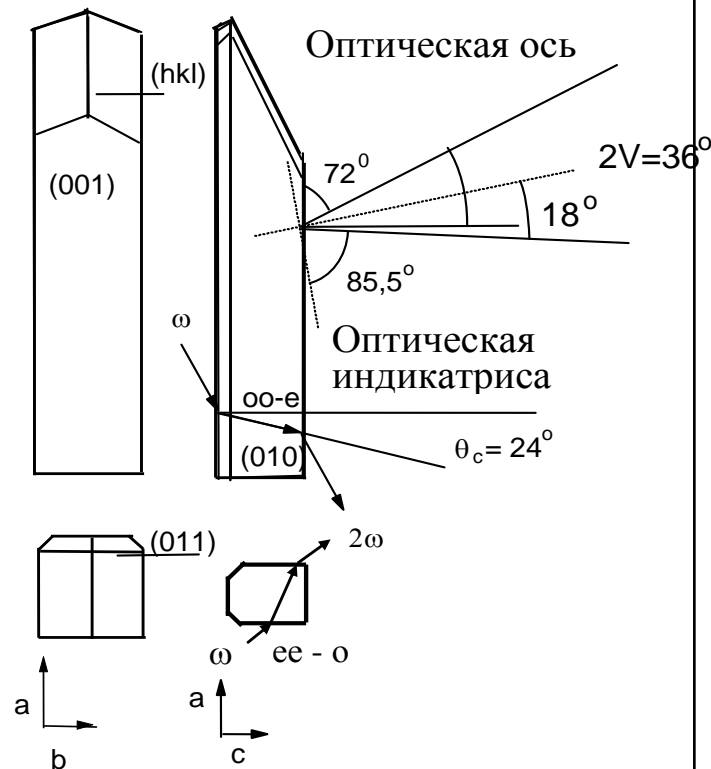


Рис. Кристаллографическая схема кристалла  $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Направление генерации второй гармоники  $\omega \rightarrow 2\omega$  при излучении лазера  $\lambda = 1064$  мкм [6].



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Закономерности образования и роста кристаллов из жидкой фазы предопределяются свойствами, структурой, и физическим состоянием как жидкой, так и образующейся твердой фазы.
2. Главными информативными параметрами о процессе кристаллизации из растворов являются:
- Произведение растворимости  $SP$ .
  - Предельное переохлаждение жидкой фазы  $\Delta T_m$ .
  - Точечная симметрия образующихся кристаллов.
  - Величина «ацентричных» и сегнетоэластичных свойств кристаллов.
3. Все множество электролитов по совокупности величин  $\{PR, \Delta T_m\}$  разделяется на  $9 = 3 \times 3$  таксонов, рост совершенных и несовершенных кристаллов внутри которых имеет идентичные обобщенные условия, наряду со спецификой роста каждого конкретного кристалла.





# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов.

## Научный семинар. о. Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

VII  
432

				23					$m\bar{3}m$	$\bar{3}L_4\bar{4}L_3\bar{6}L_2/\sim 9P$																												
								43m	$m\bar{3}$	$\bar{3}L_2\bar{4}L_3/\sim 3P$	$K$																											
6mm			6						$\bar{6}/m$	$\bar{3}L_{4i}\bar{4}L_3\bar{3}P$																												
				622					$\bar{6}/mmm$	$L_6\bar{6}P/L_6/L_6P$	$\Gamma$																											
								6m2 6		$L_6\bar{6}L_2/\sim 7P$																												
4mm			4						$4/m$	$L_{6i}\bar{3}L_2\bar{3}P/L_{6i}$																												
				422					$4/mmm$	$L_4\bar{4}P/L_4/\sim P$	$T$																											
								42m 4		$L_4\bar{4}L_2/\sim 5P$																												
3m			3							$L_{4i}\bar{2}L_2\bar{2}P/L_{4i}$																												
				32						$L_3\bar{3}P / L_3$	$T\Gamma$																											
									$\bar{3}m$ $\bar{3}$	$L_3\bar{3}L_2$																												
	$mm\bar{2}$								$m\bar{m}\bar{m}$	$L_{3i}\bar{3}L_2 / L_{3i}$																												
			2							$L_2\bar{2}P$	$P$																											
				222						$\bar{3}L_2 / \bar{3}L_2\bar{3}P$																												
	$m$		1						$2/m$	$L_2 / L_2PC$	$M$																											
									$\bar{1}$	$L_1P$	$M$																											
										$L_1 / L_1C$	$T\Gamma$																											
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		
II			III			IV			V			VI			VII			VIII			IX			X			XI			XII			XIII			XIV		

Полярные – F | Неполярные – P

ПЭ, НЦС – кристаллы

ЦС - кристаллы



ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ  
СО РАН

Экспериментальная минералогия, рост и  
свойства кристаллов. Научный семинар. о.  
Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

Thank You  
for  
Attention

*НАУЧНЫЙ СЕМИНАР*

*«Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов»*

*г. Иркутск, пос. Харанцы (о. Ольхон),  
1-6 июля 2013 г.*

**Константин Кох**

Синтез твердых растворов топологических изоляторов минералов группы тетрадимита с различным типом проводимости



CRYSTAL  
GROWTH  
LAB 447

*Лаборатория роста кристаллов, ИГМ СО РАН*

# Condensed matter states

(in the view of electric conductivity at room temperature):

- Metal

Low resistivity

- Insulator

High resistivity

- Metal+insulator = Semiconductor

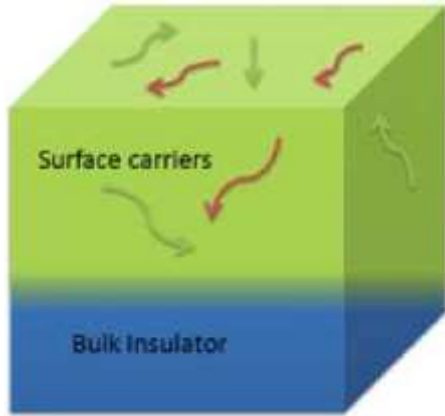
A semiconductor has electrical conductivity intermediate in magnitude between that of a metal and an insulator

**A newly discovered state:**

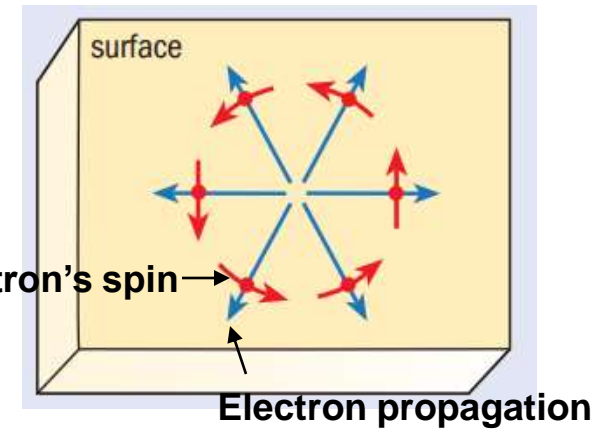
- Metal+insulator = Topological insulator

Insulator in the bulk and metal state on the surface

## Topological insulator state

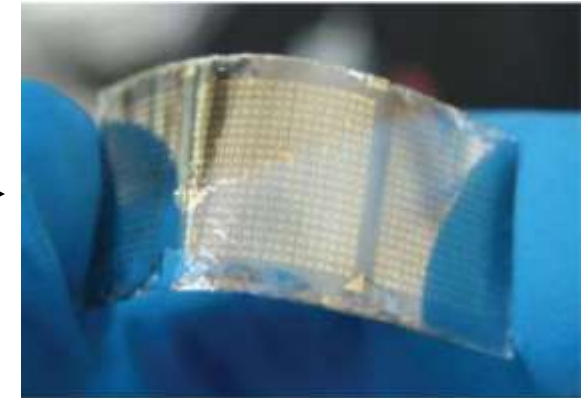
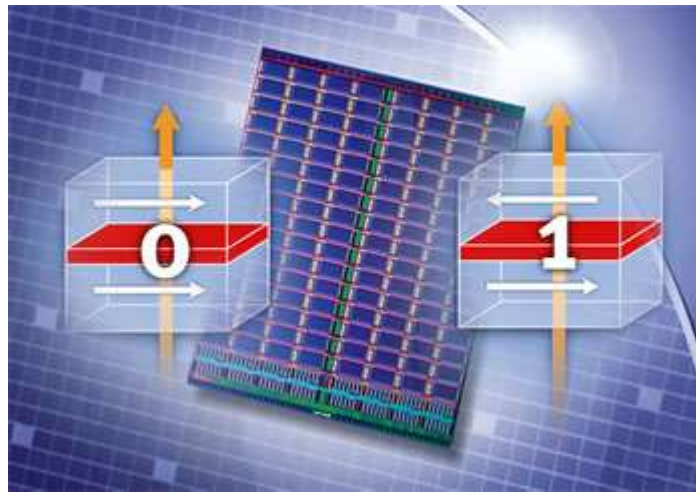


- Surface electrons cannot be scattered by defects or other perturbations and thus meet little or no resistance as they travel. Even at room temperature!!!
- Direction and spin of the surface electrons are locked together and change in concert



## Applications:

- Fundamental physics
- Ultrathin conductors visible in IR for electronic devices →
- Spintronics →



## Short-time history of Topological insulators:

### Surface (2D) topological insulators

- Some considerations about massless electrons on the contact edge between semiconductors with inverted zones

by *B.A. Volkov, O.A. Pankratov, JETP LETT 1985*

- Experimental observation of conductance in (Hg,Cd)Te heterostructures when bulk conducting state is locked

by *M. König, S. Wiedman, Ch. Brune et al., Science 2007*

But spin polarization in 2D topological insulators is not observed yet!

All that would stay just a fundamental physics, unless soon the 3D topological insulators were predicted and discovered.

## Short-time history of Topological insulators:

### Bulk (3D) topological insulators

- Theoretical predictions of existence of the 3D topological insulators

by *L. Fu, C.L. Kane, E.J. Mele. **Phys. Rev. Lett. 2007***

*J. Moore, L. Balents, **Phys. Rev. B 2007***

- Experimental observation of these properties in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}$  alloys

(1<sup>st</sup> generation of topological insulators)

by *D. Hsieh, D. Qian, L. Wray et al. **Nature 2008***

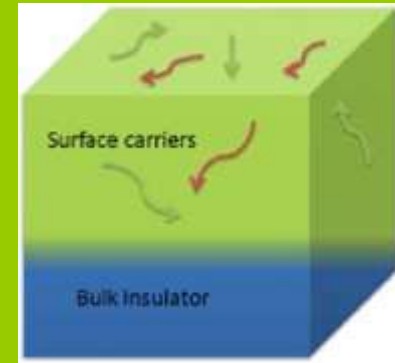
Spin polarization for surface states was experimentally found.

But precise control of solid solution composition is necessary.

- Discovery of 2<sup>nd</sup> generation of topological insulators

by *J. Moore. **Nature physics 2009***

*H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al. **Nature physics 2009***



Tetradymite ( $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ) structure, trigonal,  $D_{3d}^5-R\bar{3}m$  (No. 166),  $Z = 1(3)$ .

rhombohedral axes: Bi and Te in 2(c):  $\pm(x, x, x)$

S in 1(a): 0, 0, 0.

hexagonal axes:  $(0, 0, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) +$

Bi and Te in 6(c):  $\pm(0, 0, z)$

S in 3(a): 0, 0, 0

Compound	$a_h$ (Å)	$c_h$ (Å)	$a_{rh}$ (Å)	$\alpha$ (°)	$x_M = z_M$	$x_X = z_X$	Refs.
$\text{Sb}_2\text{TeSe}_2$	4.115	29.45	10.10	23.51			[486]
	4.105	29.503	10.116	23.41	0.395 3	0.214 6	[487]
$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$	4.188	29.937	10.268	23.53	0.394 2	0.214 6	[120a]
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	4.25	30.35	10.426	23.52	0.400	0.211	[4]
	4.264	30.458	10.447	23.55	0.398 8	0.212 8	[120a]
$\text{Bi}_8(\text{Te}_7\text{S})\text{S}_4$	$2 \times 4.196 8$	$2 \times 29.452$			0.392 9	0.213 3	[488, 488a]
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	4.316	30.01	10.31	24.17	0.392	0.212	[4]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	4.138	28.64	9.841	24.27	0.399	0.206	[4]
	4.143	28.636	9.840	24.30	0.400 8	0.211 7	[489]
	4.15	28.65			0.395 7 <sup>a</sup>	0.219 7 <sup>a</sup>	[489a, 518a]
$\text{Bi}_2\text{TeSe}_2$	4.218	29.240	10.046	24.24	0.398 5	0.211 5	[489]
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	4.28	29.86	10.255	24.08	0.396 1	0.211 7	[4]
	4.298	29.774	10.230	24.25	0.395 8	0.211 8	[489]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	4.383 5	30.487	10.473	24.17	0.400	0.212	[4]
	4.386	30.497	10.476	24.17	0.400	0.209 5	[489]
					0.400 4	0.208 7	[490]
4 K	4.371 7	30.343 2	10.425	24.208			[518]
$\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{p})$	3.99	27.8	9.55	24.1			[454]
$\text{In}_2\text{Se}_3$ (250°C)	4.05	29.41	10.1	23.2	0.401	0.222	[452]
(h)	4.033	29.44	10.09	23.07			[494]
$\text{In}_2\text{Te}_3(\text{p})$	4.27	29.65	10.2	24.2			[495]
$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}(\text{h})$	3.276	25.62	8.747	21.59	0.38	0.22	[496]
$(\text{Ta}_2\text{V})\text{C}_2$	3.045	21.81	7.481	23.45	$\sim \frac{7}{18}$	$\sim \frac{2}{9}$	[497]
$\text{Hf}_3\text{N}_2$	3.206	23.26	7.972	23.20			[498]
anion close packing					$\frac{7}{8} =$	$\frac{2}{9} =$	
ccp of all atoms					0.388 9	0.222 2	
					$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	
$\text{Sb}_2(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_3$	$x = ?$						
$\text{Sb}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	$x \ll \frac{1}{2}$ [486]						
	$x \sim 0.6$ [493]						
$(\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x)_2\text{Te}_3$	$x = ?$						
$\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$	$x = ?$ ( $x < 0.5$ [1])						
$\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_3$	$x > 0.4$ [488, 499]						
$\text{Bi}_2(\text{Te, Se})_3$	continuous [489, 491, 492]						

2<sup>nd</sup> generation  
of  
topological insulators

Compounds with crystal structure of tetradymite mineral  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$

Space group

$R\bar{3}m$



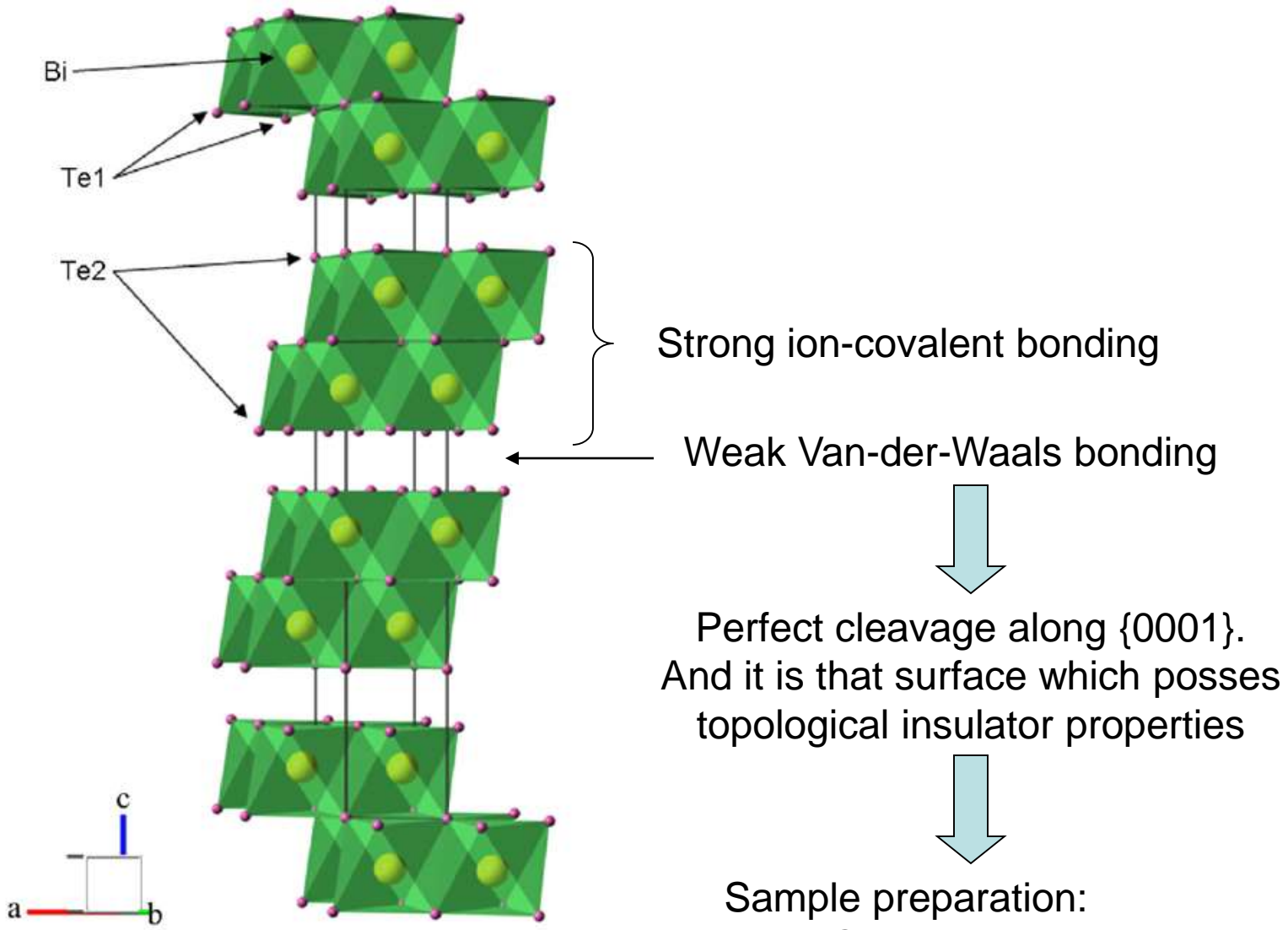


Fig. 5. (Color online) Crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . The unit cell is outlined. Lone atoms are omitted for clarity.

# Problems of 3D topological insulators

## 1. Resistance of freshly cleaved surface to oxidation

Desheng Kong, Judy J. Cha, Keji Lai, Hailin Peng, James G. Analytis, Stefan Meister, Yulin Chen, Hai-Jun Zhang, Ian R. Fisher, Zhi-Xun Shen, Yi Cui, *Rapid surface oxidation as a source of surface degradation factor for  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$* , **ACS Nano (2011)**, 5, 4698-4703.

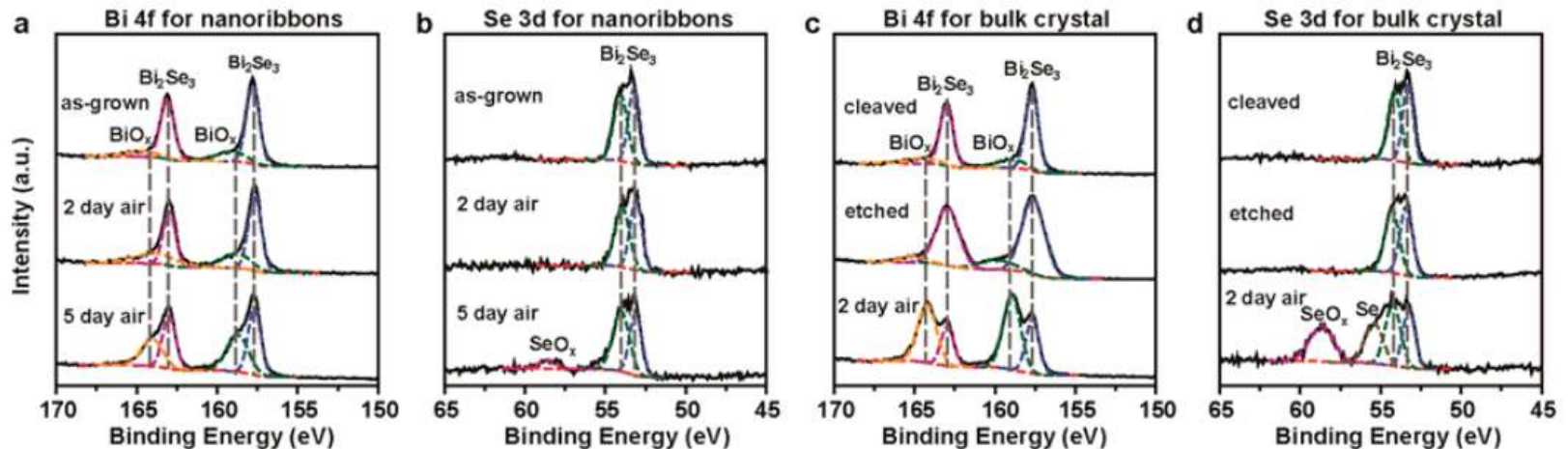
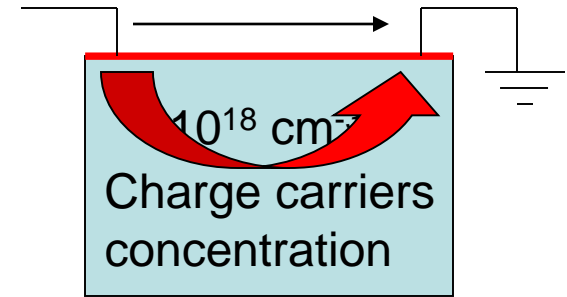


Figure 3. XPS studies on  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoribbons with Bi 4f (a) and Se 3d (b) spectra, including samples after synthesis, aged in air for 2 days, and aged for 5 days. XPS studies on  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  single crystal with Bi 4f (c) and Se 3d (d) spectra, including samples right after cleaving (<10s air exposure), etched with Ar plasma for 5 min, and aged in air for 2 days. The observed surface oxide may exist in hydroxide form, which is difficult to distinguish from oxide due to the broadness of the oxide peak.

# Problems of 3D topological insulators

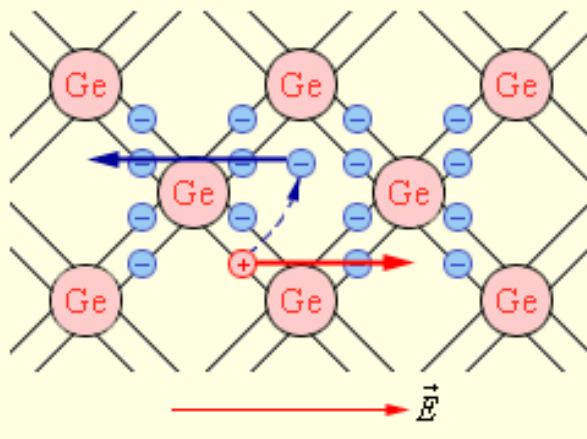
## 2. Intrinsic defects in the crystals.

In real crystal the bulk is not an insulator,  
but intrinsic semiconductor!



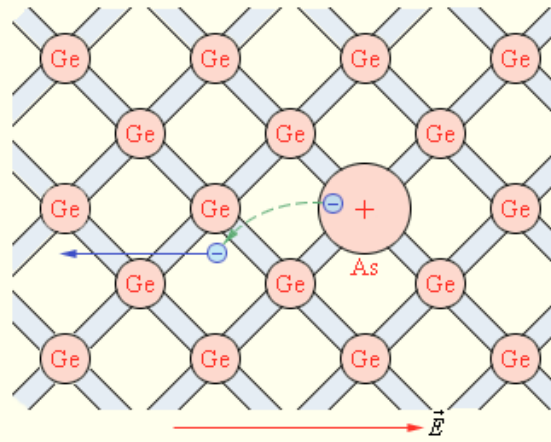
Example: Elementary semiconductor **Germanium**

### Intrinsic conductance



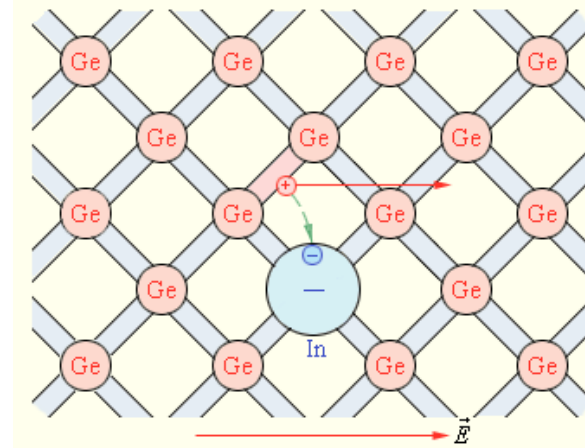
Electron-hole pairs (p+n)  
only for pure compounds

### Extrinsic conductance



Ge (IV) + 1 atom of As (V)  
= 1 excess electron  
(n-type conductance)

Ge (IV) + 1 atom of In (III)  
= 1 deficient electron  
(p-type conductance)



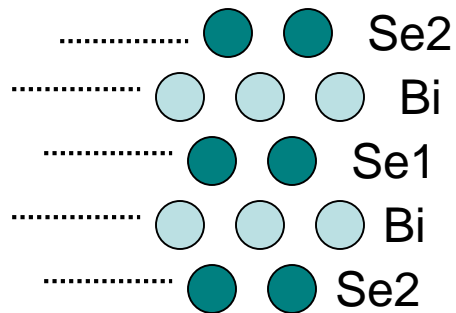
# Problems of 3D topological insulators

## 2. Intrinsic defects in the crystals.

In real crystal the bulk is not an insulator, but intrinsic semiconductor!  
In that way electrons propagation through the surface is vanished by the bulk conductance. Application of the material is impossible.

Topological insulators consist of two or more sorts of atoms:

Example:  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (the mineral [Guanajuatite](#) )



A major point defect is Se vacancies  
 $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightleftharpoons 2\text{Bi}_{\text{Bi}} + 3\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Se}} + 3/2\text{Se}_2(\text{g}) + 6\text{e}'$

Each overstoichiometric deficiency in Se provide 2 electrons to the crystal structure, so  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  is always n-type semiconductor

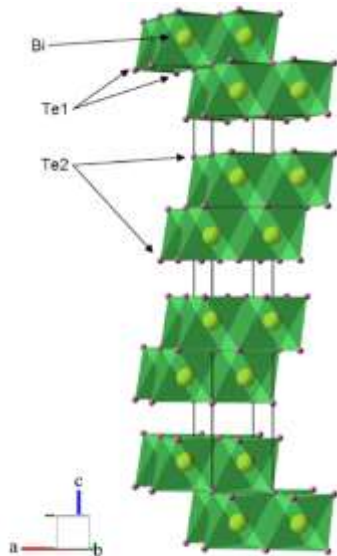
# What can we do



## 1. Resistance of freshly cleaved surface to oxidation

To study the cleavage surface and to reveal the factors which cause oxidation

Because a lot of non-oxide layered materials are stable (MoS<sub>2</sub> for instance)



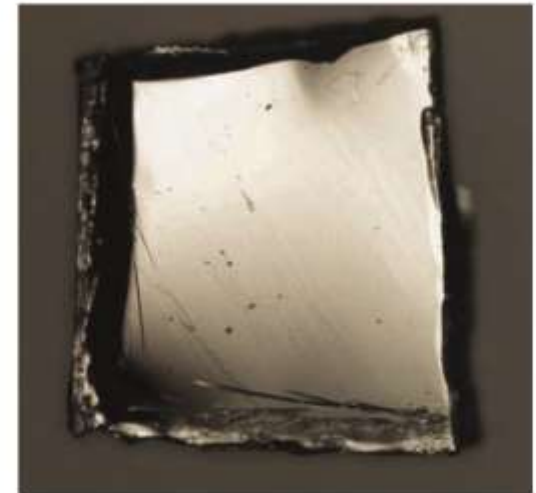
No dangling bonds!

Fig. 3. (Color online) Crystal structure of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. The unit cell is outlined. Lone pairs are omitted for clarity.

g sound. I ne  
ough. Trends  
isciplines that  
ing — such  
nsed-matter  
inal theories  
are more-or-n  
it comes to  
behave, only  
since then to  
superstars.  
ever, the hall-  
mising new-  
erials known  
most striking  
s is that they  
surfaces. The  
e — so much  
an of Princ-  
ed to explain  
cepts such as

labs, eager to determine whether the material can live up to its many promises.

A topological insulator sounds simple



Electrons move along the surface of, but not through, topological insulators such as bismuth selenide.

time, phy  
such a m

### Quantum

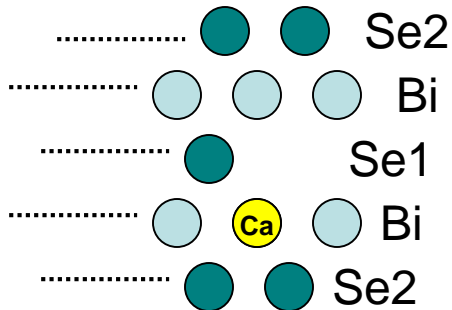
Things ch  
theoretic  
sylvania  
of carbon  
suggested  
this one-  
reminded  
a phenom  
effect occ  
thin film  
large elec  
to within  
absolute  
chaotic r  
a more o  
by quant  
up in the

# What can we do

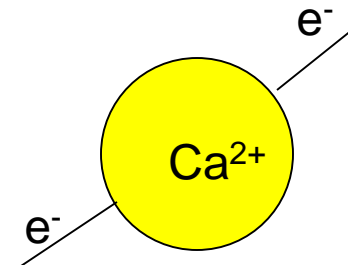


## 2. Intrinsic defects in the crystals.

**A.** Manipulation with composition in order to switch off the conductance through the volume



Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> doped with Ca, which occupies positions of Bi



A major point defect is Se vacancies



by Y Hor, A Richardella, P Roushan, Y Xia et al. **Phys. Rev. B 2009**

The authors were managed to convert conductivity of doped Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> to p-type. So theoretically, a compensated (electroneutral) material may be done.

**B.** Preparation of very thin samples, where volume is  $\rightarrow 0$ .

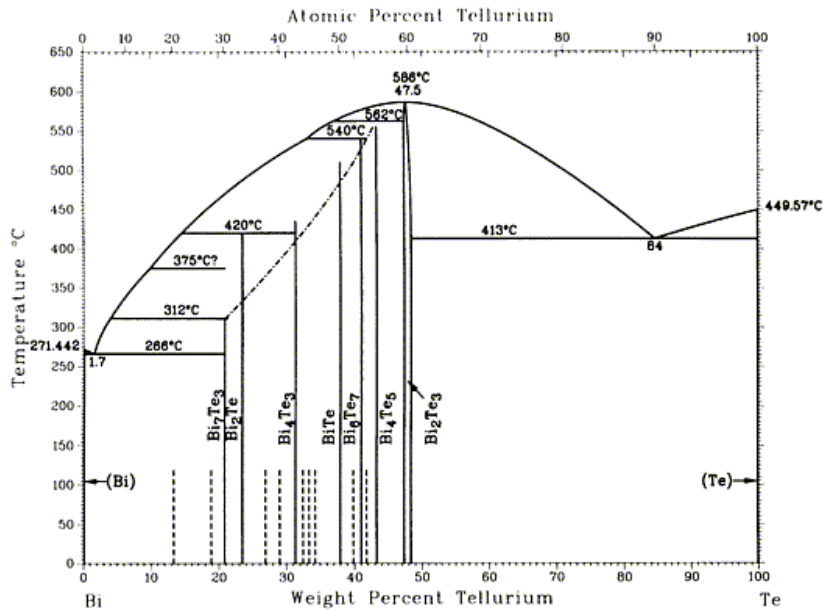
Mechanical exfoliation (Scotch method), Epitaxial methods, growth from gas phase etc.

# Bridgman crystal growth of (Bi, Sb) chalcogenides

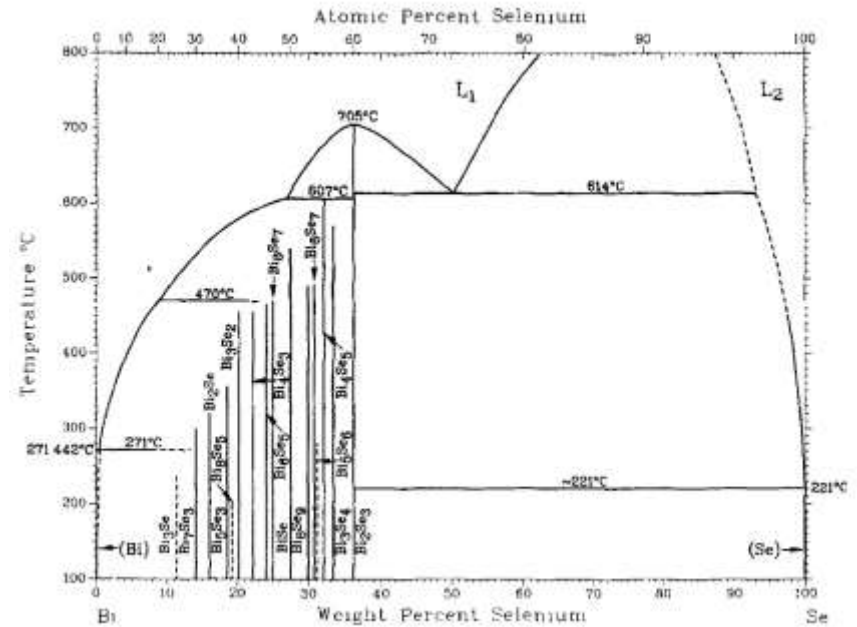


CRYSTAL  
GROWTH  
LAB 447

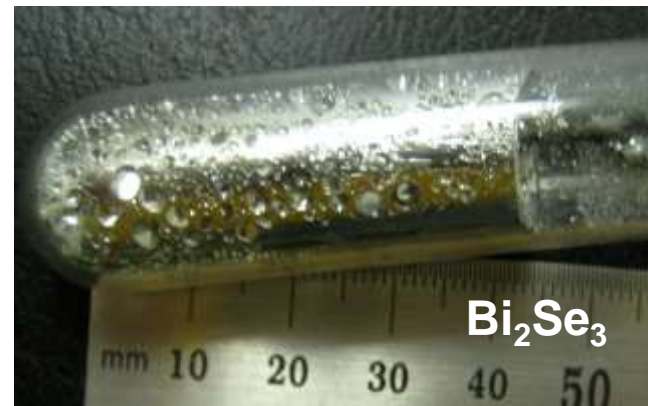
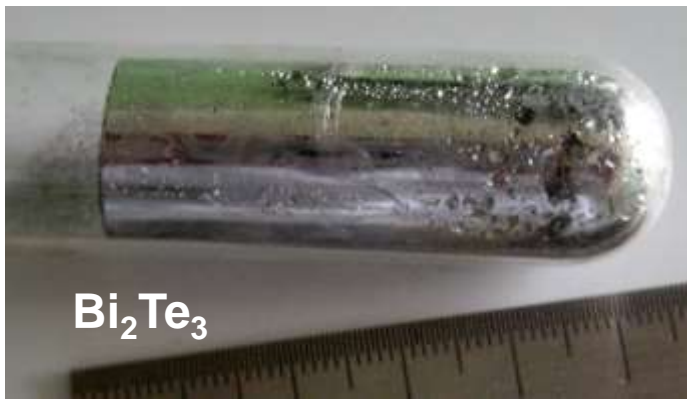
Synthesis of materials is quite easy and may be done by direct alloying of the elements in a quartz ampoule



ASM Metals Handbook, Vol.3



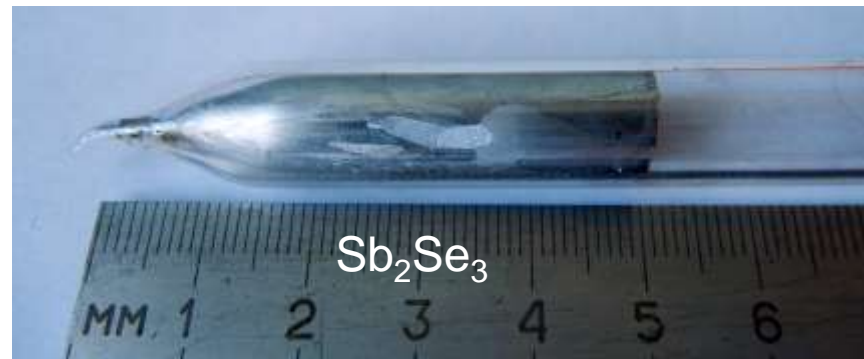
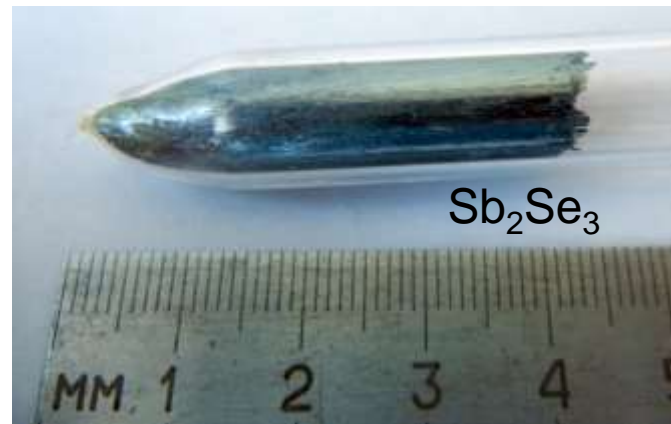
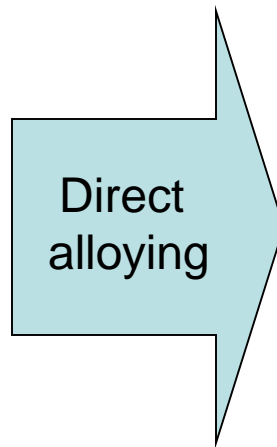
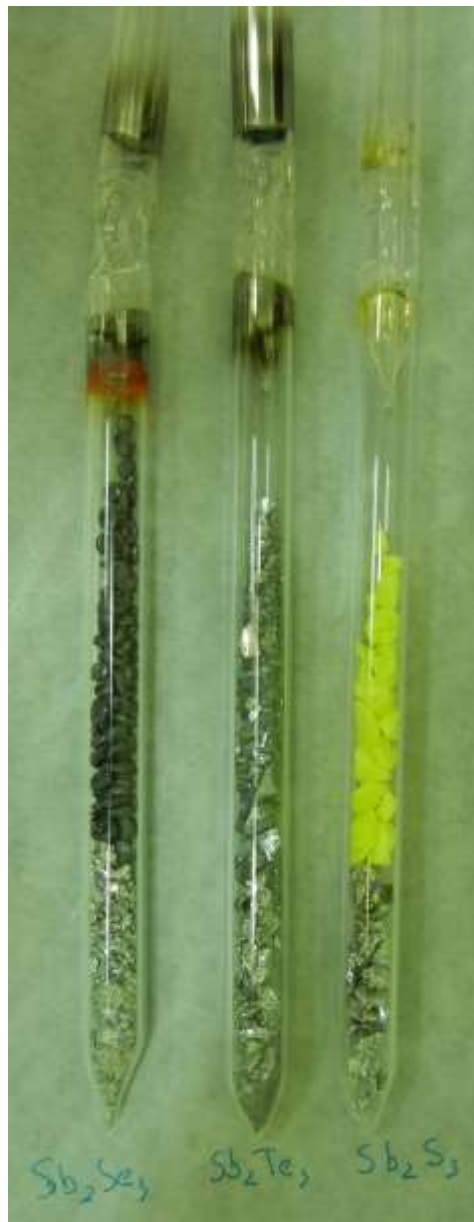
H. Okamoto. J. phase equilibria. V15. N2. 195-201



# Bridgman crystal growth of (Bi, Sb) chalcogenides



CRYSTAL  
GROWTH  
LAB 447

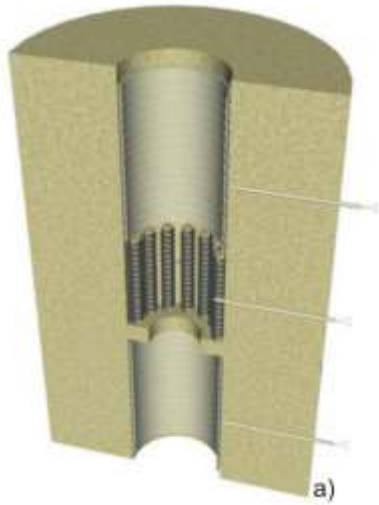




# Bridgman crystal growth of (Bi, Sb) chalcogenides



CRYSTAL  
GROWTH  
LAB 447



## Bridgman crystal growth of (Bi, Sb) chalcogenides



CRYSTAL  
GROWTH  
LAB 447

### Growth parameters:

Pulling speed: 10 mm/day

Temperature gradient: 10-15 °C/cm

Temperature oscillations: ~2°C



# Bridgman crystal growth of (Bi, Sb) chalcogenides

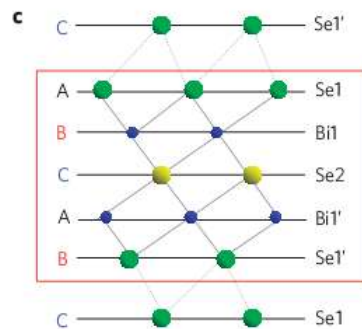
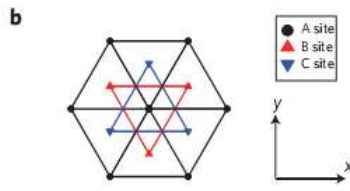
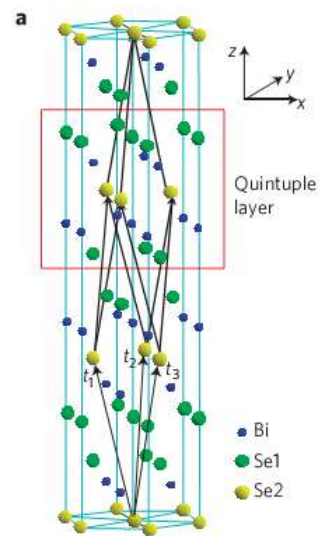
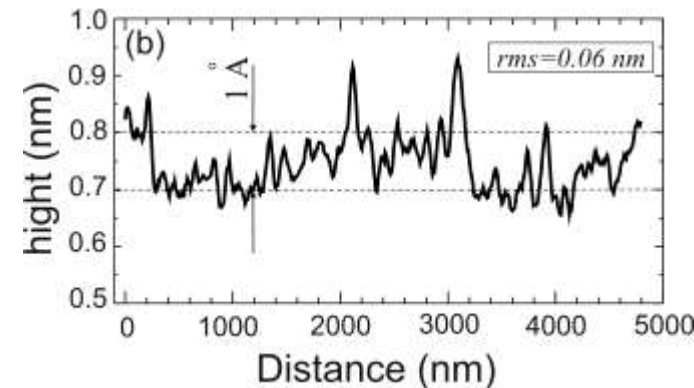
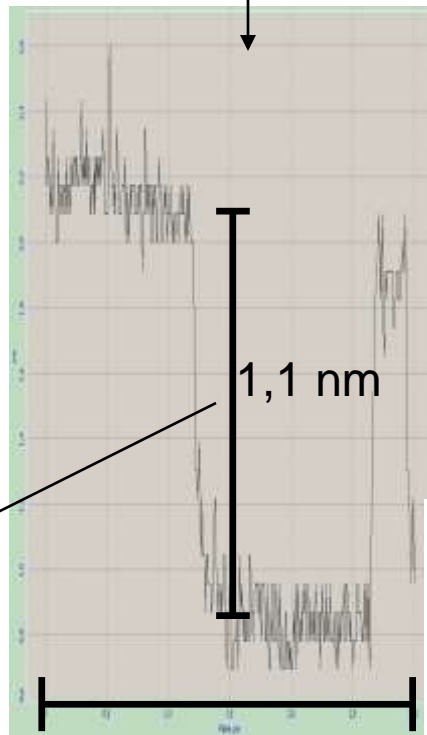
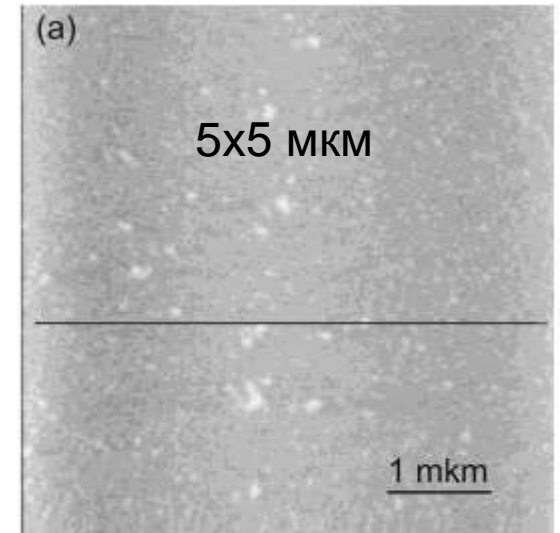
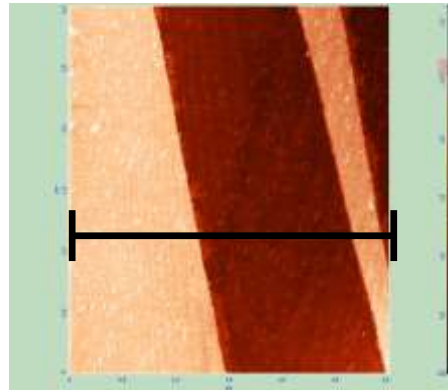


CRYSTAL  
GROWTH  
LAB 447



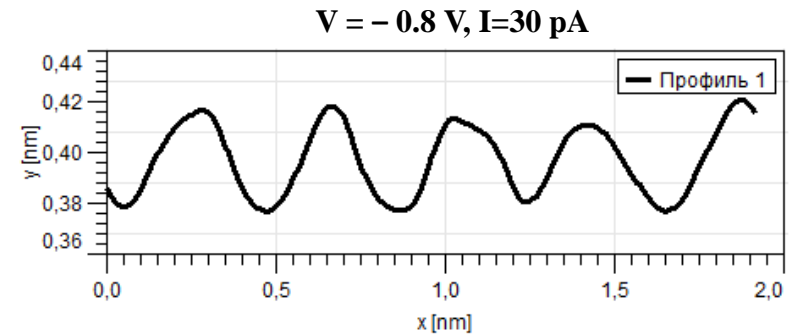
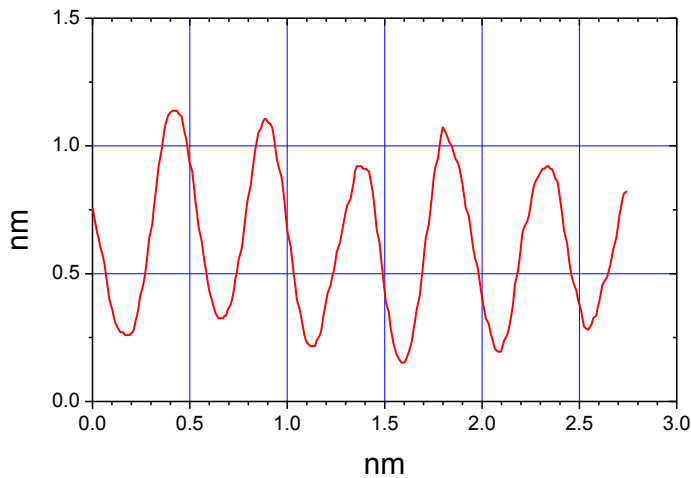
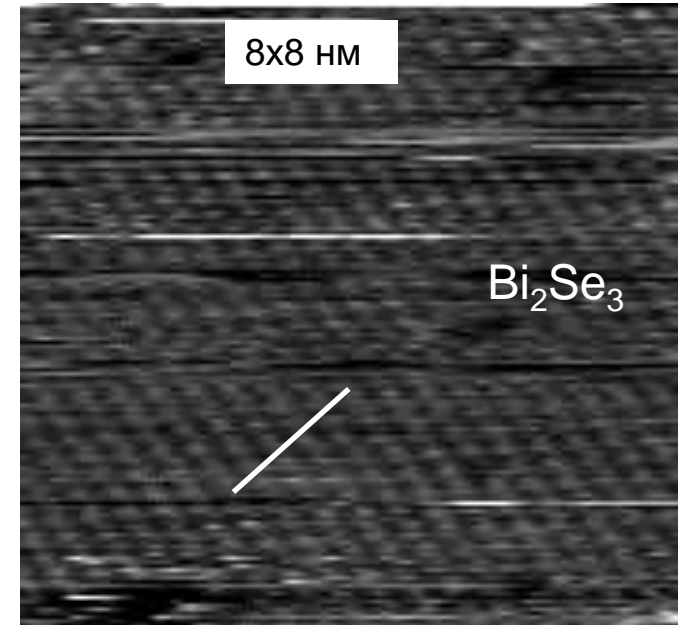
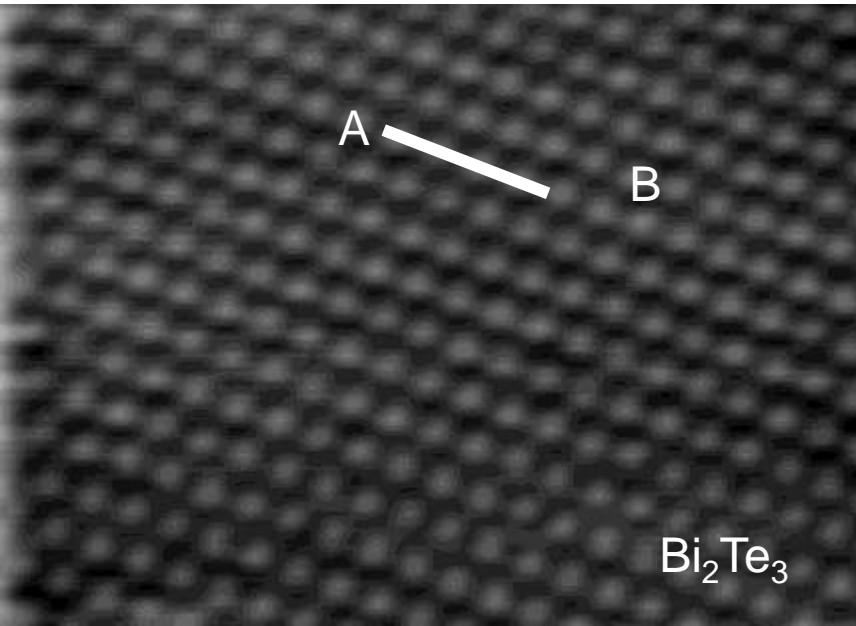
# Morphology and structure of (0001) surface by AFM

Atomically flat surfaces (0001) up to several cm<sup>2</sup>



V.V. Atuchin, V.A. Golyashov, K.A. Kokh, et al. Formation of inert Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (0001) cleaved surface // Crystal Growth and Design, 2011, V.11, p.5507-5514.

# Structure properties of (0001) surface by STM



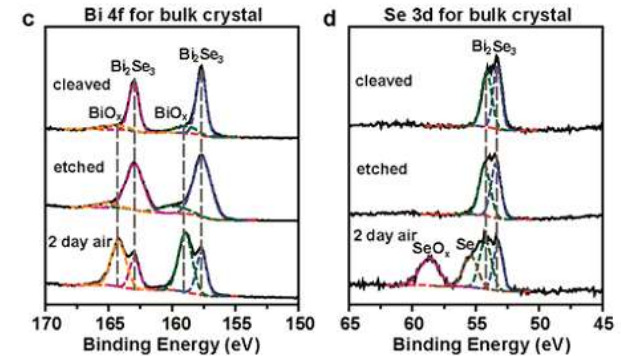
$V = -0.8 \text{ V}, I = 30 \text{ pA}$

О.Е. Терещенко, К.А. Кох, В.В. Атучин, К.Н. Романюк, С.В. Макаренко, В.А. Голяшов, А.С. Кожухов, И.П. Просвирина, А.А. Шкляев. Стабильность поверхности (0001) топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  // Письма в ЖЭТФ. 2011, т.94, вып.6, 500-503.

## Rapid Surface Oxidation as a Source of Surface Degradation Factor for $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

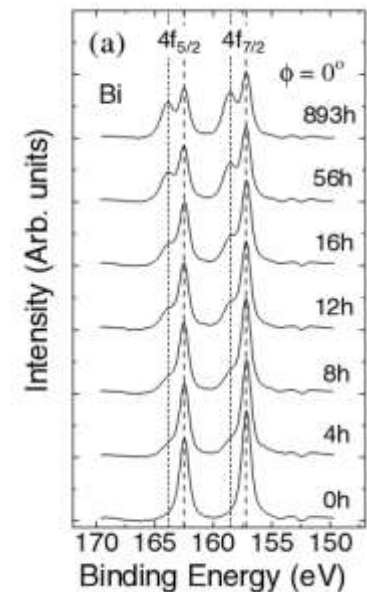
Desheng Kong,<sup>1\*</sup> Judy J. Cha,<sup>1\*</sup> Keji Lai,<sup>1,2</sup> Halin Peng,<sup>1,2</sup> James G. Analytis,<sup>1,2</sup> Stefan Meister,<sup>2</sup> Yulin Chan,<sup>1,3,4</sup> Hai-Jun Zhang,<sup>1</sup> Ian R. Fisher,<sup>1,2</sup> Zhi-Xun Shen,<sup>1,3,4</sup> and Yi Cui<sup>1,2</sup>

ACS Nano, 5 (6), pp 4698, 2011



## The time-dependent process of oxidation of the surface of $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ studied by x-ray photoelectron spectroscopy

H Bandot, K Koizumi, Y Oikawa, K Daikohara, V A Kulbachinskii and H Ozaki

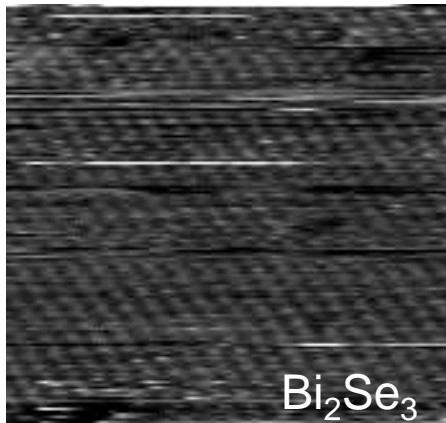
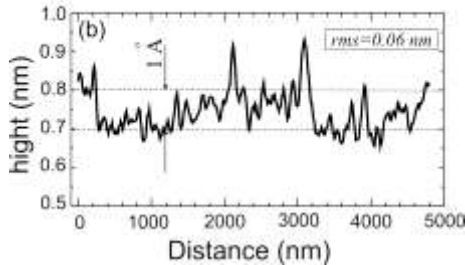
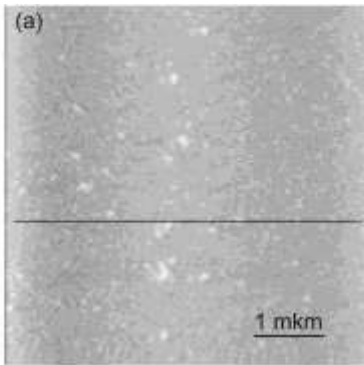


Our samples were collected on air up to 2 month before the measurements

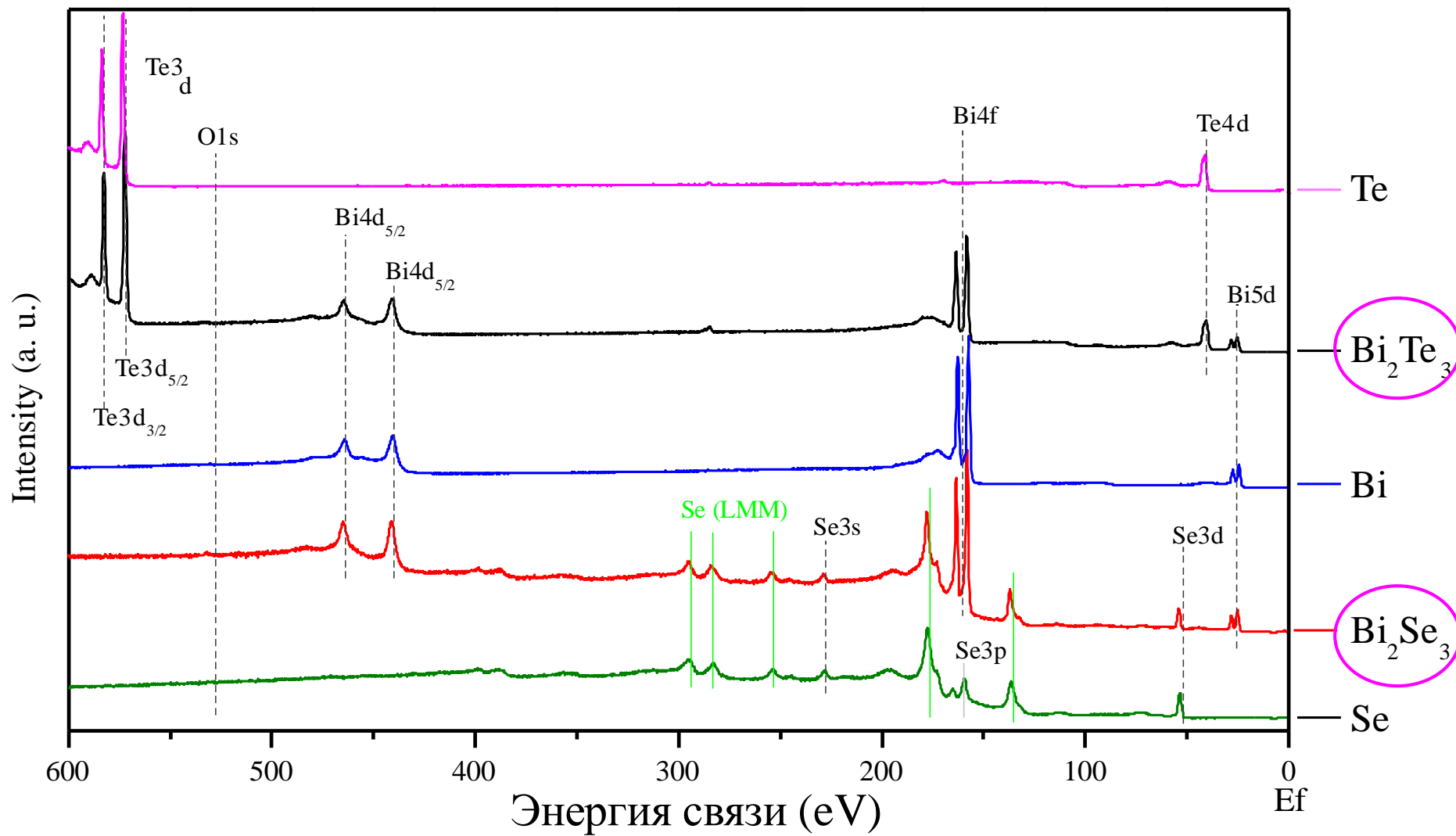


Where is the oxygen?

J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 5607–5616.



## XPS spectra of "1-month old" cleavage surfaces

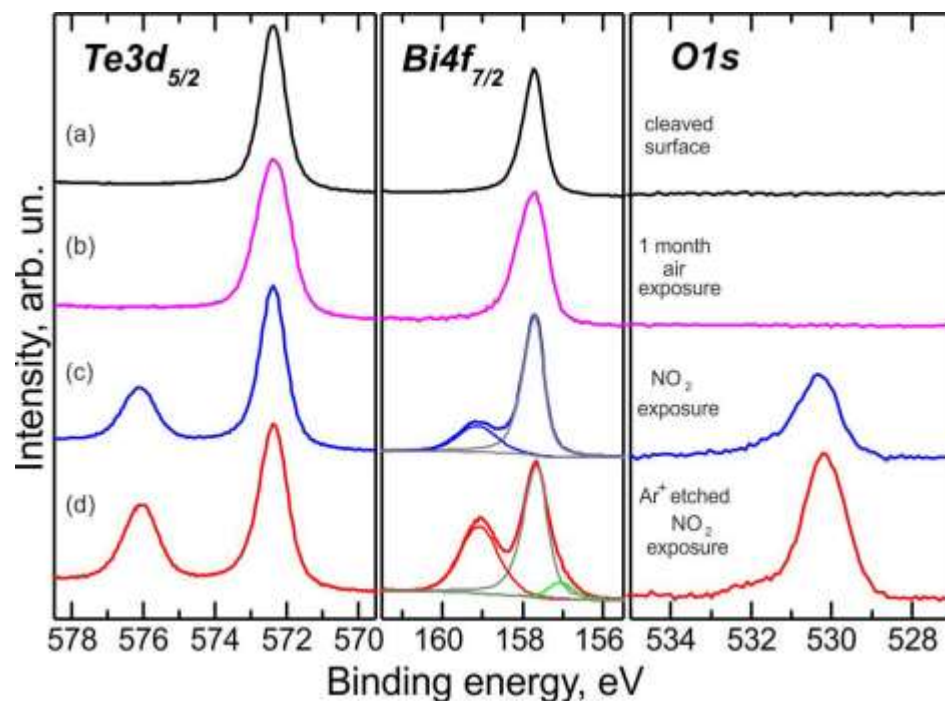
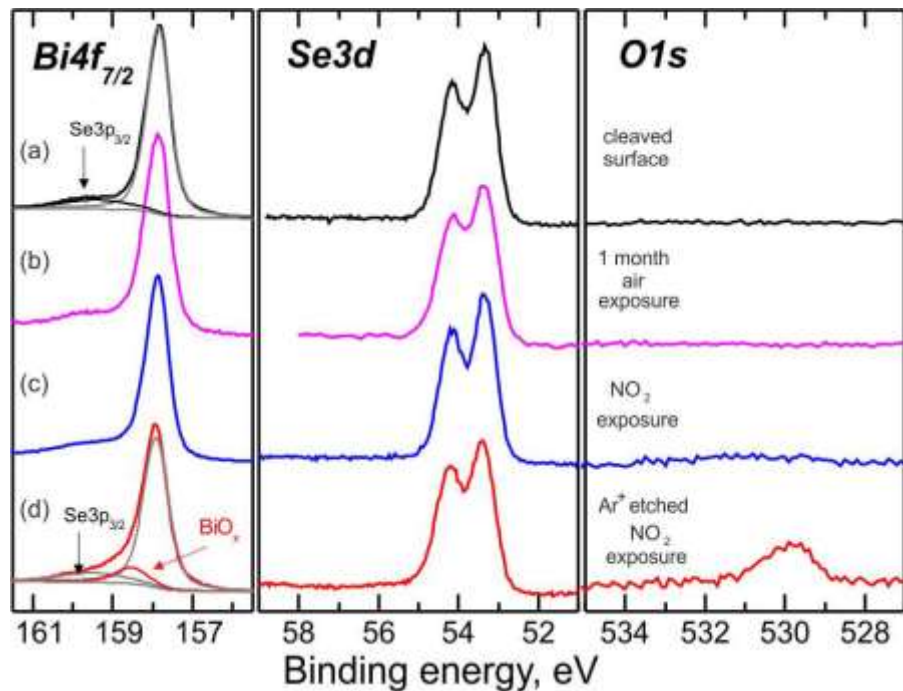


# Resistivity to oxidation of perfect (0001) TI

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$

XPS

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$



PROOF COPY [JR12-9195] 003223JAP

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 112, 000000 (2012)

## 1 Inertness and degradation of (0001) surface of $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ topological insulator

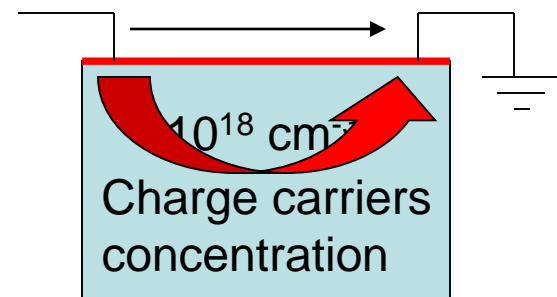
- 2 V. A. Golyashov,<sup>1</sup> K. A. Kokh,<sup>2</sup> S. V. Makarenko,<sup>3</sup> K. N. Romanyuk,<sup>1,3</sup> I. P. Prosvirin,<sup>4</sup>  
3 A. V. Kalinkin,<sup>4</sup> O. E. Tereshchenko,<sup>1,3</sup> A. S. Kozhukhov,<sup>3</sup> S. V. Ereemeev,<sup>5,6</sup>  
4 S. D. Borisova,<sup>5,6</sup> and E. V. Chulkov<sup>7,8</sup>



# Electrophysics of p-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и n-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

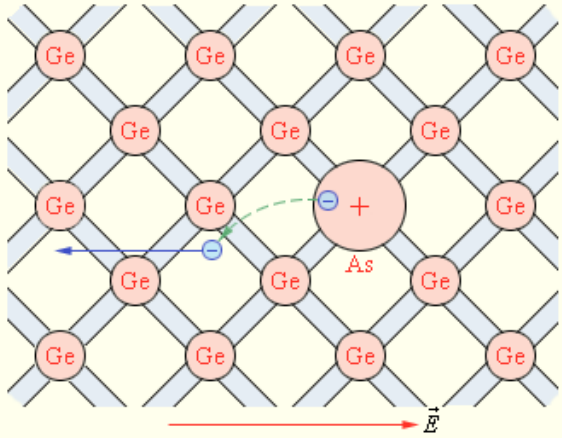
T of annealing °C	p-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>					
	μ, cm <sup>2</sup> /(B·c)		p, cm <sup>-3</sup>		σ, Ом <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	
	300K	77K	300K	77K	300K	77K
As grown	235	3540	7,2·10 <sup>18</sup>	4·10 <sup>18</sup>	270	2250
550	215	3200	4,5·10 <sup>18</sup>	2,3·10 <sup>18</sup>	160	1180

T of annealing °C	n-Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>					
	μ, cm <sup>2</sup> /(B·c)		n, cm <sup>-3</sup>		σ, Ом <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	
	300K	77K	300K	77K	300K	77K
As grown	880	1380	1,3·10 <sup>19</sup>	1,4·10 <sup>19</sup>	1930	3270
400	975	1600	7,6·10 <sup>18</sup>	8,5·10 <sup>18</sup>	1190	2200
400 +Se	910	2350	1,2·10 <sup>18</sup>	1,3·10 <sup>18</sup>	1800	4650
600 +Se	500	1375	3,8·10 <sup>17</sup>	3,1·10 <sup>17</sup>	30	68

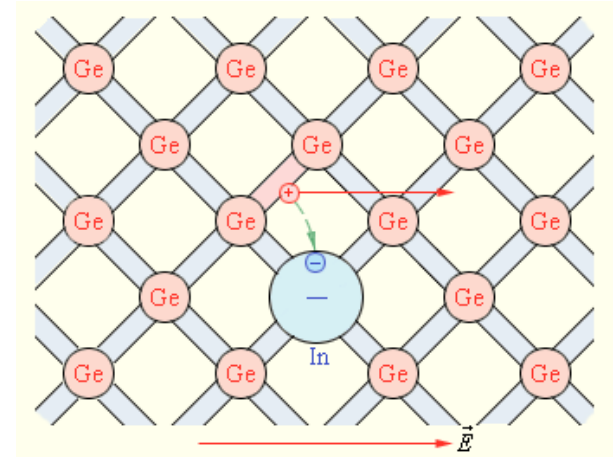


# Possible solutions of free charge carriers problem

## Extrinsic conductance in elementary Ge



Ge (IV) + 1 atom of As (V)  
= 1 excess electron  
(n-type conductance)



Ge (IV) + 1 atom of In (III)  
= 1 deficient electron  
(p-type conductance)

How to convert Ge:As crystal into electroneutral state?

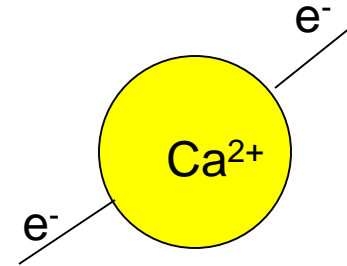
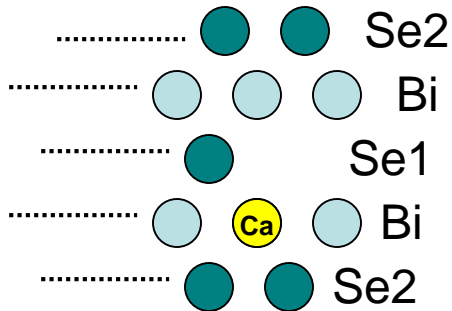
To add ~~some~~ In to Ge:As



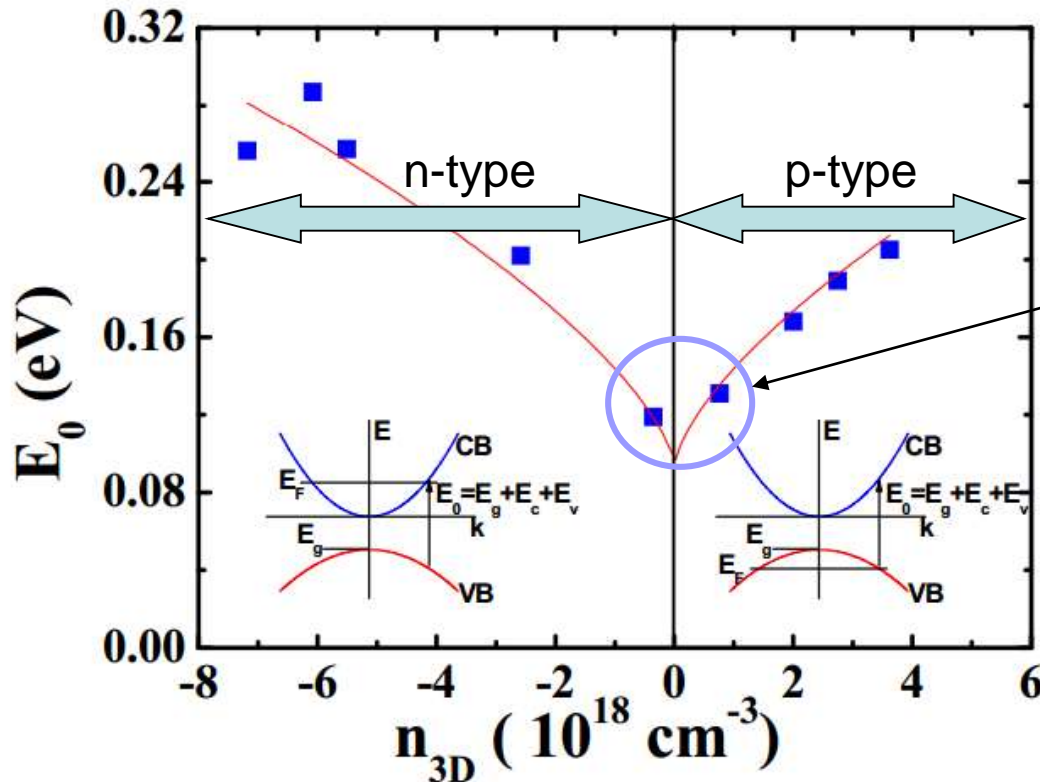
very precise amount of

by Zhiyong Wang, Tao Lin, Peng Wei et al. *Appl. Phys. Lett.* 2010

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  doped with Ca, which occupies positions of Bi



A major point defect is Se vacancies  
 $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightleftharpoons 2\text{Bi}_{\text{Bi}} + 3\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet} + 3/2\text{Se}_2(\text{g}) + 6\text{e}'$



Best samples:  
 $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

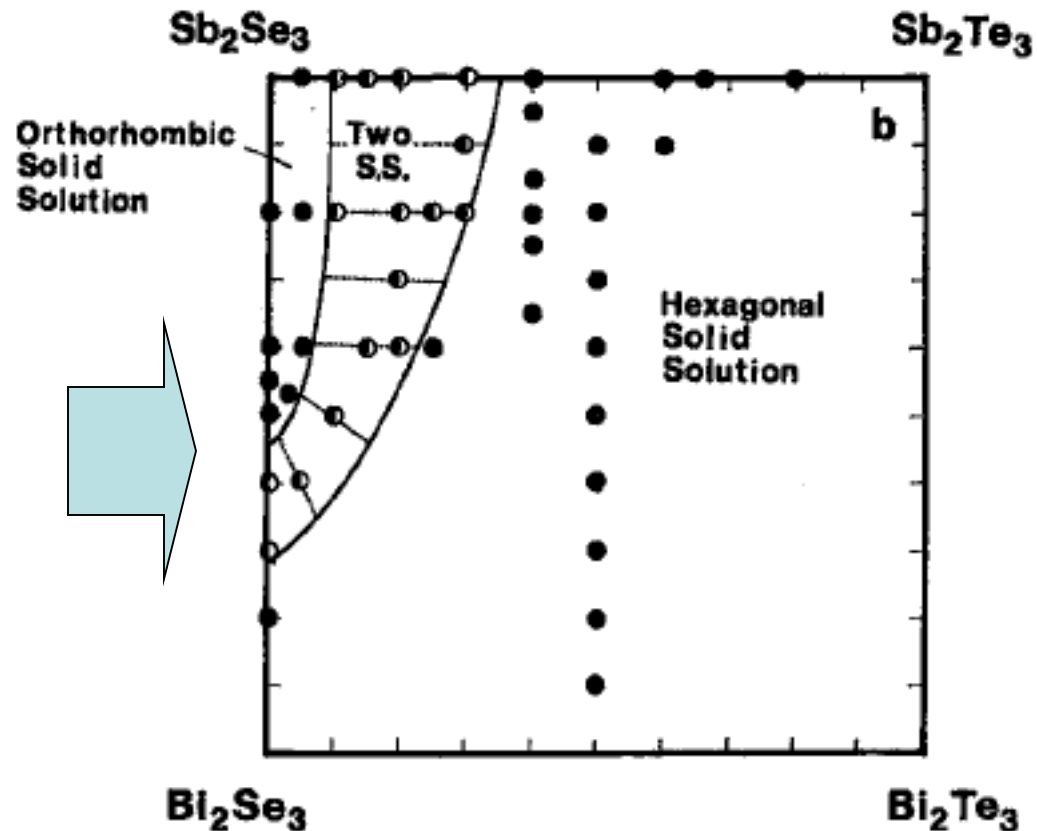
Good, but  
 not enough

## Possible solutions of free charge carriers problem

To crystallize solid solutions between p- and n-type compounds

p-type:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

n-type:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$



*The Canadian Mineralogist*  
Vol. 33, pp. 115-128 (1995)

### EXTENT OF SOLID SOLUTION IN Pb-Sn AND Sb-Bi CHALCOGENIDES

HUIFANG LIU

*Department of Geology, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, U.S.A.*

CHARLES R. KNOWLES

*Idaho Geological Survey, University of Idaho, Moscow, Idaho 83843, U.S.A.*

LUKE L.Y. CHANG

*Department of Geology, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, U.S.A.*



## Low-carrier-concentration crystals of the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Shuang Jia,<sup>1</sup> Huiwen Ji,<sup>1</sup> E. Climent-Pascual,<sup>1</sup> M. K. Fuccillo,<sup>1</sup> M. E. Charles,<sup>1</sup> Jun Xiong,<sup>2</sup> N. P. Ong,<sup>2</sup> and R. J. Cava<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544, USA

<sup>2</sup>Department of Physics, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544, USA

(Received 9 November 2011; revised manuscript received 5 December 2011; published 15 December 2011)

### Topological $p$ - $n$ Junction

Jing Wang,<sup>1,2,3</sup> Xi Chen,<sup>3</sup> Bang-Fen Zhu,<sup>3,1</sup> and Shou-Cheng Zhang<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>The Institute of Advanced Study, Tsinghua University, Beijing 100084, China

<sup>2</sup>Department of Physics, Stanford University, Stanford, California 94305-4045, USA

<sup>3</sup>State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, and Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

(Dated: February 9, 2012)

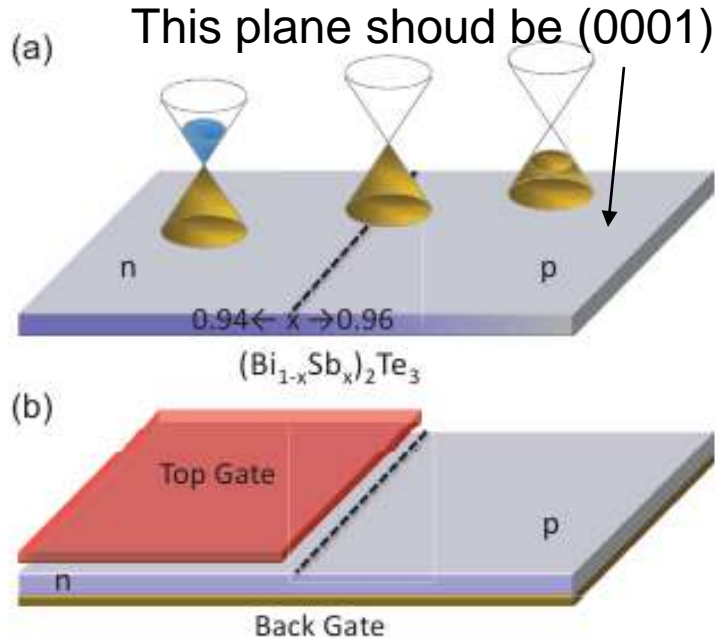


FIG. 1. (color online). The schematic of the topological  $p$ - $n$  junction grown by doping of topological insulator alloys  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ . (a) Compositionally graded doping to achieve spatially variable Dirac cone structure. (b) Electrostatic gating with back gate and top gate to locally control the carrier density and carrier type.

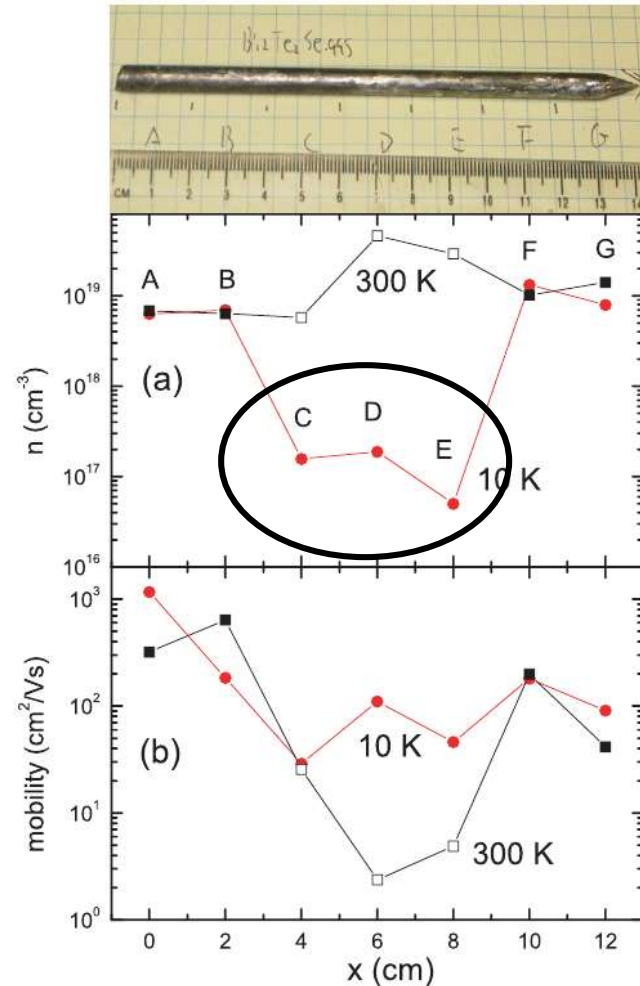


FIG. 5. (Color online) The carrier density (a) and mobility (b) at 10 (circles) and 300 K (squares) of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_{.995}$  boule from the Bridgman-Stockbarger method with respect to the position along the boule. Samples C, D, and E are  $p$  type at 300 K (open squares).

# Phase Separation and Bulk p-n Transition in Single Crystals of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Topological Insulator

Adv. Mater. 2013, 25, 889–893

Jian-Li Mi, Martin Bremholm, Marco Bianchi, Kasper Borup, Simon Johnsen, Martin Søndergaard, Dandan Guan, Richard C. Hatch, Philip Hofmann, and Bo B. Iversen\*

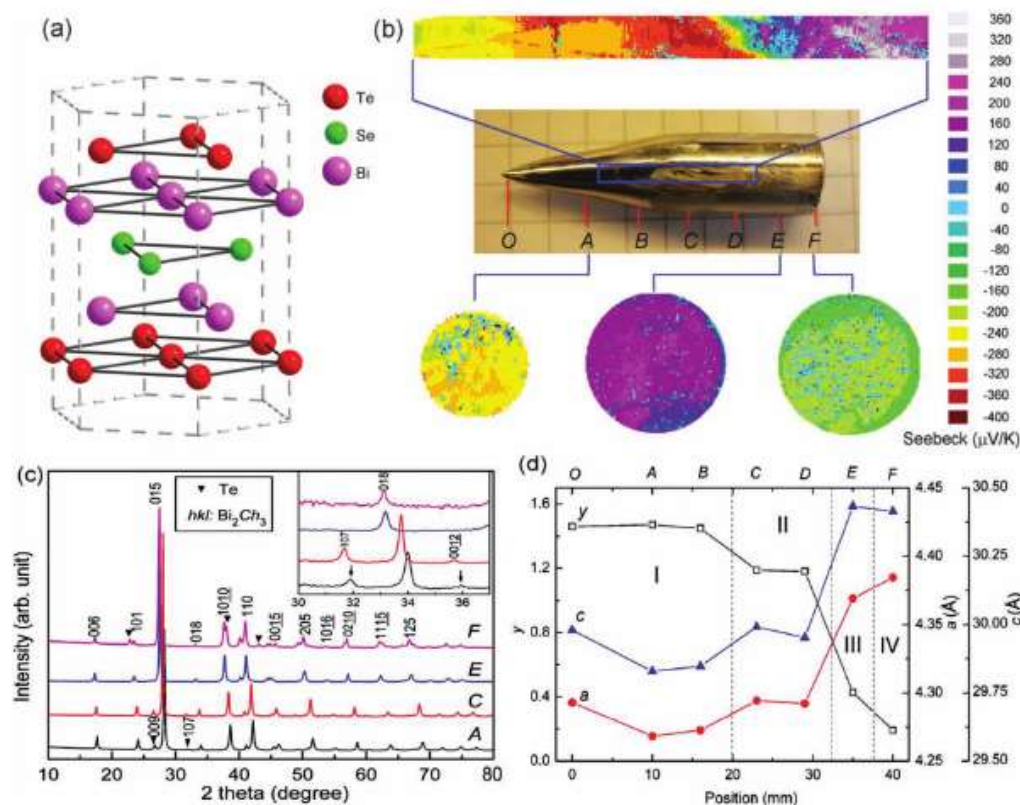
ADVANCED  
MATERIALS

www.advmat.de

Materials  
Views

www.MaterialsViews.com

COMMUNICATION



**Figure 1.** a) Schematic structure of ordered  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . b) Potential Seebeck microprobe measurements of the cross sections A, E and F, and of the longitudinal section of the crystal rod. c) Experimental PXRD patterns of the samples A, C, E, and F obtained from different parts of the crystal rod. The inset shows the details of the (107) and (0012) peaks. d) Position dependences of the Se content  $\gamma$  in the formula  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_\gamma$ , as well as the cell parameters  $a$  and  $c$ .

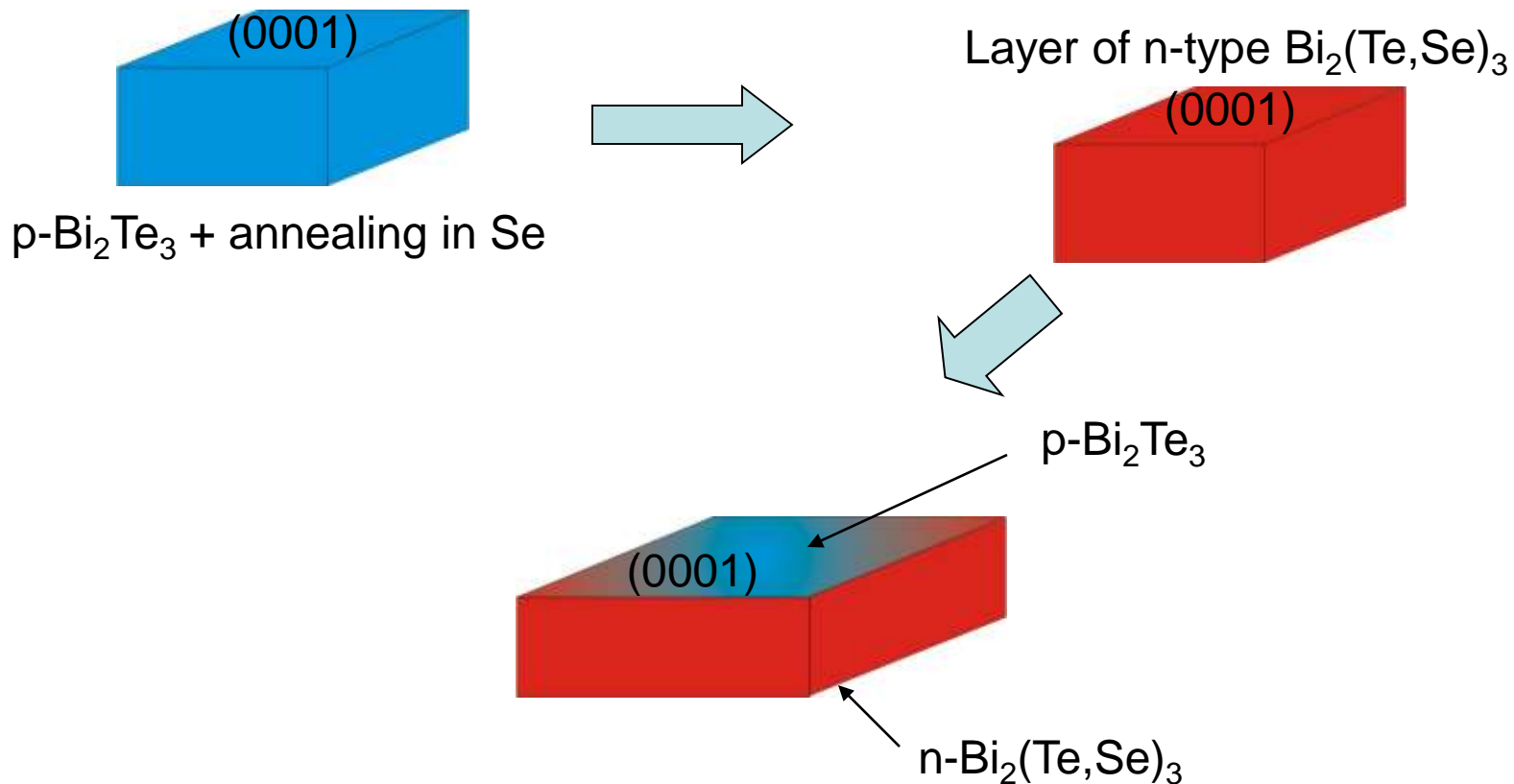
## Monocrystalline structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ with a p-n junction

P. LOŠŤÁK, J. HORÁK

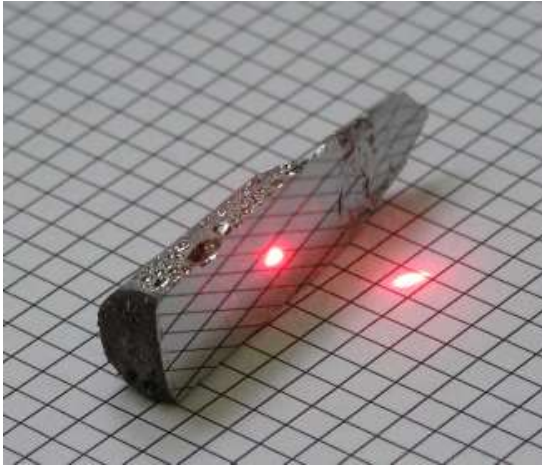
*Institute of Chemical Technology Pardubice, Czechoslovakia*

R. NOVOTNÝ, J. KLIKORKA

*Joint Laboratory of Solid State Chemistry of Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology Pardubice, Czechoslovakia*



# Speculations how to prepare p-n junction along (0001)



(0001) is parallel to growth direction

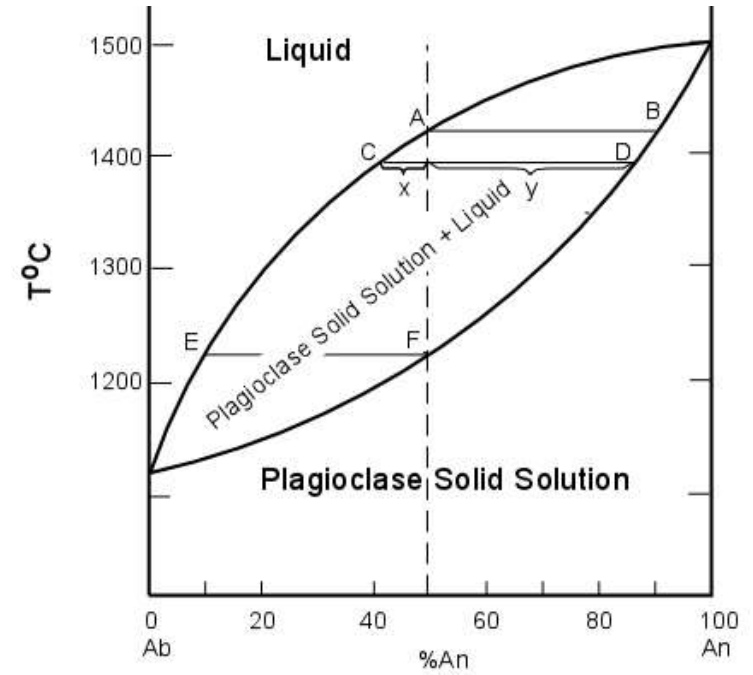
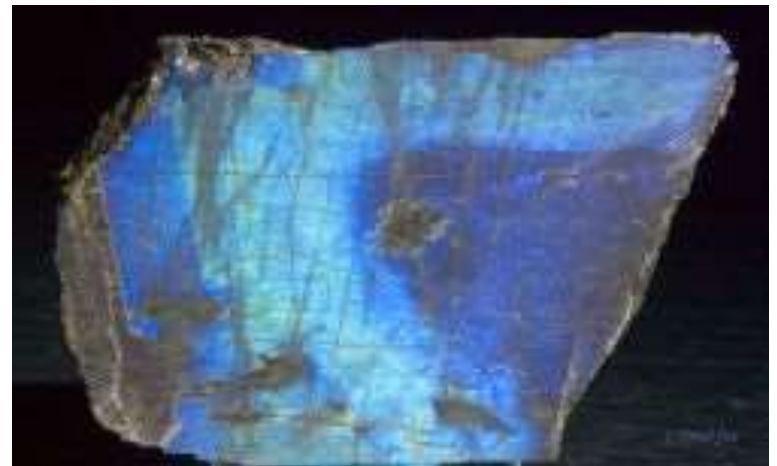
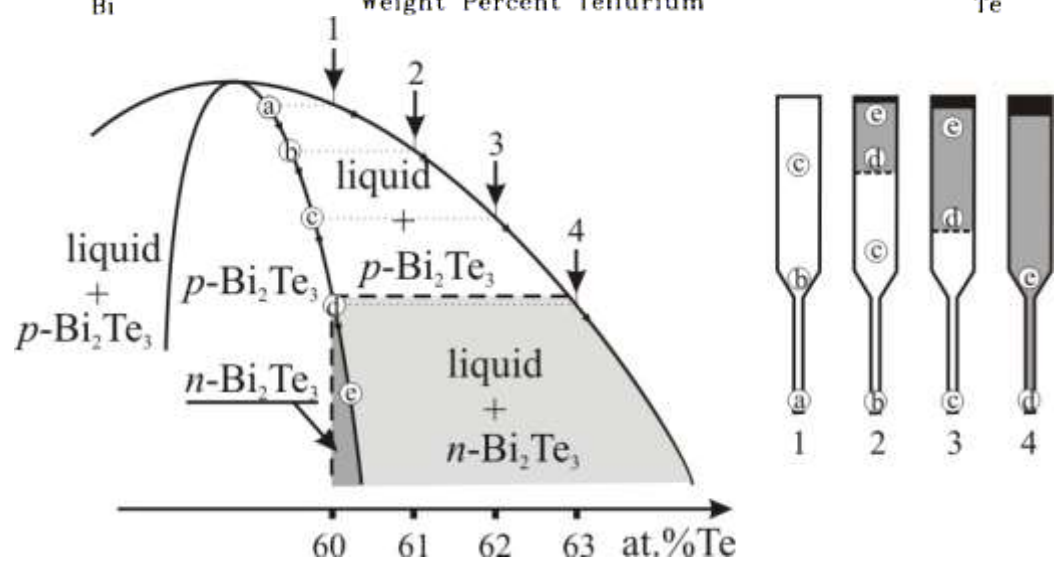
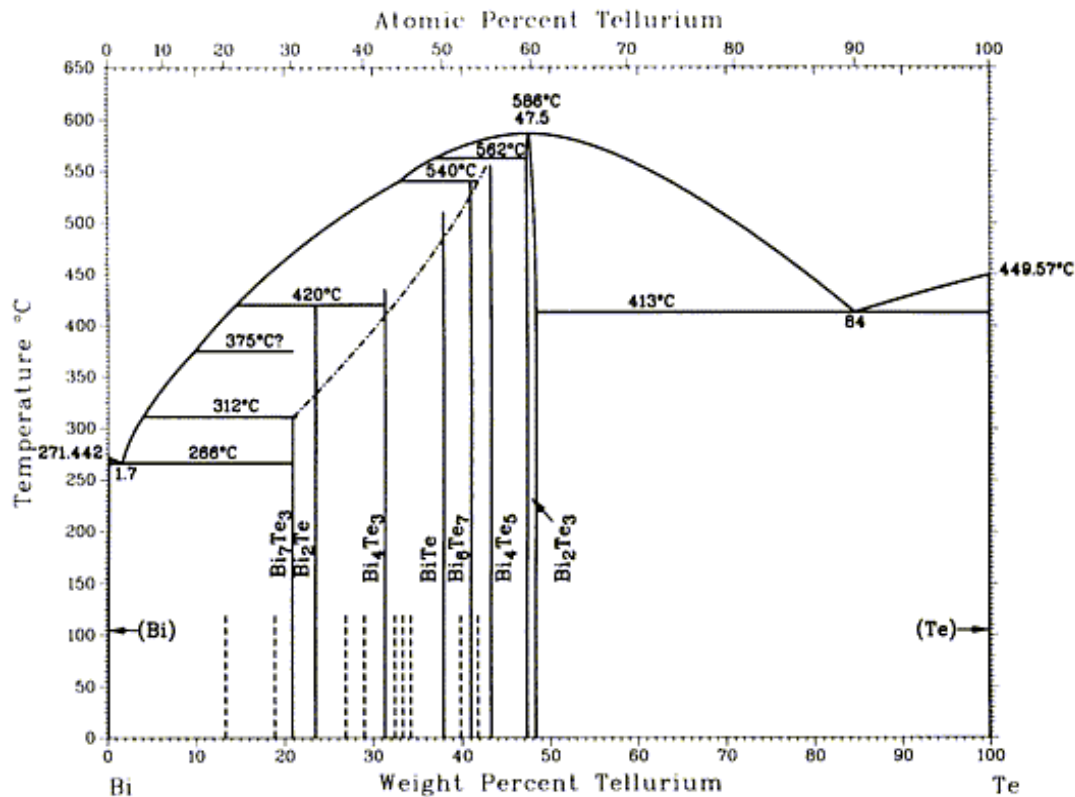


Figure 3





# First attempt: $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ with p-n junction



VOLUME 108, NUMBER 5

## Electrical and Thermal Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

C. B. SATTERTHWAITE AND R. W. URE, JR.  
Westinghouse Research Laboratories, Pittsburgh, Pennsylvania

(Received August 15, 1957)

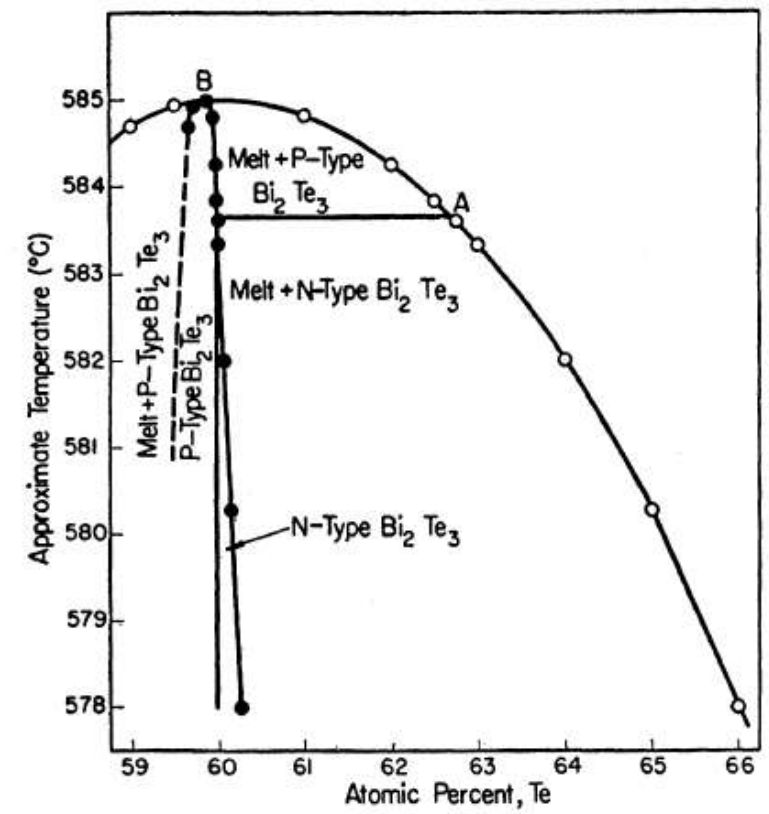
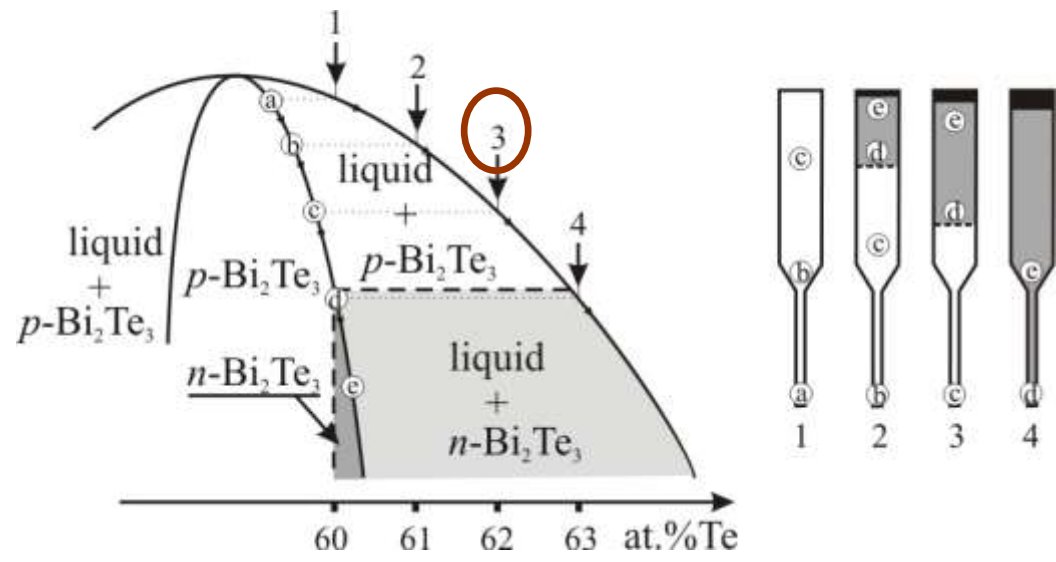
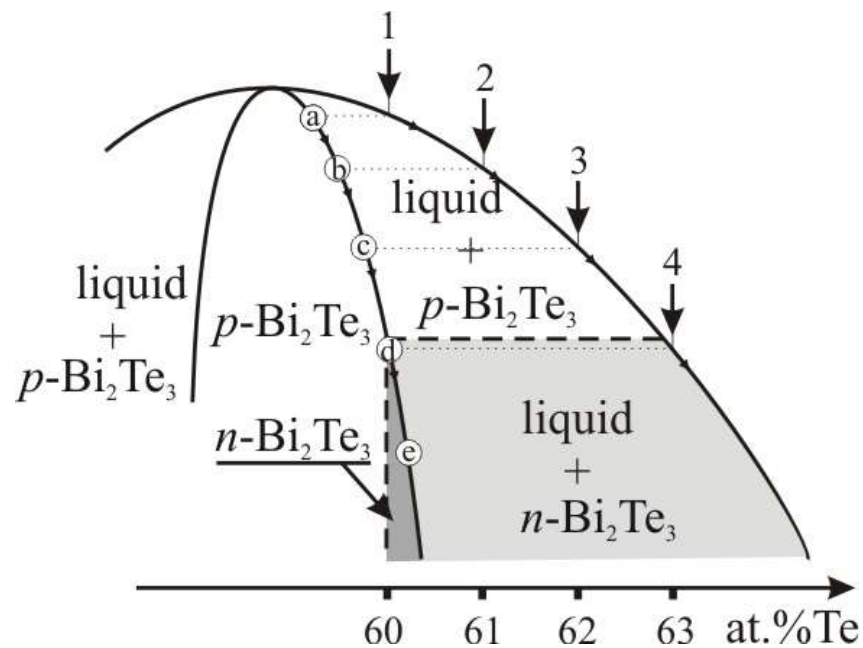
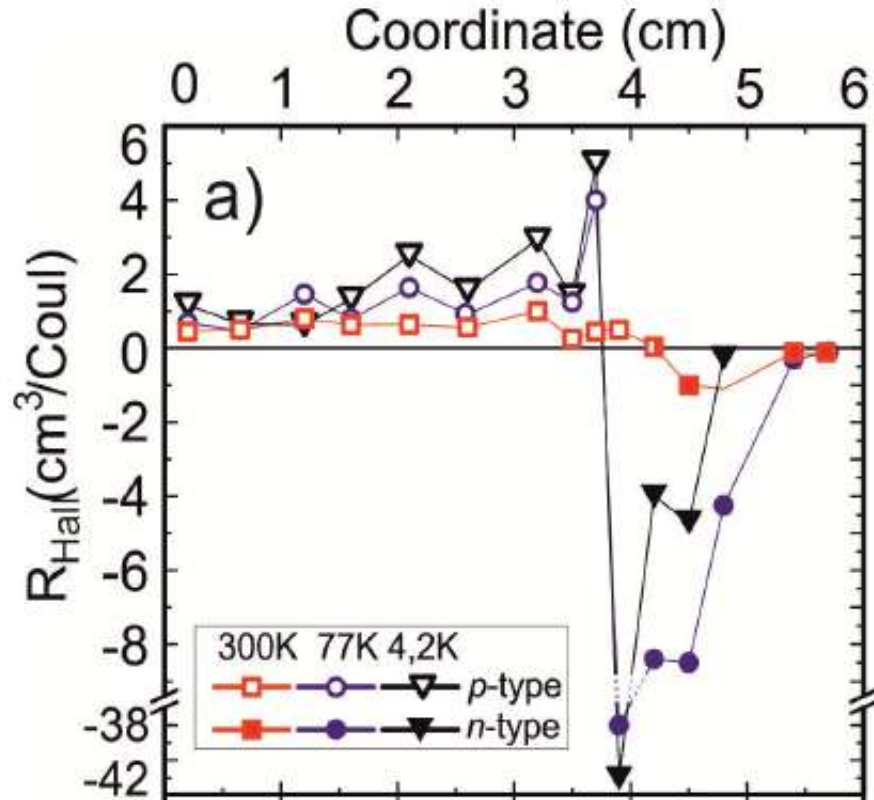


FIG. 3. Phase diagram for Bi-Te in the region about  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . The composition of the solid was inferred from Hall effect measurements.



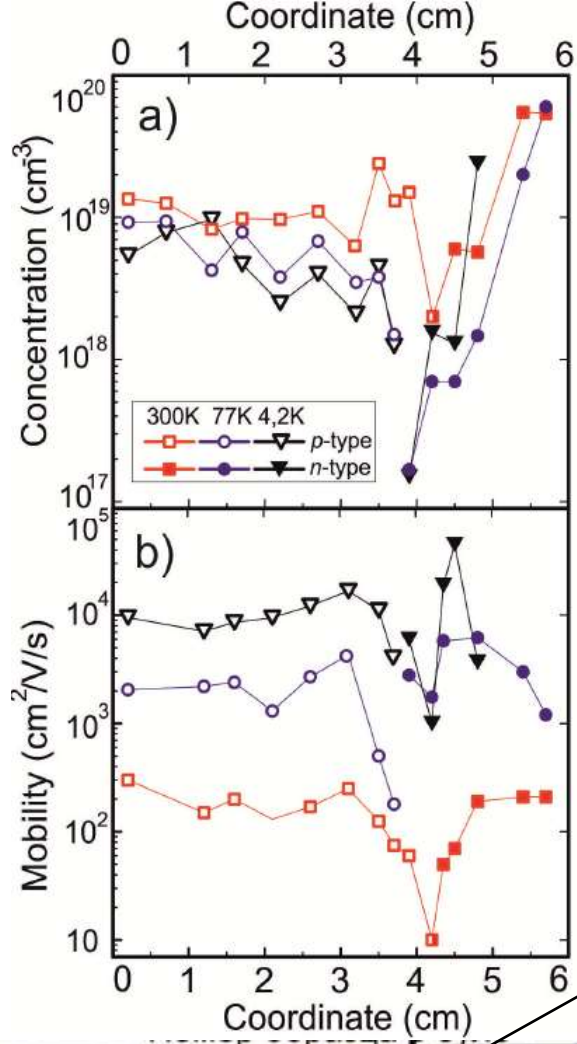


62% Te



61% Te

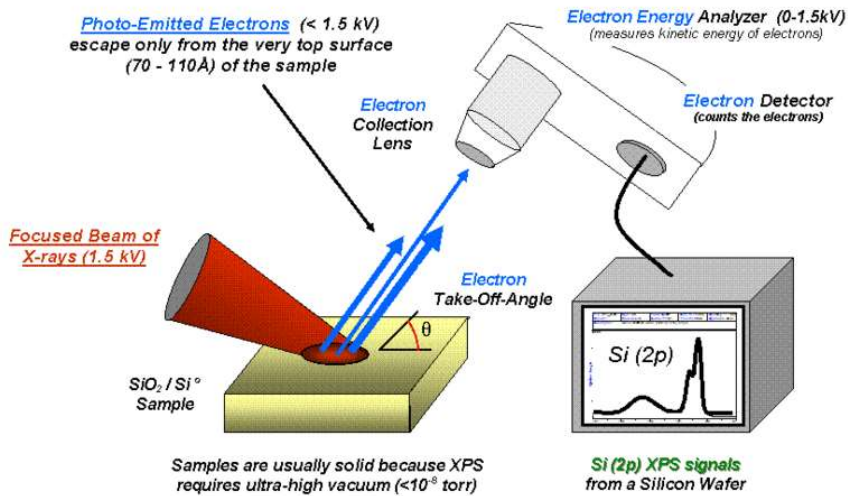




62% Te

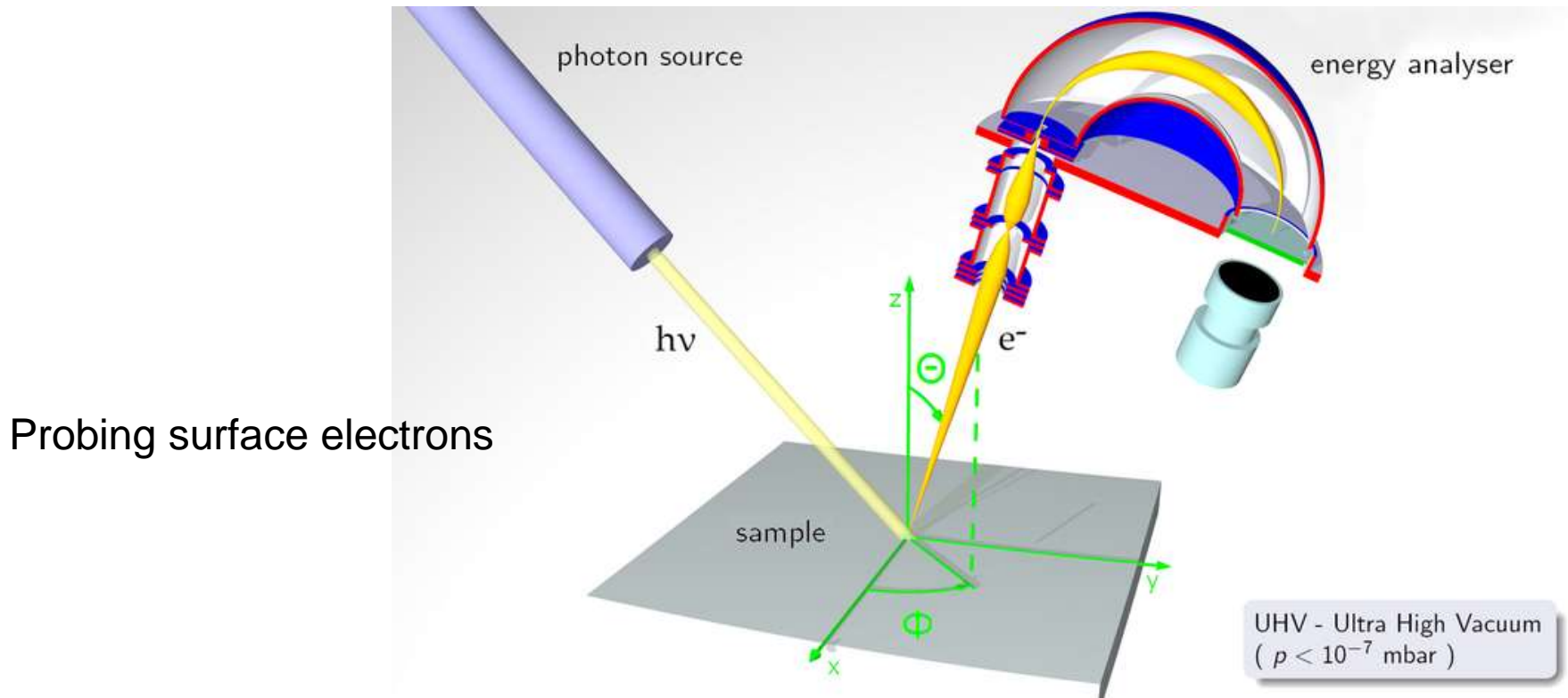


!



← XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

## ARPES (angle resolved photoelectron spectroscopy)



nature.com > journal home > archive > issue > letter > full text > figure 2

## Figure 2: ARPES spectra of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films at room temperature.

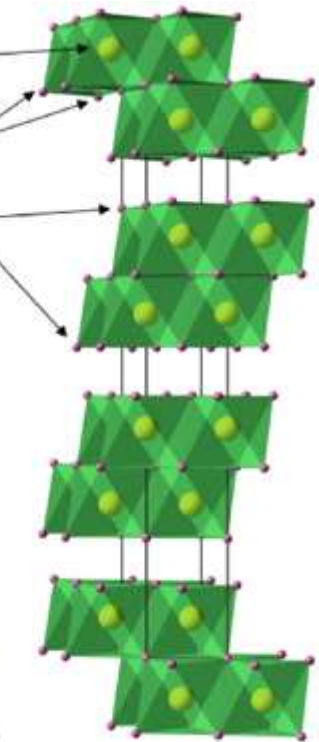
From

Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> to the two-dimensional limit

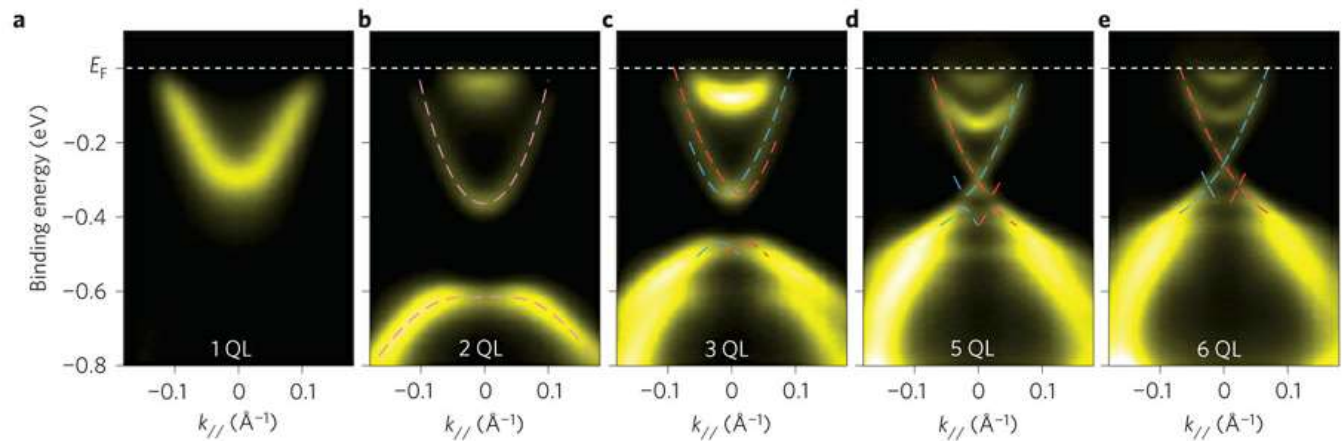
Yi Zhang, Ke He, Cui-Zu Chang, Can-Li Song, Li-Li Wang, Xi Chen, Jin-Feng Jia, Zhong Fang, Xi Dai, Wen-Yu Shan, Shun-Qing Shen, Qian Niu, Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang, Xu-Cun Ma & Qi-Kun Xue

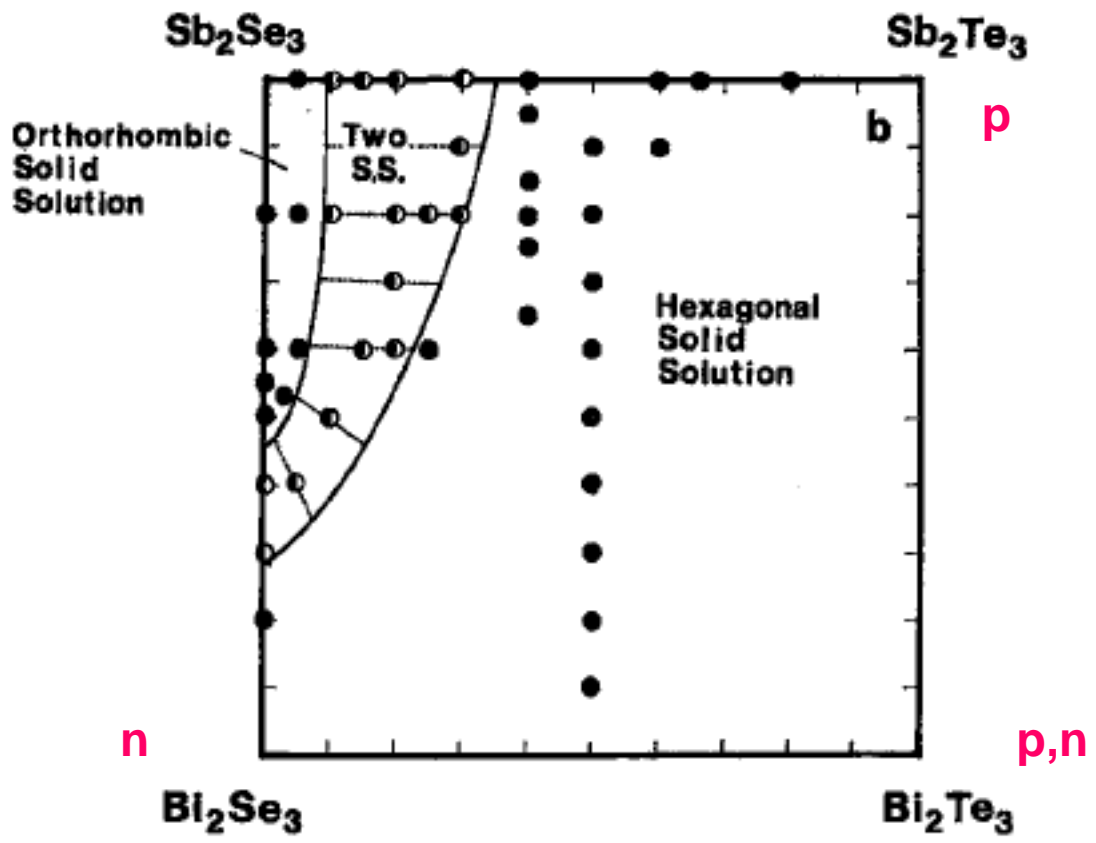
*Nature Physics* 6, 584–588 (2010) | doi:10.1038/nphys1689

Figure 2: ARPES spectra of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films at room temperature.



Crystal structure of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. The unit cell is outlined. Lone pair orbitals are shown in green.





Perspectives:

p-type:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

n-type:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  solid solutions

# Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> solid solutions

## SOLID STATE DEMIXING IN Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> AND Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> PHASE DIAGRAMS

H. Ghomari Bouanani, D. Eddike, B. Liautard and G. Brun

Materials Research Bulletin, Vol. 31, No. 2, pp. 177-187, 1996

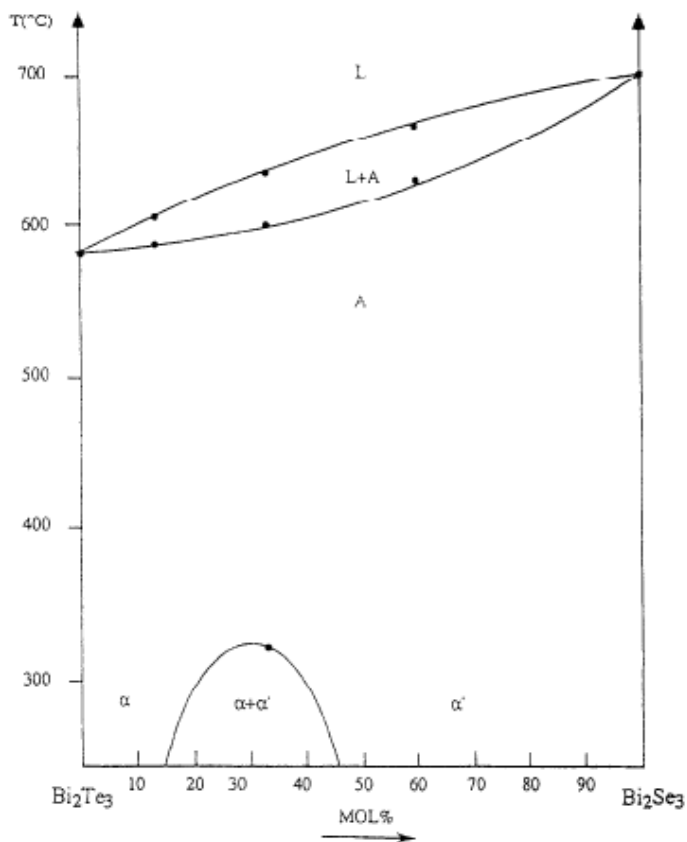
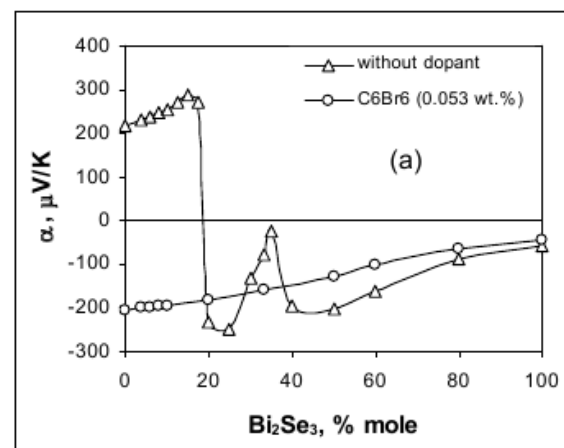


FIG. 4.  
Phase diagram of the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system.

J. Crystal Growth, 262 (2004), pp. 442-448

## Chemical Reactions on the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Section in the Process of Crystal Growth

O.B.Sokolov<sup>a,\*</sup>, S.Ya.Skipidarov<sup>a</sup>, N.I.Duvankov<sup>a</sup>, G.G.Shabunina<sup>b</sup>





Adv. Mater. 2013, 25, 889–893

## Phase Separation and Bulk p-n Transition in Single Crystals of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Topological Insulator

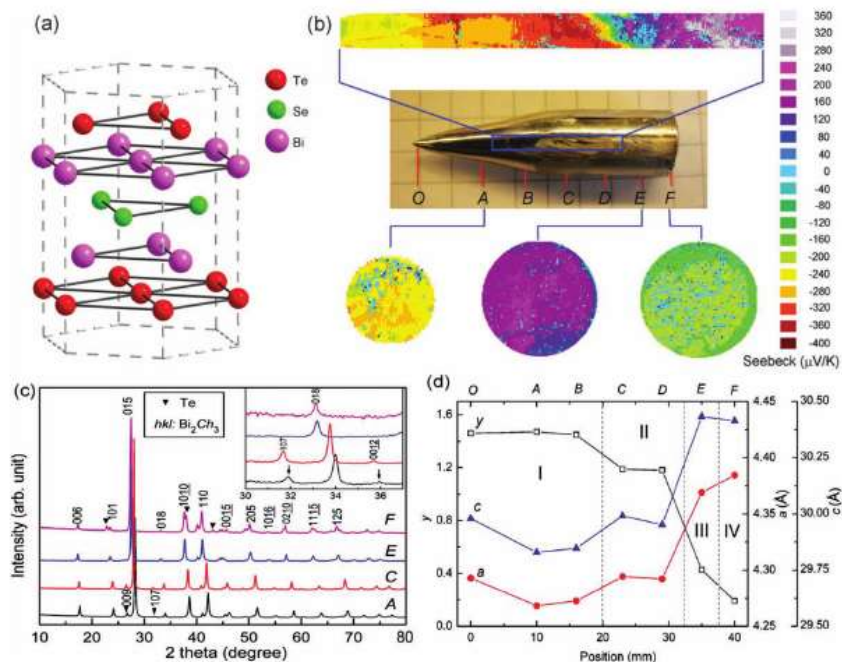
Jian-Li Mi, Martin Bremholm, Marco Bianchi, Kasper Borup, Simon Johnsen, Martin Søndergaard, Dandan Guan, Richard C. Hatch, Philip Hofmann, and Bo B. Iversen\*

ADVANCED  
MATERIALS

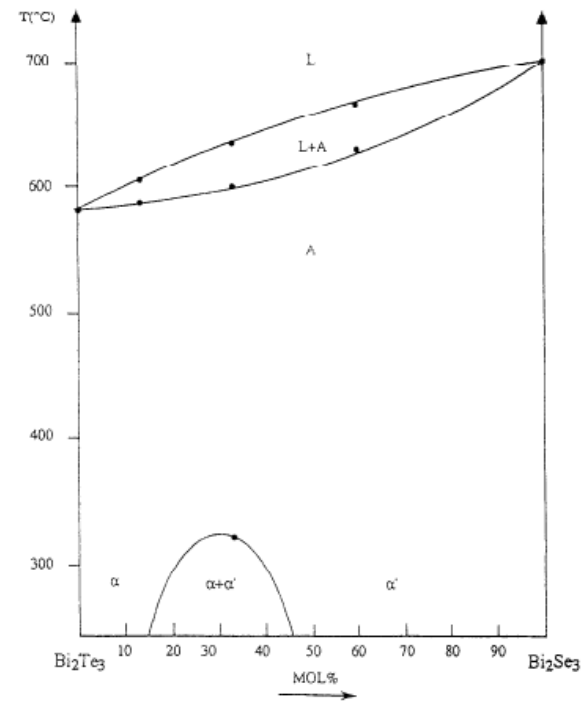
www.advmat.de

Materials  
Views

www.MaterialsViews.com



**Figure 1.** a) Schematic structure of ordered  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . b) Potential Seebeck microprobe measurements of the cross sections A, E and F, and of the longitudinal section of the crystal rod. c) Experimental PXRD patterns of the samples A, C, E, and F obtained from different parts of the crystal rod. The inset shows the details of the (107) and (0012) peaks. d) Position dependences of the Se content  $y$  in the formula  $\text{Bi}_2\text{Te}_y\text{Se}_y$ , as well as the cell parameters  $a$  and  $c$ .



**FIG. 4.** Phase diagram of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  system.

# Topological Surface States with Persistent High Spin Polarization across the Dirac Point in $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$

Abstract

References

Citing Articles (1)

Supplemental Material

Download: PDF (1,014 kB) Buy this article Export: BibTeX or EndNote (RIS)

K. Miyamoto<sup>1,\*</sup>, A. Kimura<sup>2</sup>, T. Okuda<sup>1</sup>, H. Miyahara<sup>2</sup>, K. Kuroda<sup>2</sup>, H. Namatame<sup>1</sup>, M. Taniguchi<sup>1,2</sup>, S. V. Eremeev<sup>3,4</sup>, T. V. Menshchikova<sup>4</sup>, E. V. Chulkov<sup>5,6</sup>, K. A. Kokh<sup>7</sup>, and O. E. Tereshchenko<sup>8,9</sup>

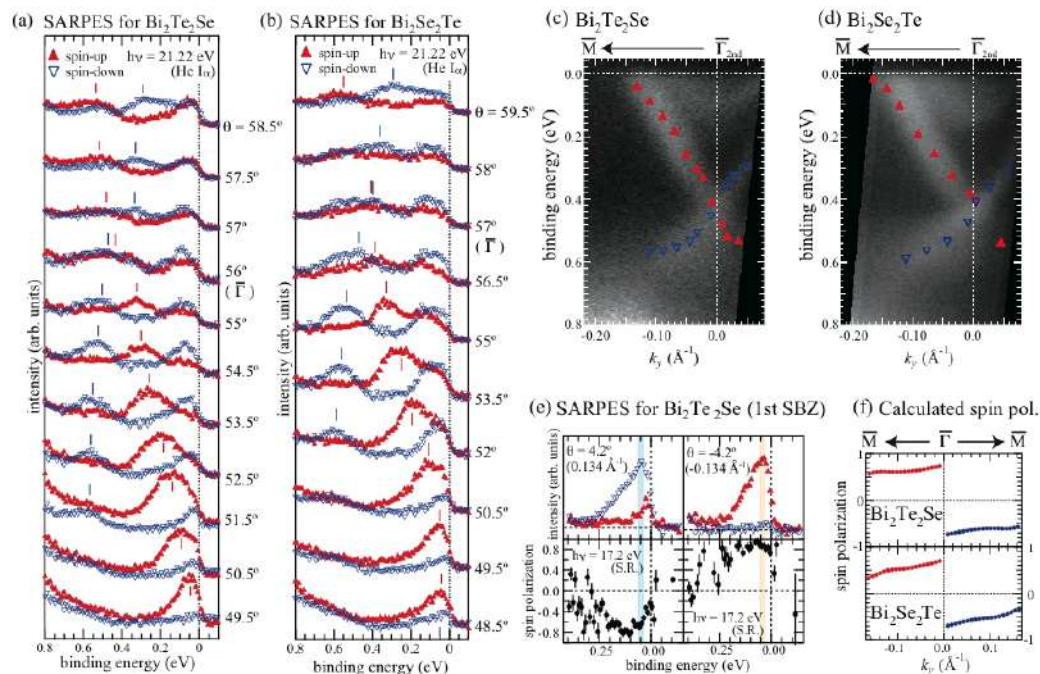
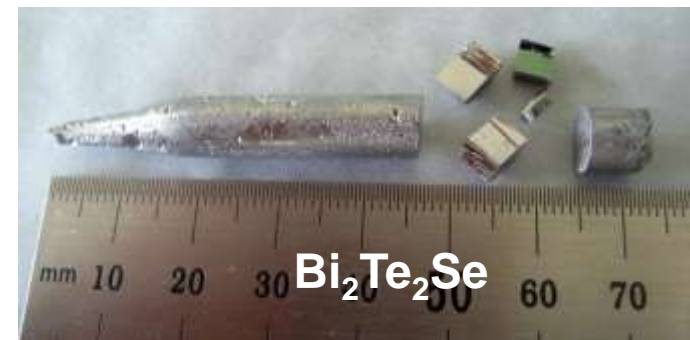


FIG. 3: (a), (b) Spin-resolved energy distribution curves (EDCs) of  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$  along  $\Gamma\text{M}$  line obtained with unpolarized He- $I_{\alpha}$  radiation. Spin-up and spin-down intensities are denoted with triangles pointing up (red) and down (blue). (c), (d) E-k mapping ARPES measurements with He lamp. The spin characters derived from spin-resolved spectra in Figs. 3 (a) and 3 (b) are superimposed by triangle pointing up and down. Here,  $k_y$  is measured from  $\Gamma_{2nd}$  point. (e) Spin-resolved energy distribution curves and spin polarizations of  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  at  $\theta = \pm 4.2^\circ$  taken with  $p$ -polarized synchrotron radiation ( $h\nu = 17.2$  eV). (f) Theoretical spin polarization values as a function of wavenumber obtained by the first principles calculation for  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ .

# Physical-Chemical Characterization of the Processes Occurring in Extrusion and Their Effect on Phase Diagram and Thermoelectric Properties of the Materials in $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ and $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Systems

O.B.Sokolov<sup>a</sup>, S.Ya.Skipidarov<sup>a</sup>, N.I.Duvankov<sup>a</sup>, G.G.Shabunina<sup>b</sup>

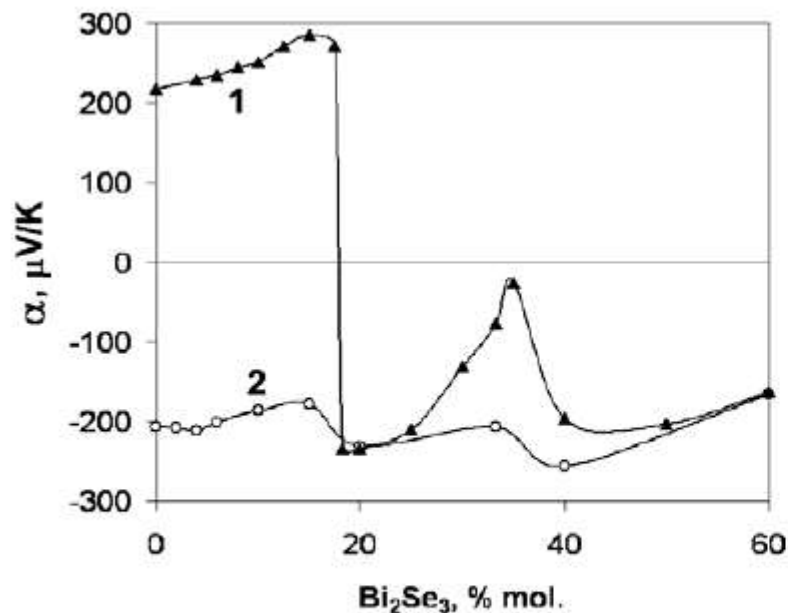


Fig.4. Seebeck coefficient dependence on the composition in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  section of extruded (2) and zone-melted [3] (1) samples.

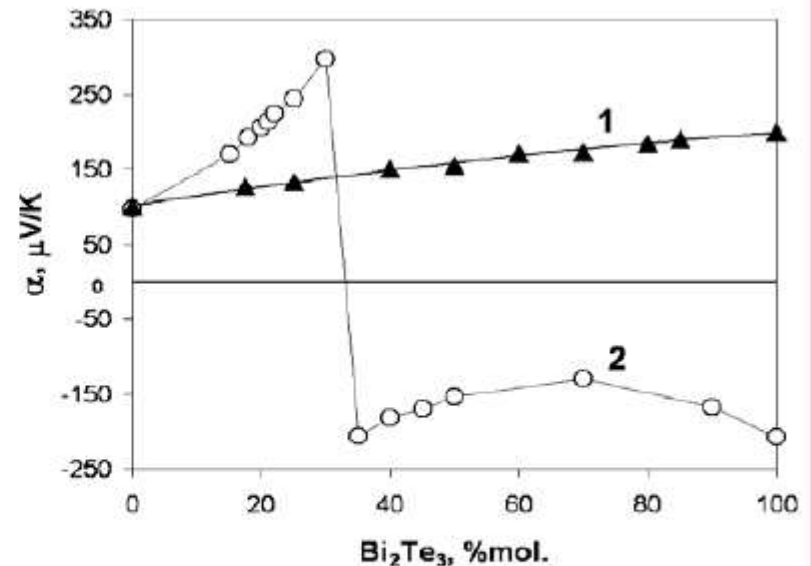


Fig.6. Dependence of Seebeck coefficient on the composition in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  section for extruded (2) and zone-melted [7] (1) samples



Научный семинар  
«Экспериментальная минералогия,  
рост и свойства кристаллов»



**Новая группа тройных молибдатов с  
титаном: синтез, структура, свойства**

Доржиева С.Г.<sup>1</sup>, Базарова Ж.Г.<sup>1</sup>, Непомнящих А.И.<sup>2</sup>,  
Базаров Б.Г.<sup>1</sup>, Шендрик Р.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Байкальский институт природопользования СО РАН,*

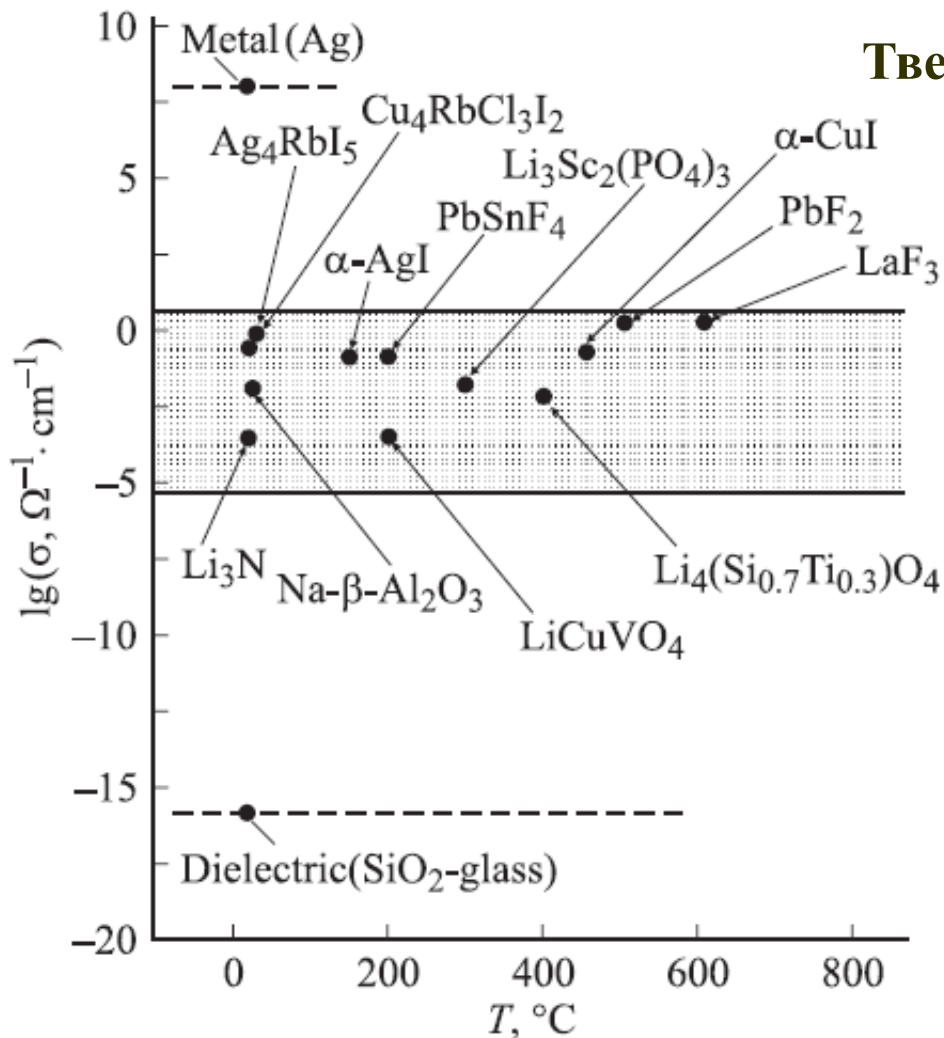
<sup>2</sup>*Институт геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова*

*E-mail: [sdorz@binm.bsnet.ru](mailto:sdorz@binm.bsnet.ru)*

г. Иркутск - пос. Харанцы (о.Ольхон)

1-6 июля 2013 г.

## Твердые электролиты



### Сравнение значений $\lg \delta = f(10^3/T)$ некоторых суперионных проводников.

*А.К. Иванов-Шуц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПб ун-та, СПб (2000). Т. 1. 616 с.*

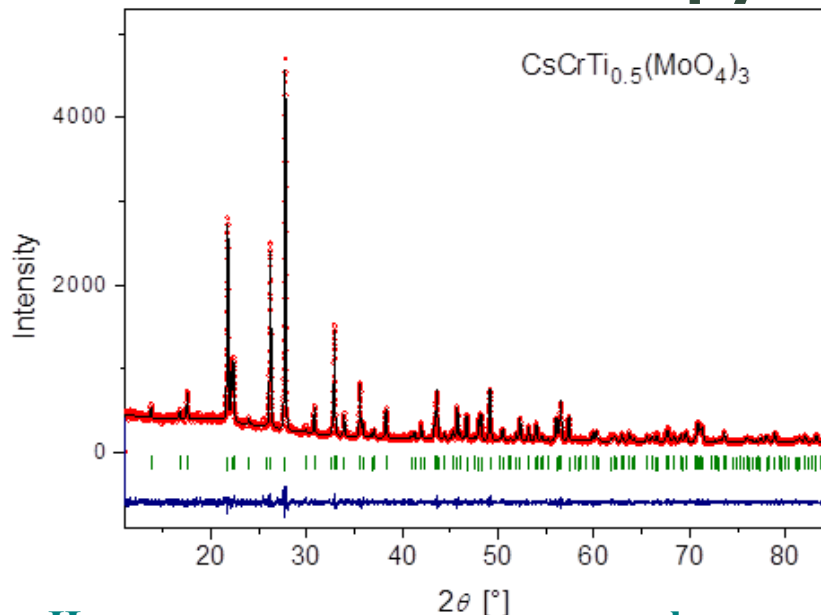
Твердые электролиты с ионной проводимостью выше, чем  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (независимо от значения электронной проводимости), принято относить к **суперионным проводникам**.

Суперионный проводник — кристалл  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  с рекордным значением суперионной проводимости  $\sigma \sim 3.5 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;

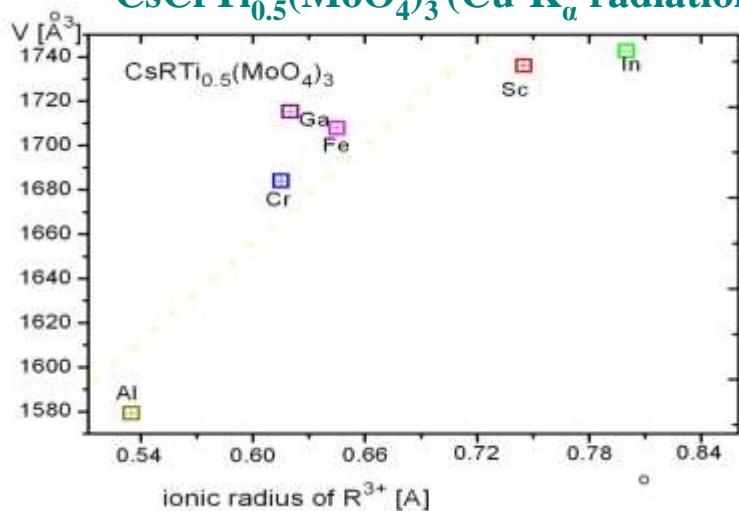
Суперионный проводник NASICON (NAtrium Super Ionic CONductor  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$   $\sigma \sim 10^{-3} \rightarrow 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Хонг. Кафалас и Гуденаф)

# Уточнение структуры методом Ритвельда

2



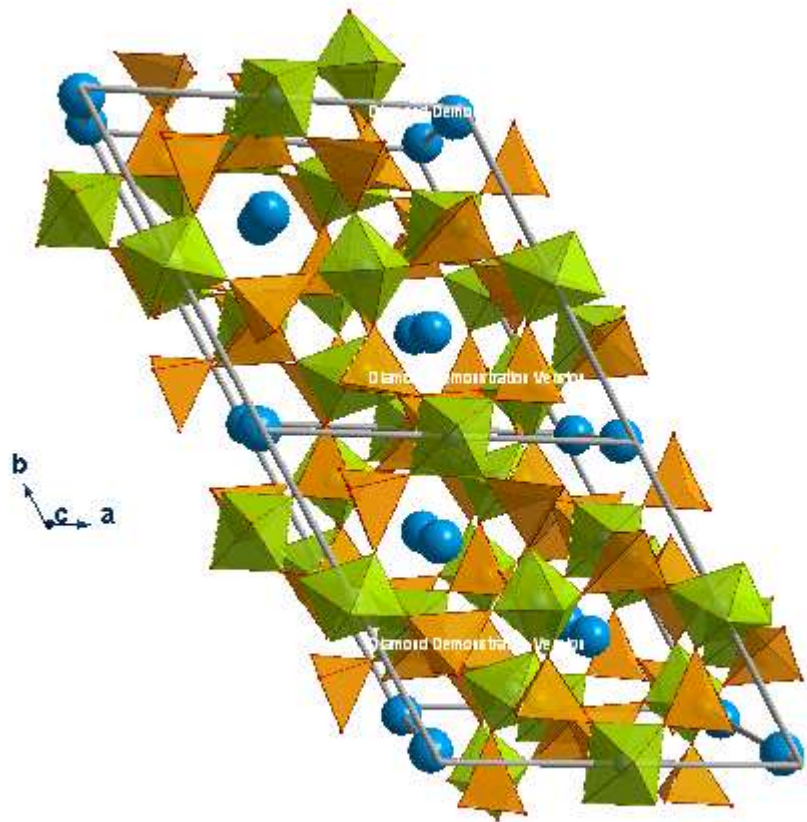
Измеренные и вычисленные дифрактограммы  $\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (Cu- $K_\alpha$  radiation)



Зависимость объема элементарной ячейки от ионного радиуса катиона  $R^{3+}$  по Шеннону-Прюиту

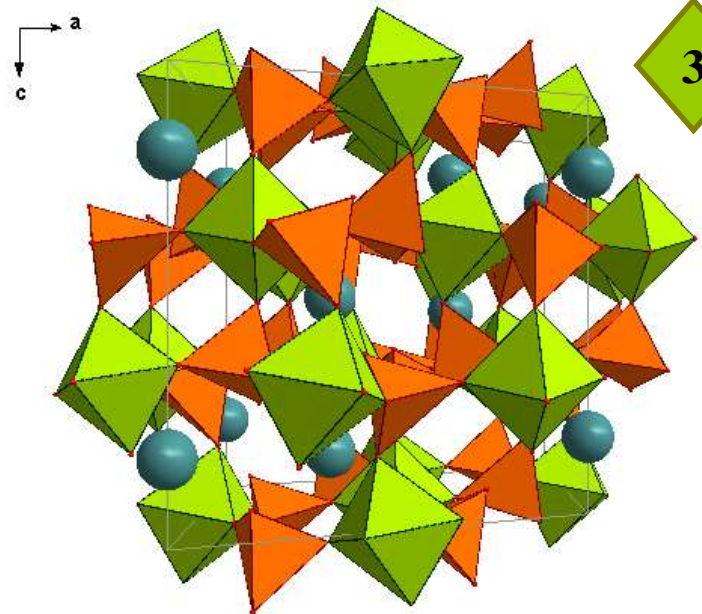
## Кристаллографические характеристики $\text{MeRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ( $Me = \text{Cs, Rb}; R = \text{Fe, Cr, In, Sc, Al, Ga}$ )

Химическая формула	Параметры эл. ячейки, Å $\alpha = \beta = 90,$ $\gamma = 120$	Объем, Å <sup>3</sup>
$\text{CsInTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	$a=12.980(1)$ $c=11.941(1)$	1742.6(1)
$\text{CsScTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	$a=12.903(1)$ $c=12.040(1)$	1736.0(1)
$\text{CsGaTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	$a=12.845(1)$ $c=12.002(1)$	1715.3(1)
$\text{CsFeTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	$a=12.8214(1)$ $c=11.996(1)$	1707.8(1)
$\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	$a=12.774(1)$ $c=11.916(1)$	1684.0(1)
$\text{CsAlTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	$a=12.485(1)$ $c=11.698(1)$	1579.3(1)
$\text{RbFeTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	$a = 12.8115(1)$ $c=11.9954(1)$	1705.08( 2)
$\text{RbCrTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	$a=12.7255(1),$ $c=11.9396(1)$	1674.46( 2)
$\text{RbAlTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	$a=12.5501(1)$ $c=11.7630(1)$	1604.52(1)

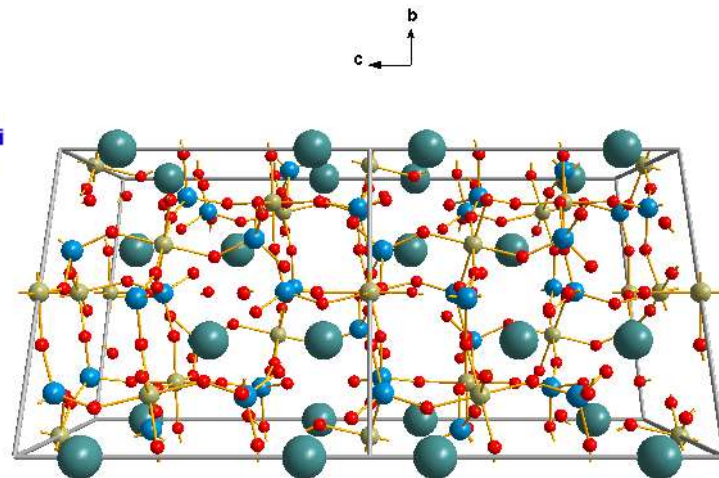


(a)

(b)



(c)



Кристаллическая структура  $MeRTi_{0.5}(MoO_4)_3$  вдоль оси  $c$ ,  $b$ ,  $a$  ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ).  
 Атомы  $Me$  (синие сферы) окружены  $(R,Ti)O_6$  – октаэдрами (зеленый) и  $MoO_4$  – тетраэдрами (оранжевый)

## Координаты базисных атомов и основные межатомные расстояния CsCrTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

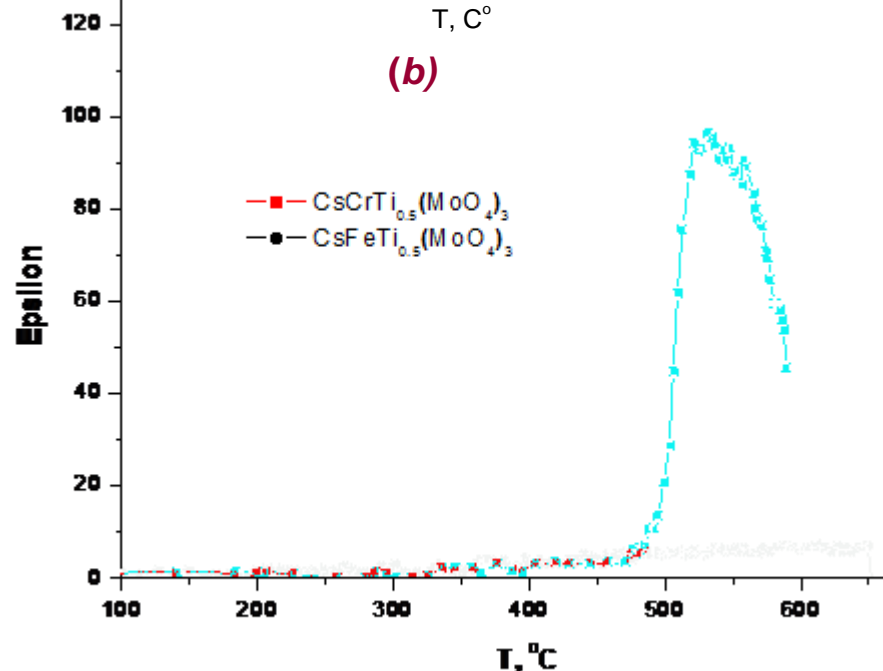
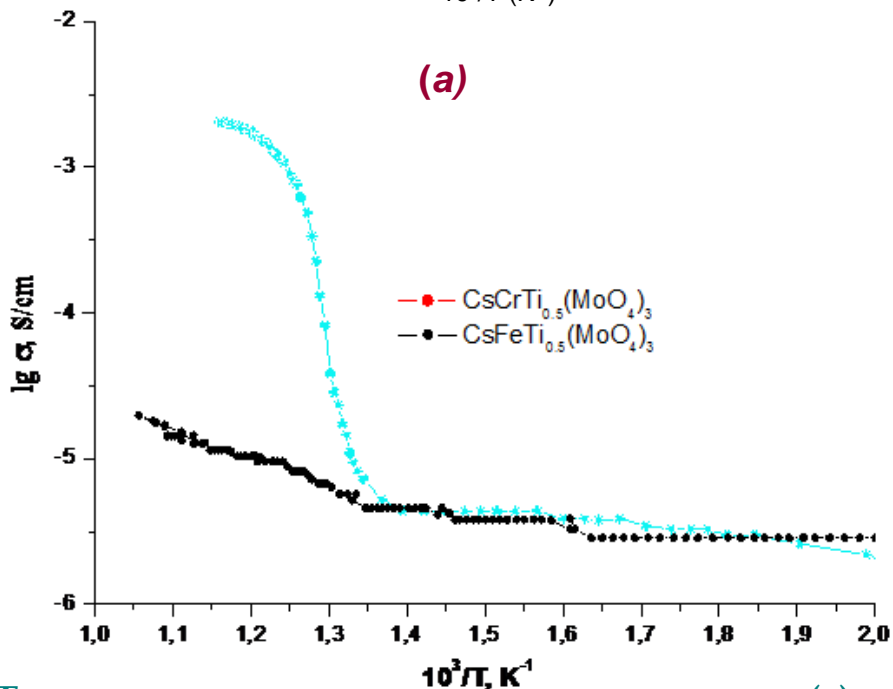
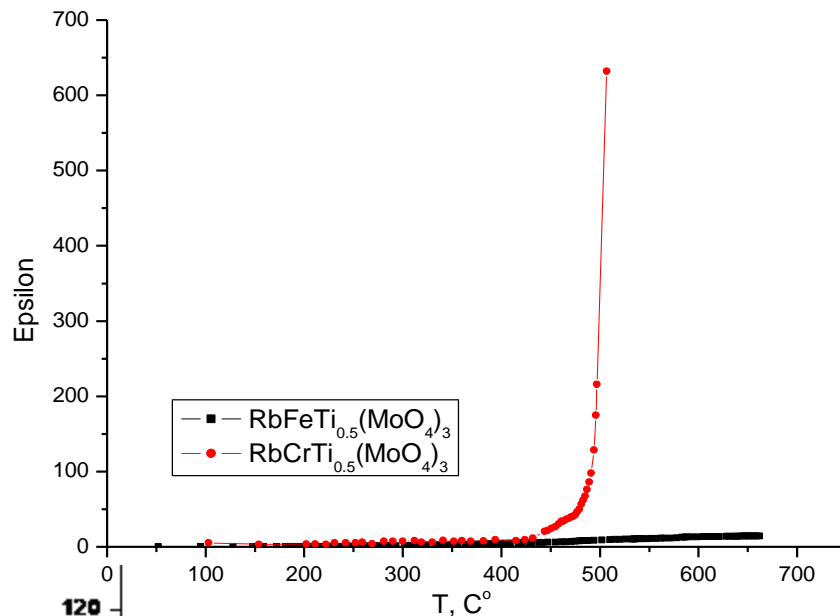
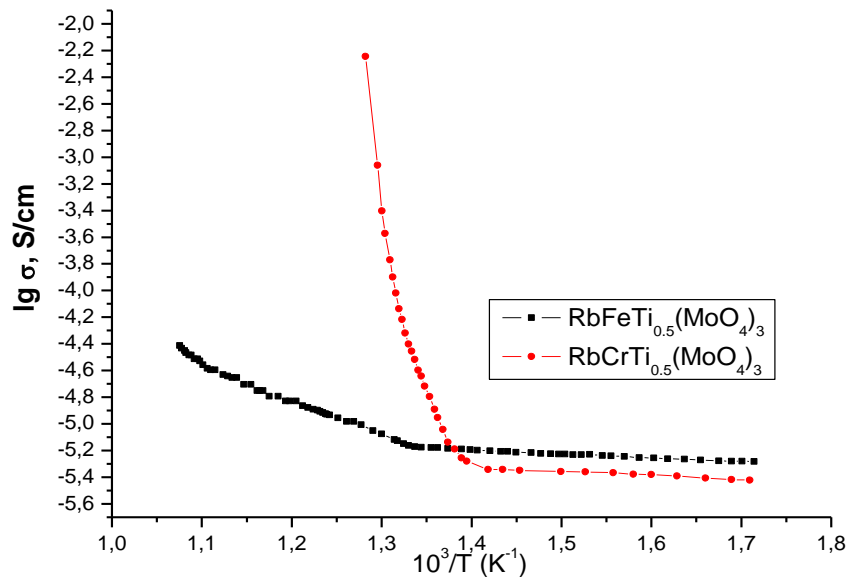
Atom	x	y	z	B <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>	Occu pancy
Cs	1/3	2/3	0.4846(2)	1.34(9)	1
Cr	1/6	5/6	1/3	0.02(13)	0.67
Ti	1/6	5/6	1/3	0.02(13)	0.33
Mo	0.0254(2)	0.5078(5)	0.2919(2)	0.28(6)	1
O(1)	-0.0441(6)	0.4912(12)	0.1569(5)	0.58(23)	1
O(2)	0.0942(7)	0.6568(10)	0.3208(8)	0.58(23)	1
O(3)	0.1429(7)	0.4696(9)	0.3016(8)	0.58(23)	1
O(4)	-0.0838(7)	0.5020(7)	0.3894(5)	0.58(23)	1

Коэффициенты заселенности  
позиции:  
M(1) = 2/3 Cr + 1/3 Ti  
Тригональная сингония,  
пр.гр. R3(-), Z=6

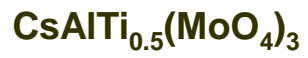
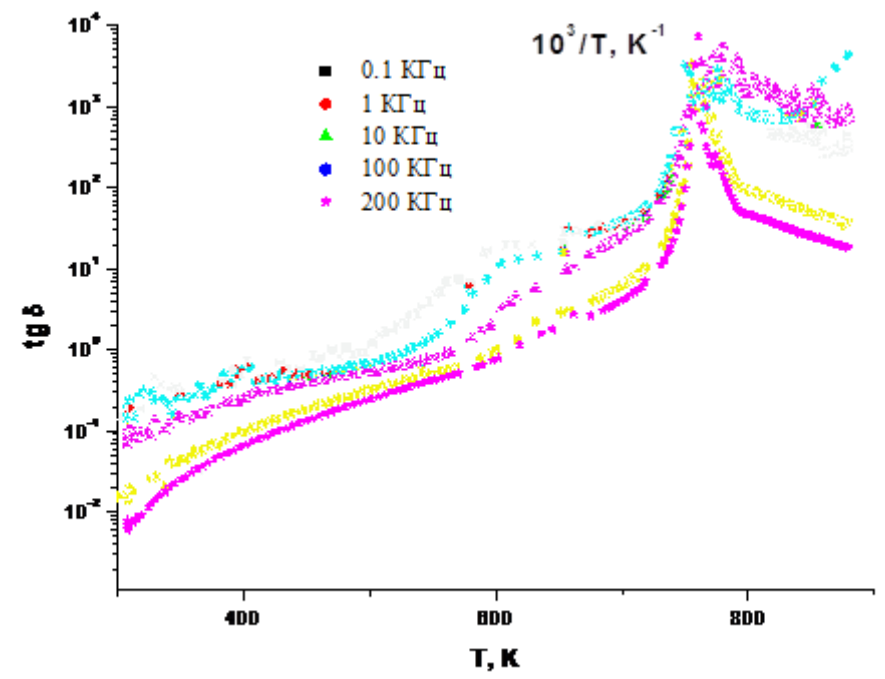
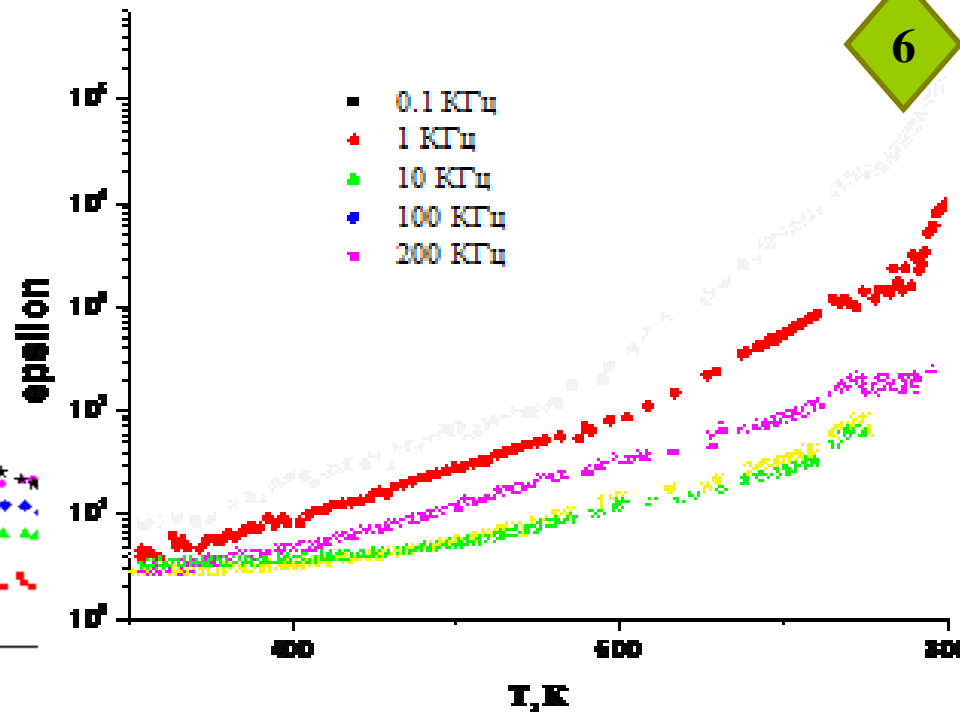
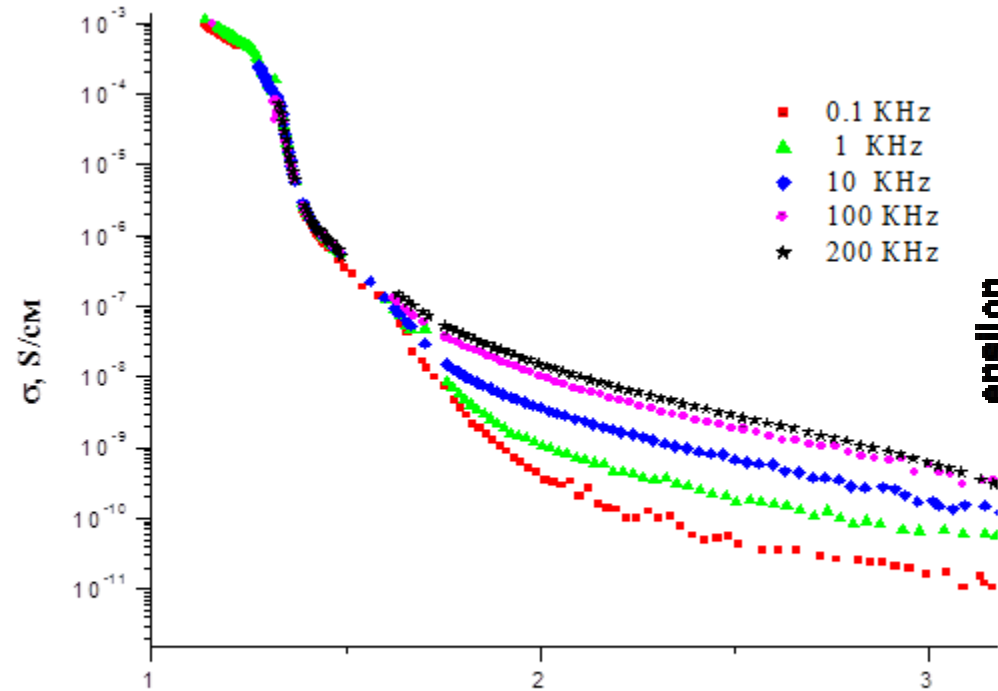
Interatomic distances		
(Cr,Ti)-O, Å	Mo-O, Å	Cs-O, Å
1.954	1.694	3.209
1.956	1.799	3.220
1.958	1.810	3.319
1.978	1.808	3.593
1.979		3.594
Bragg R-factor 2.66%		
R <sub>f</sub> -factor 2.39%		



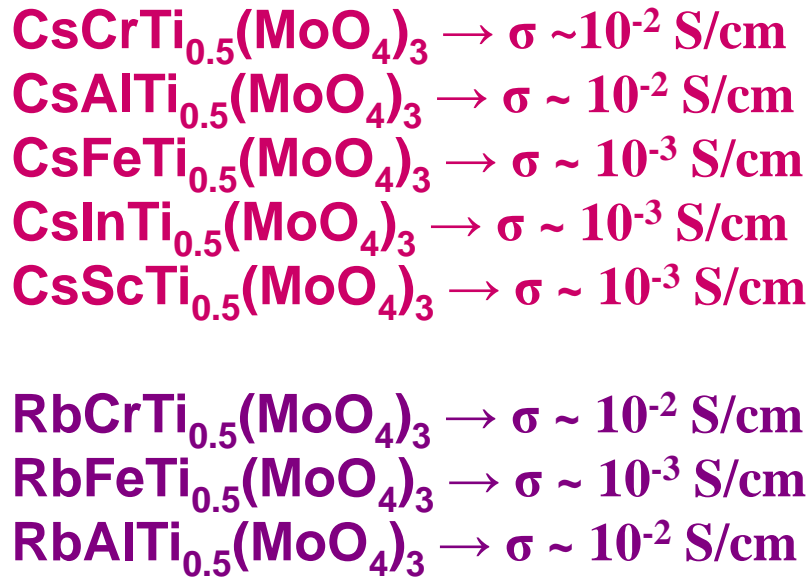
# Электрофизические свойства



Температурные зависимости проводимости (a) и диэлектрической проницаемости (b)  $MeRTi_{0.5}(MoO_4)_3$



$\sigma = 2.08 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm} \rightarrow \sigma = 8.8 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$   
 фазовый переход при 483 °C (756 K)

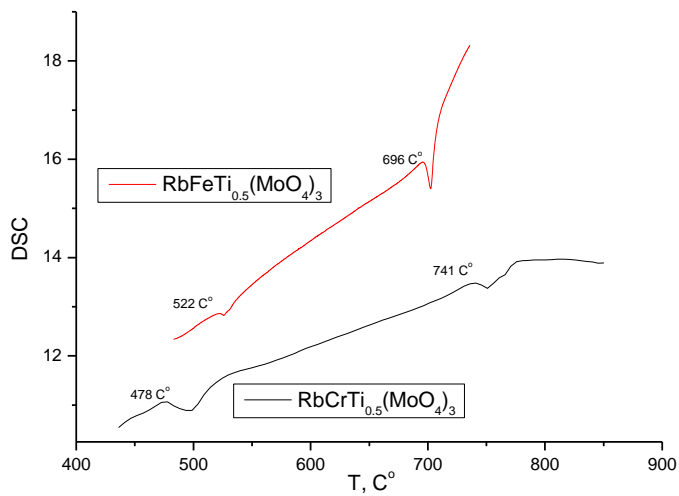


**Фазовый переход при 470 -550 °С**

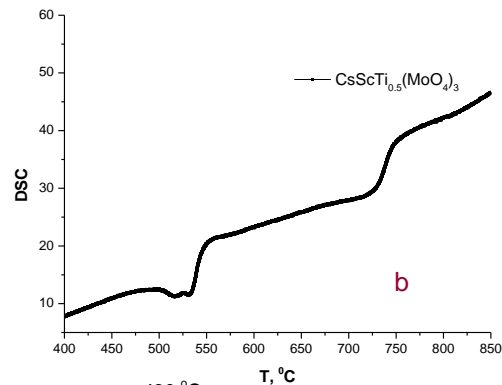
$\sigma$  (Т) и  $\varepsilon$  (Т) характеризуются наличием скачков при температуре выше 470 °С

$$\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ S/cm}$$

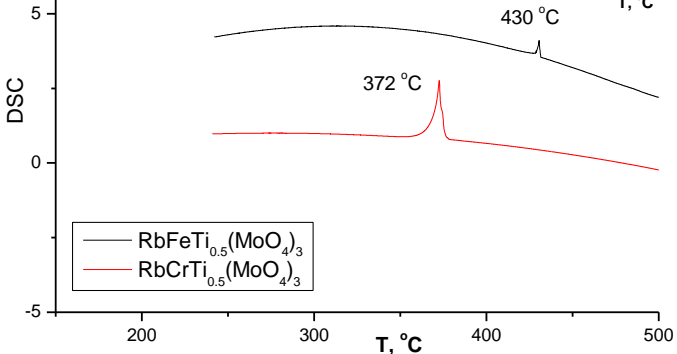
**Суперионный проводник -  $\sigma \sim 10^{-1} - 10^{-2} \text{ S/cm}$**



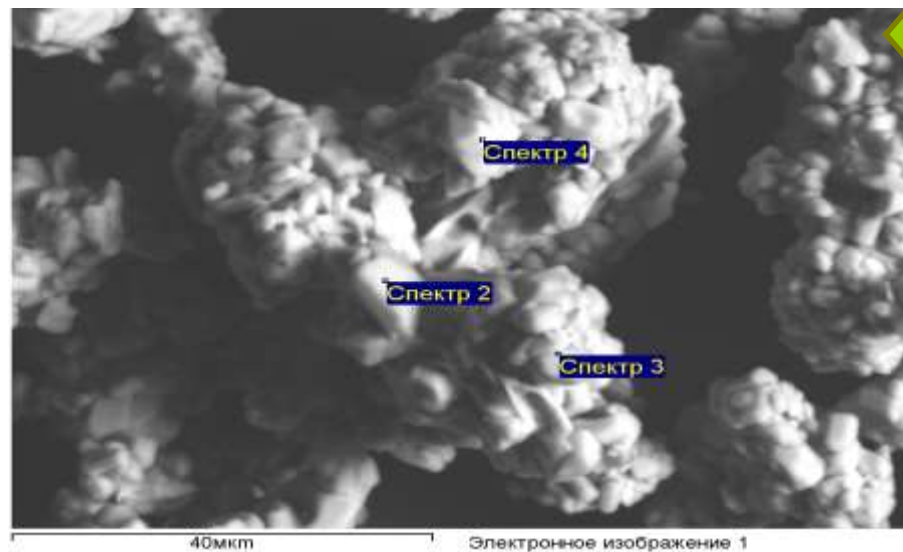
a



b



c



Электронная микрофотография тройного молибдата  $\text{CsFeTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

Элементный состав тройного молибдата  $\text{CsFeTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

Спектр	O	Ti	Fe	Mo	Cs	ИТОГ
Суммарный спектр	32.29	2.91	7.18	38.47	18.56	100.00
Спектр 2	36.79	2.77	6.21	38.06	16.17	100.00
Спектр 3	33.28	3.06	7.49	37.99	18.19	100.00
Спектр 4	35.25	2.84	6.79	38.34	16.78	100.00
Среднее	34.55	2.89	6.92	38.21	17.42	100.00
Станд. отклонение	1.82	0.12	0.55	0.23	1.14	
Максимальная	36.79	3.06	7.49	38.47	18.56	
Минимальная	32.89	2.77	6.21	37.99	16.17	

Термограммы нагрева (a, b) и охлаждения (c)

# Научные результаты

1. Впервые получены 9 новых тройных молибдатов состава  $MeRTi_{0.5}(MoO_4)_3$  ( $Me = Cs, Rb; R = Fe, Cr, In, Al, Sc, Ga$ ), образующие изоструктурный ряд соединений.
2. Методом Ритвельда с помощью программы FullProf с использованием пакета программ WinPLOTR по монокристалльным данным изоструктурного соединения  $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$ , вычислены и уточнены кристаллографические характеристики (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, основные межатомные расстояния и валентные углы) синтезированных тройных молибдатов  $MeRTi_{0.5}(MoO_4)_3$ . С помощью программы Diamond визуализированы их кристаллические структуры, представляющие собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из  $MoO_4$  – тетраэдров и  $(R,Ti)O_6$  – октаэдров соединяющихся через общие кислородные вершины, и  $MeO_{12}$ – полиэдров. В образующихся больших полостях каркаса структуры размещаются катионы Me.
3. Определены температурные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости, характеризующиеся наличием скачков при температуре выше  $450^\circ C$ . В частности, для соединения  $RbCrTi_{0.5}(MoO_4)_3$  проводимость увеличивается на три порядка и при  $507^\circ C$  проводимость равна  $0.57 \cdot 10^{-2}$  См/см, что соответствует значениям проводимости суперионных проводников. Результаты исследований  $CsCrTi_{0.5}(MoO_4)_3$  показывают, что зависимость  $\epsilon(T)$  испытывает скачок диэлектрической проницаемости при  $530^\circ C$ , проводимость  $\sigma$  увеличивается на 2 порядка от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$ . Методом ДСК определены фазовые переходы и температуры плавления. Методом электронной микроскопии подтверждён элементный состав выделенных фаз на примере  $CsFeTi_{0.5}(MoO_4)_3$ . Определен размер частиц поликристаллических образцов тройных молибдатов, который составляет  $\approx 2$  мкм.

**Спасибо за внимание!**

автоматизированный дериватограф Q1500 системы Паулик-Эрдеи на воздухе. Образцы нагревали со скоростью 15°/мин.

Порошок  $\text{CsScTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  нагрели до температуры 1106 °С, при этом наблюдалось уменьшение массы на 2.241% и выделение теплоты. Температуры 545 °С и 705 °С, соответствуют температурам фазового перехода.

коэффициент диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и удельного сопротивления  $\rho$  для  $\text{CsAlTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

RLC-измеритель МТ-4090 при амплитуде измерительного напряжения 1 В в области температур  $T = 300 - 880 \text{ K}$

$$\epsilon(T) = d \cdot C(T) / (\epsilon_0 \cdot S)$$

$$\rho(T) = S / (2\pi \cdot f \cdot \text{tg}\delta(T) \cdot C(T) \cdot d)$$

где  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$  – электрическая постоянная,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $S$  – площадь электрода,  $d$  – толщина образца (расстояние между электродами). При измерении электрических параметров в качестве электродов использовался слой Ag, изготовленный с помощью серебряной пасты.

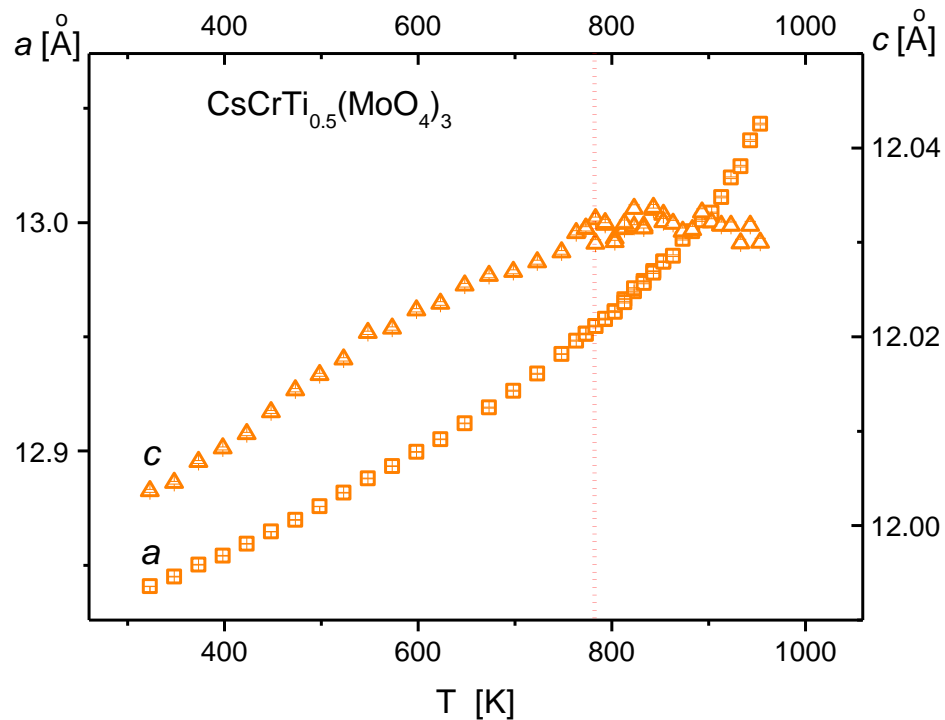
## Импедансные измерения

Зависимости емкости  $C$  и  $\text{tg}\delta$  от частоты  $f$  исследовали с помощью измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот  $f = 25 - 10^6 \text{ Гц}$  при напряжении переменного напряжения 2В. Использовали специальную измерительную ячейку, в которой осуществляли нагрев и охлаждение образцов со скоростью 5-10 К/мин. Значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\square}$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  и удельного электрического сопротивления  $\rho$  образцов определяли из результатов измерений их  $C$  и  $\text{tg}\delta$  с использованием формулы плоского конденсатора

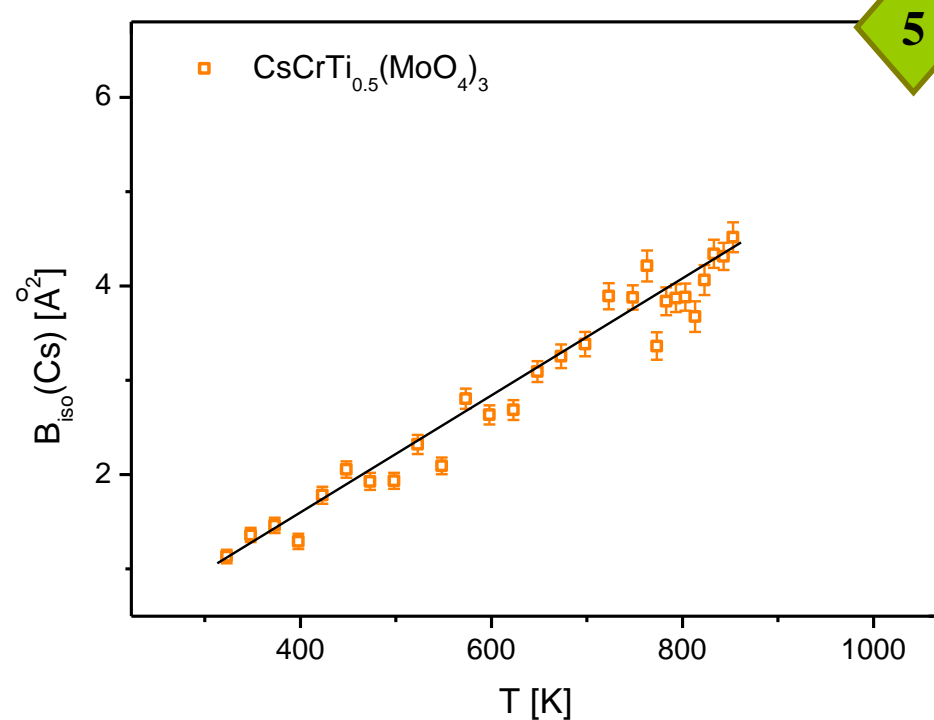
$C = \epsilon \epsilon_0 S/d$ , где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $S$  – площадь электродов,  $d$  – расстояние между электродами, а также формул

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 \text{tg}\delta$$

$$\rho = S / (d 2\pi f C \cdot \text{tg}\delta)$$



(a)



(b)

## Температурные зависимости параметров элементарной ячейки (a) и изотропных тепловых параметров (b) $\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

Коэффициенты термического расширения параметров и объема элементарной ячейки

Состав	Температура, К	Коэффициент термического расширения $\alpha$ , 1/К		
		$\alpha(a) \cdot 10^5$	$\alpha(c) \cdot 10^6$	$\alpha(V) \cdot 10^5$
$\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	300-750	1.85	4.86	4.21
	750-950	3.47	0.50	7.02



## ДИЭЛЕКТРИКИ

(англ. dielectric, от греч. dia - через, сквозь и англ. electric - электрический), в-ва, обладающие **электрич. сопротивлением в пределах  $10^{10}$  Ч  $10^{20}$  Ом. м в постоянном электрич. поле при нормальной т-ре.** Согласно зонной теории, твердые Д. при 0 К имеют целиком заполненную и совершенно пустую следующую (выше по энергии) разрешенные зоны, а ширина запрещенной зоны, в отличие от полупроводников, достаточно широка ( $DE_3 / 3$  эВ) (см. Твердое тело). Если Д. поместить между пластинами заряженного конденсатора, емкость конденсатора  $C_{по}$  сравнению с его емкостью в вакууме  $C_0$  увеличится в  $\epsilon$  раз. Безразмерная величина  $\epsilon$  наз. диэлектрич. проницаемостью, она всегда больше 1 и зависит от хим. состава и строения Д. Увеличение емкости конденсатора в  $\epsilon$  раз происходит из-за того, что электрич. поле приводит к поляризации Д., т. е. возникновению электрич. дипольного момента единицы объема в-ва, к-рый направлен вдоль поля и равен векторной сумме дипольных моментов содержащихся в этом объеме частиц (атомов, ионов, молекул).

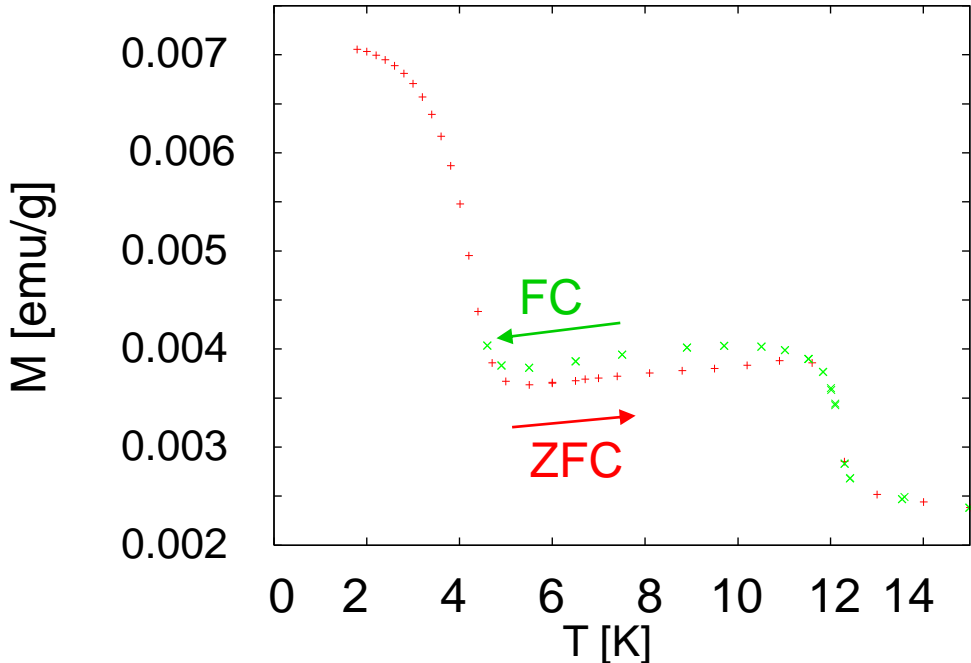
### Диэлектрические потери.

В переменном электрич. поле ориентация по полю полярных молекул отстает по фазе от вектора напряженности приложенного поля на угол  $\delta$ . В зависимости от соотношения между  $t$  и циклич. частотой поля  $\omega$  диэлектрич. проницаемость меняется от  $\epsilon$ : (при  $\omega t \gg 1$ ) до  $\epsilon_0$  (при  $\omega t \ll 1$ ). При  $\omega t \sim 1$  значение  $\epsilon$  заметно зависит от частоты и т-ры и наблюдается значит. поглощение энергии поля, к-рая превращается в тепло. Диэлектрич. проницаемость в этом случае характеризуется комплексной величиной  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  ( $i$  - мнимая единица).

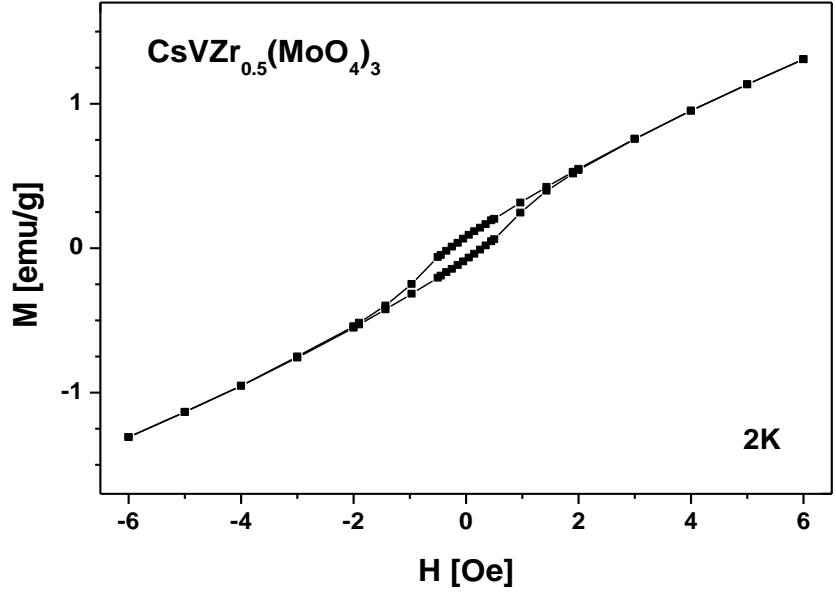
**Действительная часть  $\epsilon'$  соответствует диэлектрич. проницаемости Д., мнимая часть  $\epsilon''$  - коэф. диэлектрич. потерь. Отношение  $\epsilon''/\epsilon'$  =  $\text{tg}\delta$  наз. тангенсом угла диэлектрич. потерь;** оно численно равно отношению двух составляющих тока, проходящего через заполненный данным Д. конденсатор, - активной и реактивной, или емкостной. Измерение  $\text{tg}\delta$  в зависимости от  $\omega$  и т-ры используется для изучения вращат. движений полярных частиц в среде (метод диэлектрич. релаксации). При этом используют ф-лу Дебая:

$$\text{tg}\delta = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau}{(\epsilon_0 + \epsilon_\infty)\omega^2\tau^2}$$

Результаты тестирования магнитных свойств  $\text{CsFeZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Cs}(\text{VZr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$  указали на ферромагнетизм соединений (рис. ).



Температурная зависимость намагничивания  $\text{CsFeZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$



Область зависимости намагничивания  $\text{CsVZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

***Промышленное апробирование  
высокотемпературной технологии  
рафинирования кремния в ковше.***

И.А. Елисеев,

г. Иркутск, Институт геохимии СО РАН.

# Мотивация

На 75 % населения, проживающего в развивающихся странах, приходится только 25 % мирового потребления энергии. Свыше двух миллиардов людей в этих странах живут без электричества. Более половины территории России не имеют централизованного электроснабжения. В этих регионах проживает около 9,5 миллионов населения.

NN	Виды энергетических ресурсов	Количество *10 <sup>12</sup>
1	Уголь, нефть, газ, тыс. у.т.	11
2	Уран, тыс.у.т.	8
3	Солнечная энергия, тыс.у.т./год	131
4	Ветровая энергия, тыс.у.т./год	2
5	Гидроэнергия, тыс.у.т./год	7
6	Биомасса, тыс.у.т./год	0.1
7	Мировое энергопотребление, тыс.у.т./год	0.01

## Действующая схема получения кремния для солнечных элементов

- Карботермия  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$
- Получение трихлорсилана  $\text{Si} + 3\text{HCl} \leftrightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$
- Ректификация трихлорсилана
- Восстановление трихлорсилана водородом и высаживание поликремния на горячем стержне. При этом выход кремния составляет 10 %.
- Восстановление гранулированного поликремния в реакторах с кипящим слоем
- Выращивание слитков мультикремния

## Требования к SoG кремнию

Допустимые уровни содержания примесей для различных типов кремния

Примеси, ppm	$10^4$	$10^3$	$10^2$	10	$10^0$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
<i>Полупроводниковый кремний</i>								*	*
<i>Солнечный кремний</i>					*	*			
<i>Рафинированный металлургический кремний</i>		*	*						
<i>Металлургический кремний</i>	*	*							

Основное направление работ: создание технологии прямого получения мультикремния путем перекристаллизации рафинированного металлургического кремния, полученного из высокочистых кварцитов.

## ЗАО «Кремний»

Единственный в России производитель рафинированного кремния

- Образовано в 1998 году в результате его выделения из производственного комплекса Иркутского алюминиевого завода (ИрАЗа)
- Запущено в эксплуатацию в 1981 году
- Производит кремний из кварцита, добываемого на Черемшанском кварцитовом руднике, который входит в состав предприятия

---

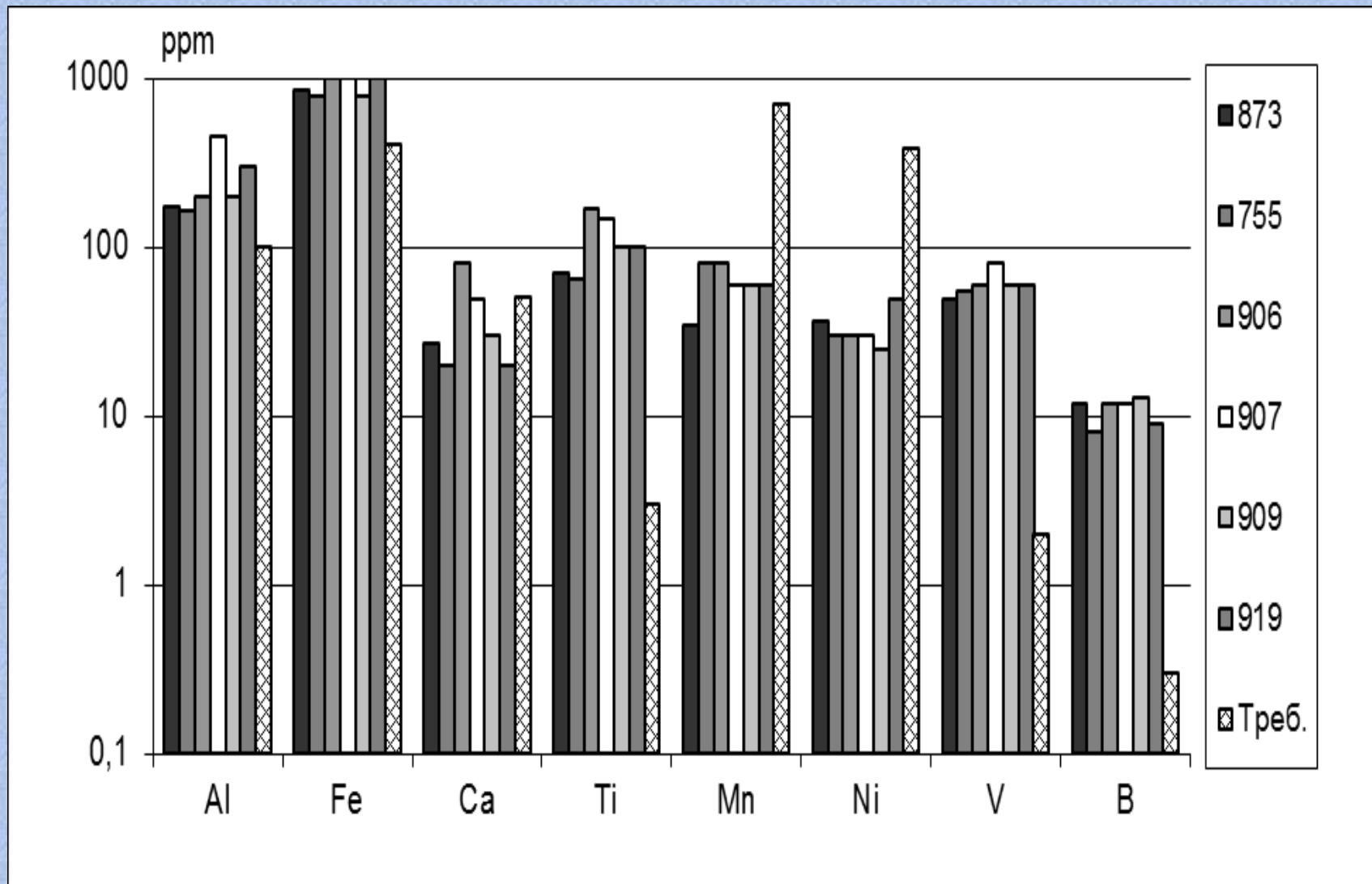
География	Шелехов, Россия (Иркутская область)
Продукция	Технический рафинированный кремний
Потребители	Химическая и металлургическая промышленность
Мощность	42 тыс. тонн
Технология производства	Термический способ производства кремния в трехфазных рудотермических печах.

---

**Февраль 1999: получение высокочистого кремния на одной из 25 MVA печей ЗАО «Кремний»**







## Основные результаты эксперимента

- Новая технология получения кремния для солнечной энергии должна базироваться на крупнотонажном, промышленном получении кремния рудотермическим восстановлением «чистых» кварцитов
- Необходимо разработать новые методы очистки кремния и в первую очередь от бора

# Суперкварциты Восточного Саяна

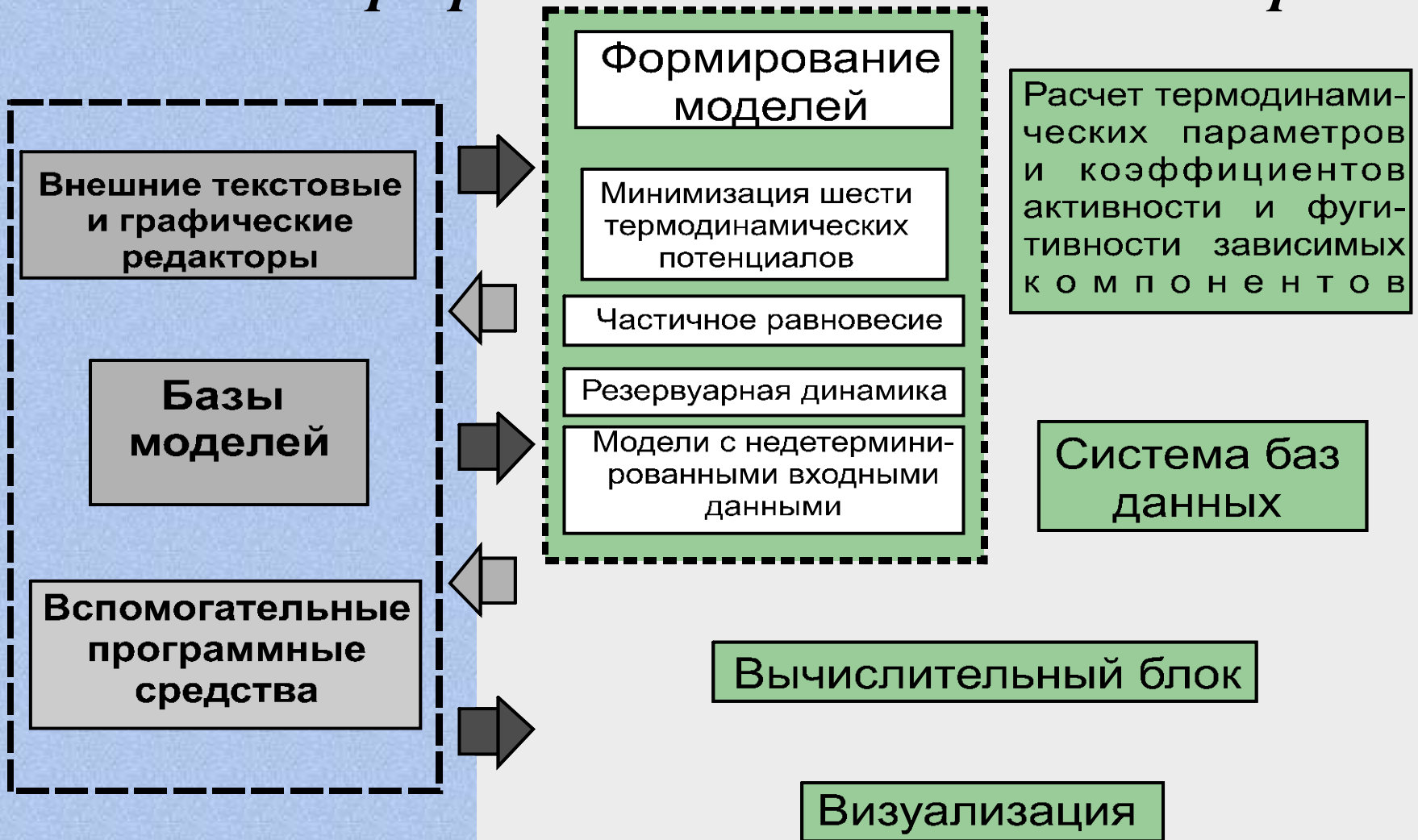


***«Необходимыми качествами обладают особо чистые кварциты месторождения «Бурал-Сардаг», (сумма примесей не более 50 ррт), открытое Институтом геохимии в Восточном Саяне»\****

*\*Е.И. Воробьев, А.М. Спиридонов, А.И. Непомнящих, М.И. Кузьмин. ДАН, т. 390, 2, 2003, с. 219-223.*

*Экспериментальная минерал*

## Состав программного комплекса «Селектор»



# Расчет удаления примесей

## Зависимость концентрации В и Si от температуры

В

Р

Fe

К,

Al,

Na,

Ca,

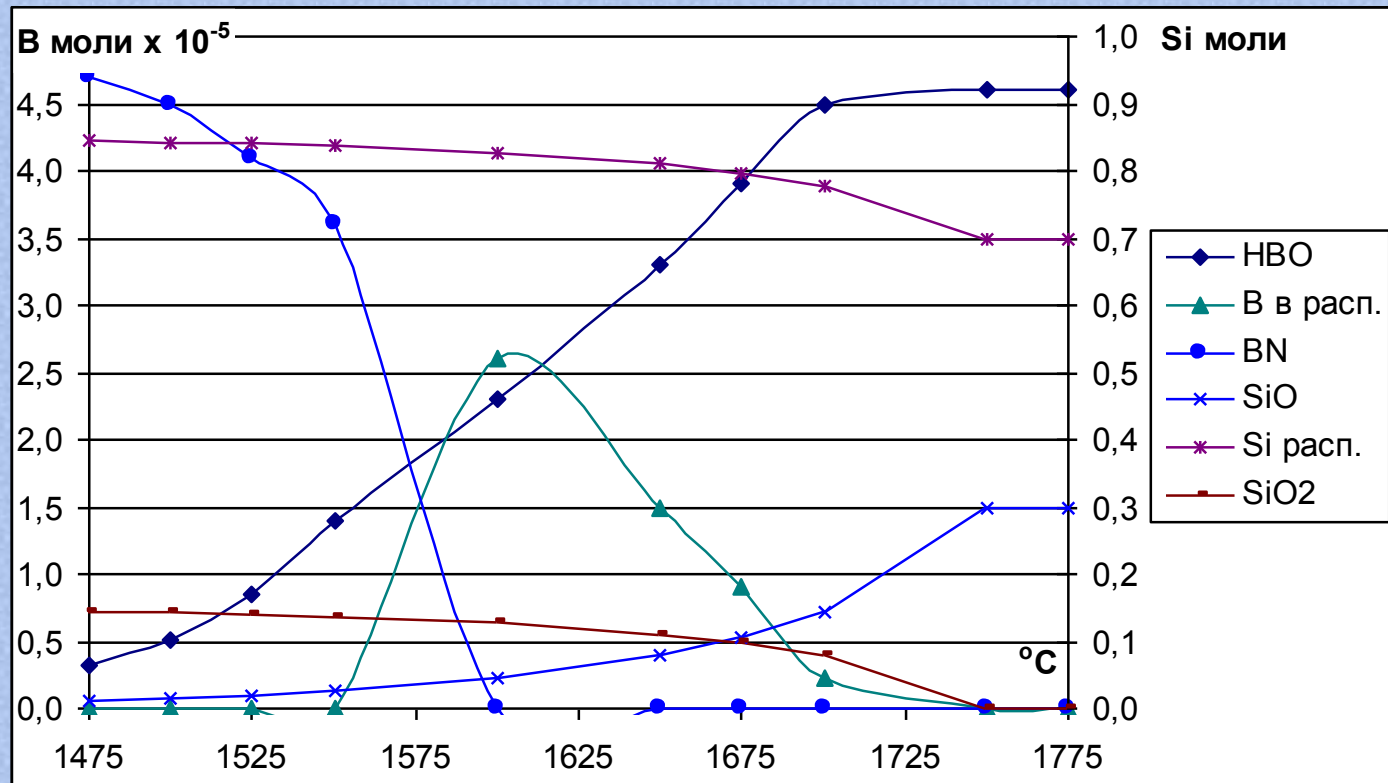
Mg

Ni,

Ti,

V,

Mn



Зависимость концентрации соединений бора и кремни от температуры для системы Si – 1 моль; В – 0,00005 моль; H<sub>2</sub>O – 0, 1 моля; воздух – 0,5 моль.

**T, V, t, H<sub>2</sub>O**

# Расчет удаления примесей

Зависимость концентрации P и Si от температуры в системе Si-P-H<sub>2</sub>O без образования P<sub>2</sub>

В

P

Fe

K,

Al,

Na,

Ca,

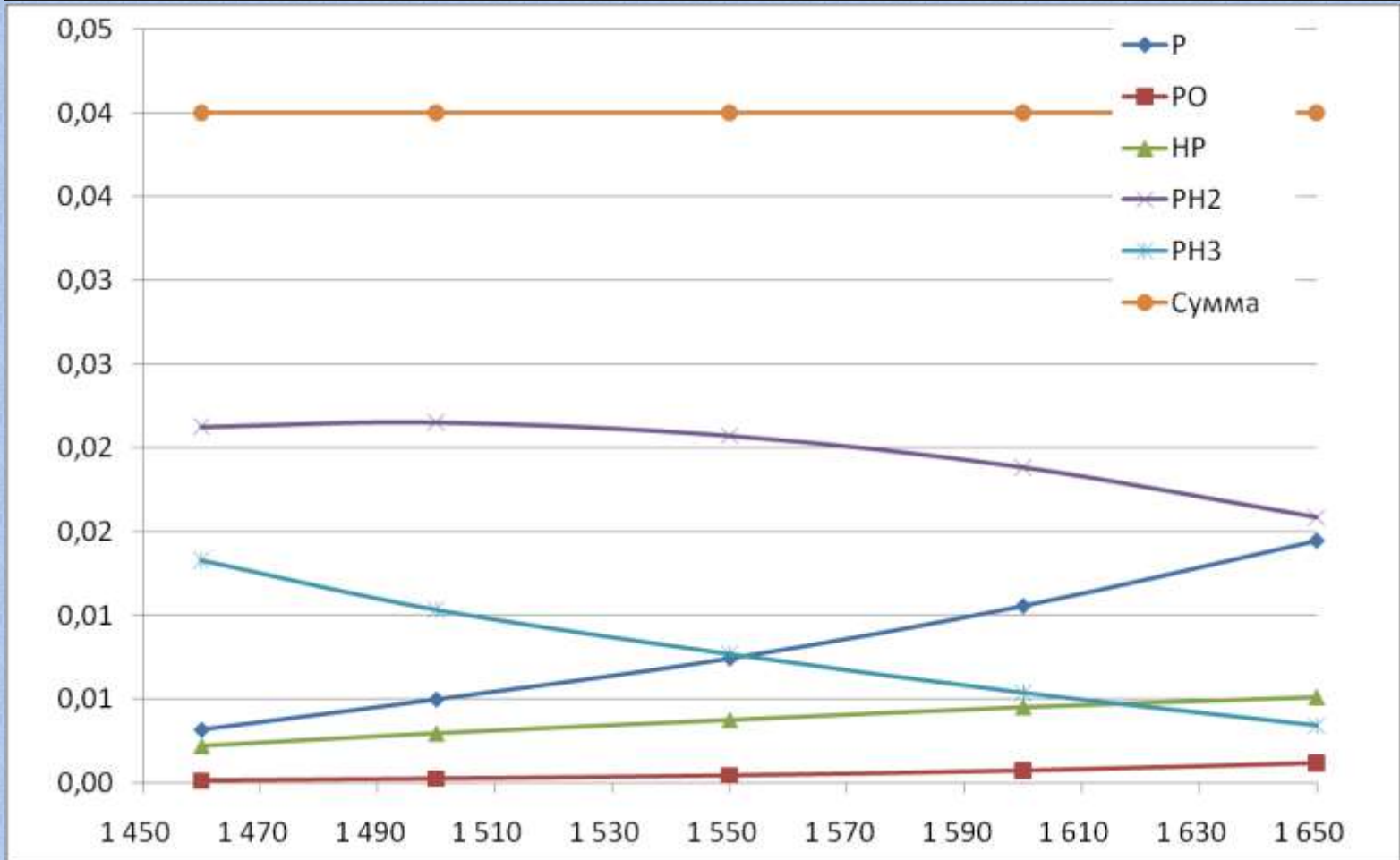
Mg

Ni,

Ti,

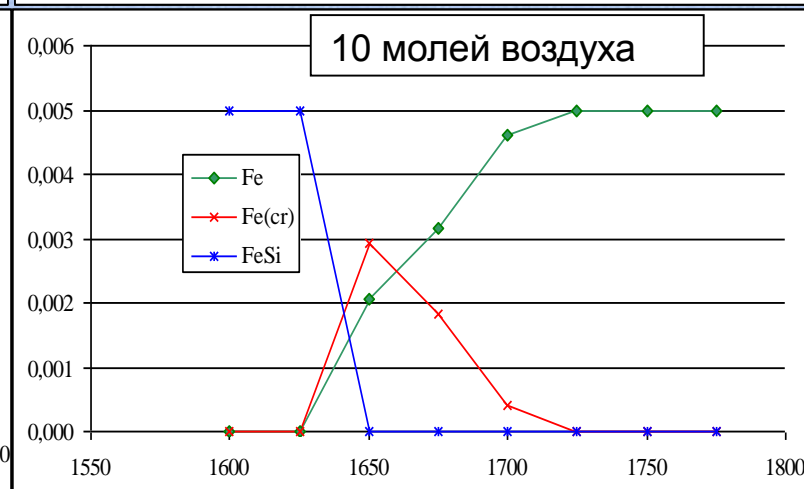
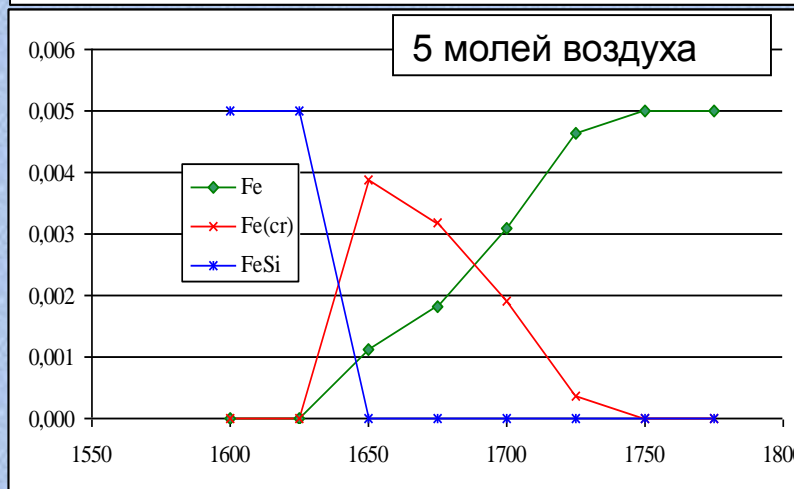
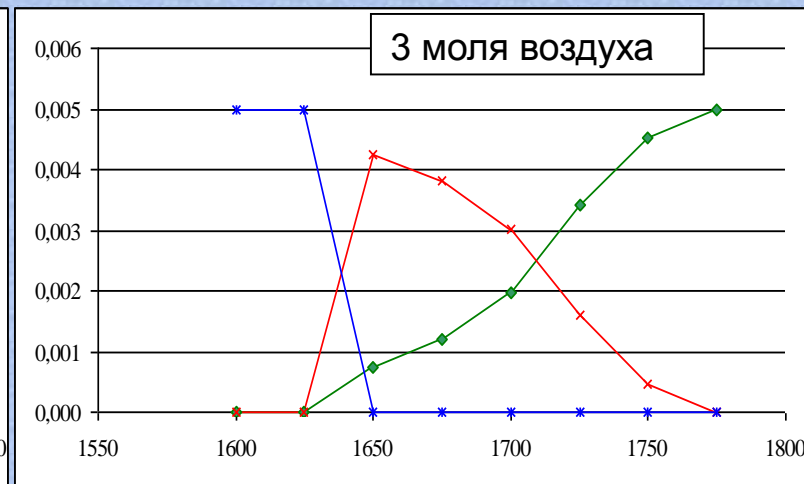
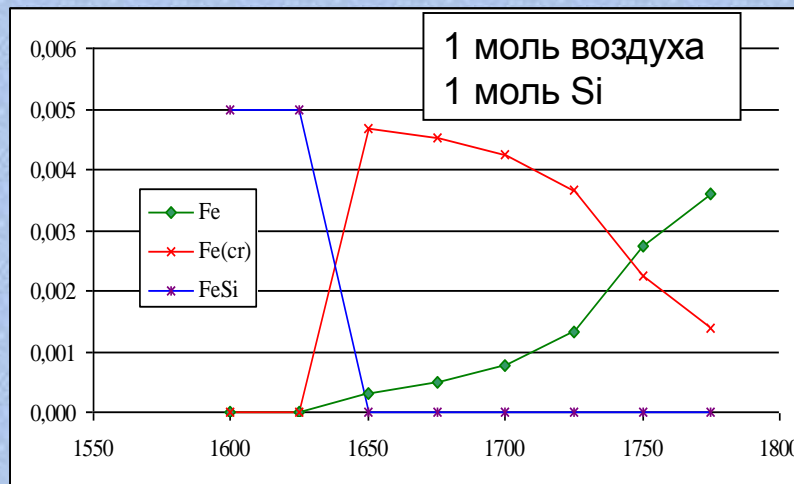
V,

Mn



В  
Р  
Fe  
К,  
Al,  
Na,  
Ca,  
Mg  
Ni,  
Ti,  
V,  
Mn

## Молярное содержание железа в газе при различных объемах барботирующего газа (полное количество железа $5 \times 10^{-3}$ моль).



Si

**Эксперимент 2003:** получение высокочистого кремния на  
ЗАО «Кремний» г. Шелехов Иркутской области



*Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов, пос.Харанцы (о.Ольхон), 1-6 июля 2013 г.*



## Эксперимент

В 2003 мы провели эксперимент на 16.5 MWt электротермической печи на ЗАО "Кремний" (г.Шелехов).

Масса расплава кремния в ковше была 3000 kg, количество водяного пара 9 kg и количество воздуха 206 m<sup>3</sup>. Для эксперимента был специально разработан и изготовлен генератор влажности.



## Эксперимент

T, °C	arb. $M_{Si}$ (mol)	arb. $M_{water}$ (mol)	arb. $M_{air}$ (mol)	Content of B, ppm		Content of Fe, %	
				$C_0$	$C_r$	$C_0$	$C_r$
1760	1	0.005	0.08	53	35	0.34	0.31

$C_0$  – концентрация примесей в нерафинированном кремнии

$C_r$  – концентрация примесей в рафинированном кремнии

## Основные результаты эксперимента

- Эксперимент показал принципиальную правильность сделанных расчетов
- Вскрылись недостатки:
  1. Для достижения поставленных целей необходимо увеличить объемы подаваемой воздушно-паровой смеси
  2. Необходимо повысить температуру расплава кремния в ковше и обеспечить ее поддержания в течении длительного срока.

## Генератор газовой смеси

ГГС –Изготовленный в Институте геохимии аппарат предназначенный для отработки режимов рафинирования расплава металлургического кремния в ковше промышленных рудно-термических печей (РТП) с массой расплава кремния от 800 до 3 000 кг. Предназначен для отчистки кремния от бора, фосфора и легких металлов . При этом за счет конструктивных особенностей ГГС возможно гибко изменять параметры проведения рафинирования.



Si

*Эксперимент Декабрь 2006: получение высокочистого кремния на одной из 9,6 MVA печей ТОО МК «Kaz Silicon»*



*Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов, пос.Харанцы (о.Ольхон), 1-6 июля 2013 г.*

## Получение высокочистого рафинированного кремния

Таблица. Содержание примесей в компонентах шихты

Материал	Установленная массовая доля примесей, $10^{-4}$ мас.%											
	Al	Fe	B	P	Ti	Ni	Cr	V	Zr	Co	Ca	Na
Кварц "Сарыкуль"	90	2	1	2	1	0.2	0,1	0,2	0,7	0,2	9	5
Древесный уголь, зольность 1 %	5	40	2	7	2	0,5	0.4	1	1	0,2	4	0,1
Электрод, зольность 0,5 %	20	10	2	2	9	2	1	0,2	6	0,4	3	0,2



Проведены работы по отработке процесса рафинирования расплава кремния увлажненной газовой смесью на руднотермической печи 9.6 кВА МК «KazSilicon» в г.Уштобе Республика Казахстан, декабрь 2006.



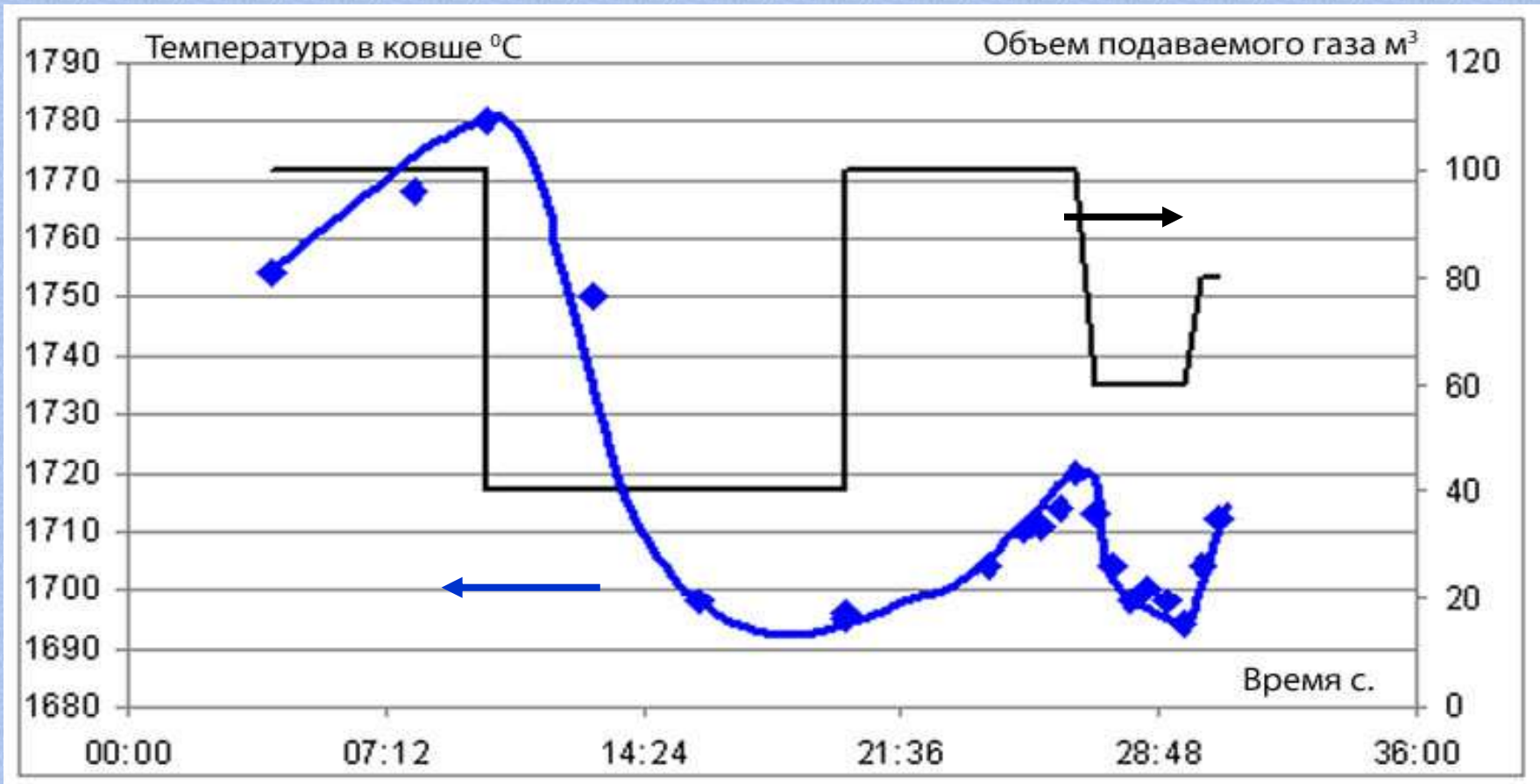
*Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов, пос.Харанцы (о.Ольхон), 1-6 июля 2013 г.*

## Список экспериментальных плавков с использованием ГГС

Номер плавки	Номер ковша	Цель проведения плавки
		Запуск и проверка режимов ГГС в холостом состоянии.
56	1	Проверка работы генераторов при рафинировании кремния в ковше.
74	2	Отработка режимов проведения барботирования кремния на одной пробке
81	1	Отработка режимов рафинирования в условиях слива кремния с открытой леткой
82	2	Отработка режимов рафинирования в условиях слива кремния с открытой леткой
83	4	Отработка режимов проведения барботирования кремния на трех пробках
89	2	Отработка режимов барботирования кремния
90	4	Отработка режимов барботирования кремния на трех пробках
91	1	Отработка режимов барботирования кремния
92	4	Отработка режимов барботирования кремния на трех пробках



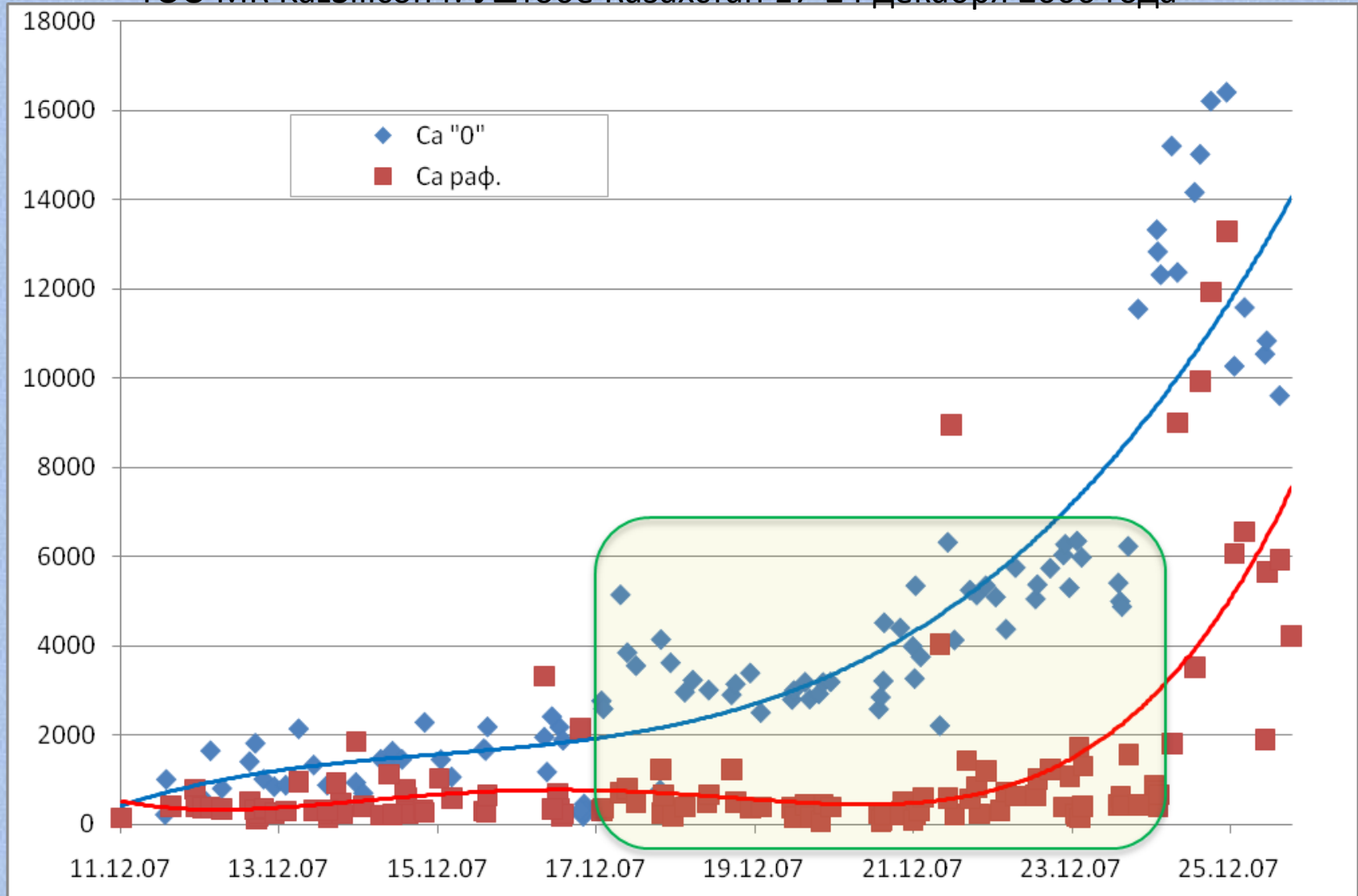
## Получение высокочистого рафинированного кремния



Изменение температуры в ковше(°C) и объема подаваемого газа по времени

Концентрация Ca в кремнии полученная при практических испытаниях  
генераторов газовых смесей

ТОО МК KazSilicon г. Уштобе Казахстан 17-24 декабря 2006 года



## Содержание примесей в бетоне, ppm

Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn
> 18000	> 7000	198	> 7000	> 190	936

Ni	Ti	V	Zr	P	B
49	> 5250	246	356	90000	75

## Особенности которые необходимо учитывать при проведении промышленных экспериментов

- «Золотые» руки с собой !!!!
- Подробное описание в договоре обязанностей сторон, в случае если завод должен предоставлять какие-то реагенты (электричество, сжатый воздух, воду) обязательно указать параметры и методы их измерения;
- Нужно помнить что любое изменение существующей цепочки производства требует долгого согласования с представителями завода

## Особенности новой технологии рафинирования кремния

1. *Использование аппаратов ГГС позволяющих гибко задавать условия проведения рафинирования.*
2. *Использование больших объемов продуваемых газовых смесей.*
3. *Регулировка температуры барботируемого кремния за счет объема подаваемой смеси.*
4. *Применение водяного пара для дополнительной очистки кремния.*
5. *Предварительная оценка и корректировка объемов газовой смеси и количества необходимых компонентов, позволяющая снизить потери кремния.*
6. *Изменение состава газовой смеси, необходимое для создания эффективных условий чистки кремния*

A scenic view of a rocky coastline. In the foreground, there is a body of water with a greenish tint. The middle ground is dominated by a large, dark, craggy rock formation that extends into the water. In the background, a steep, forested hillside rises against a clear sky. The text "Спасибо за внимание!" is overlaid in the center of the image.

Спасибо за внимание!

«Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов»  
Иркутск, пос. Харанцы (о. Ольхон), 1-6 июля 2013 г.

***ВЫРАЩИВАНИЕ МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ***

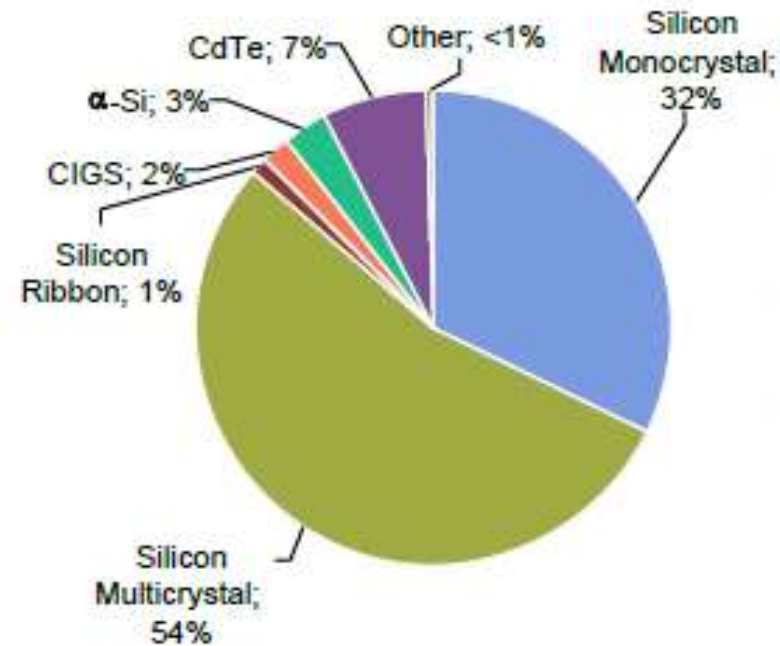
**Пресняков Роман Валерьевич**

# Почему мультикремний?

- Более низкая стоимость получения поликристаллического блока, чем монокристалла;
- Небольшая разница в эффективностях солнечных элементов на основе mc-Si (~14,5%) и sc-Si (~16%);
- Использование большей полезной площади модуля;
- Допустимы малорастворимые включения в исходной загрузке (не требуется «зеркала расплава»)



Рис. 1. Слиток из 16 блоков



Sources: Market surveys, Industry announcements, WACKER analysis

Рис. 2. Структура продаж ФЭП по их типам в 2007-2011 гг.



**Таблица 1. Категории чистоты Si (от металлургического до полупроводникового)**

*Dietl J., Helmreich D., Sirtl E. "Solar" silicon / Crystals, Growth, Properties and Application. B. 5. Springer Verlag. – 1981. - P. 43-107.*

Примесь	$\sim 1 \text{ ат.}\%$	$10^{-2} \div 10^{-1} \text{ ат.}\%$	$10^{-4} \div 10^{-2} \text{ ат.}\%$	$10^{-5} \div 10^{-4} \text{ ат.}\%$	$10^{-7} \div 10^{-5} \text{ ат.}\%$	$10^{-8} \div 10^{-7} \text{ ат.}\%$
<i>poli-Si</i>						*
<i>Sc-Si</i>					*	
<i>SoG-Si</i>				*		
<i>HP2-Si</i>			*			
<i>HP1-Si</i>		*				
<i>MG-Si</i>	*					

## ***Цель работы:***

Разработка метода выращивания мультикристаллического кремния с заданными свойствами на основе металлургического кремния высокой чистоты.

## ***Проведены:***

- Поиск режима столбчатого роста mc-Si из кремния полупроводниковой чистоты в заданном осевом градиенте осесимметричного теплового поля.
- Экспериментальный поиск режима устойчивого столбчатого роста mc-Si из рафинированного металлургического кремния (99,75 ат.%).
- Исследование влияния концентраций примесей в исходной загрузке чистотой от 99,9973 ат.% до 99,999 ат.% на их эффективные коэффициенты распределения. (**ICP MS**)
- Сопоставление экспериментальных результатов с результатами численного моделирования гидродинамики и сопряжённого теплообмена при кристаллизации кремния в плоскодонном варианте метода Бриджмена. (**ИТФ СО РАН**)

# Условия выращивания

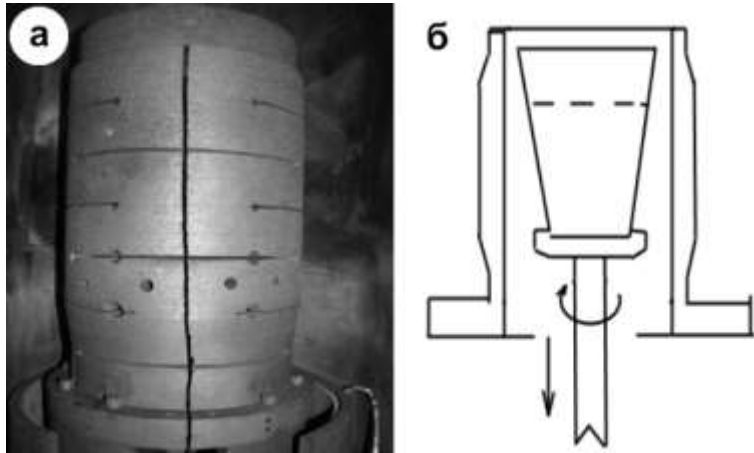


Рис. 3. Вид графитового нагревателя без системы вертикальных и горизонтальных экранов (а) и находящийся внутри тигель с расплавом на нижнем штоке (б).

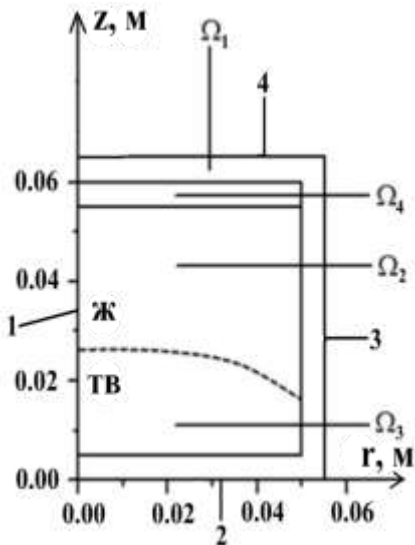


Рис. 4. Схема расчётной области:  $\Omega_1$  - графитовый тигель,  $\Omega_2$  - жидкий кремний (L),  $\Omega_3$  - твердый кремний (S),  $\Omega_4$  - вакуумная прослойка. Границы: 1- ось вращения тигля, 2- наружное дно тигля, 3- внешняя боковая стенка тигля, 4- внешняя поверхность крышки тигля.

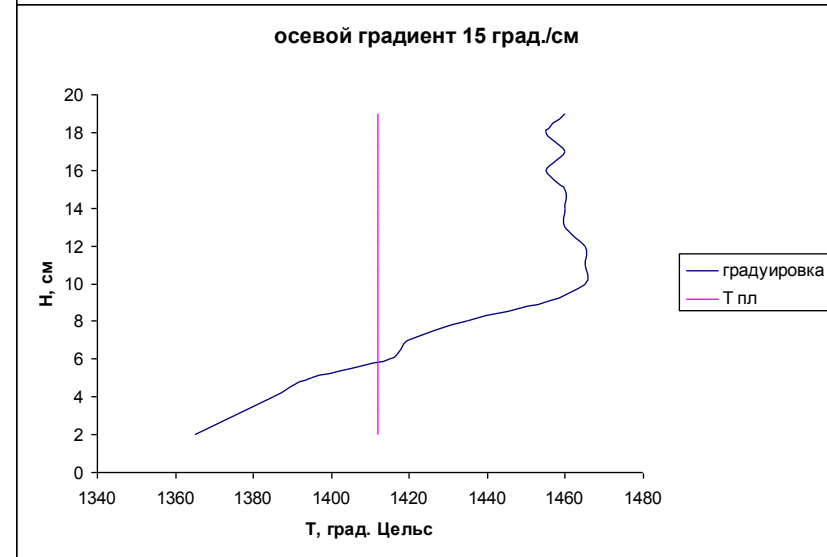
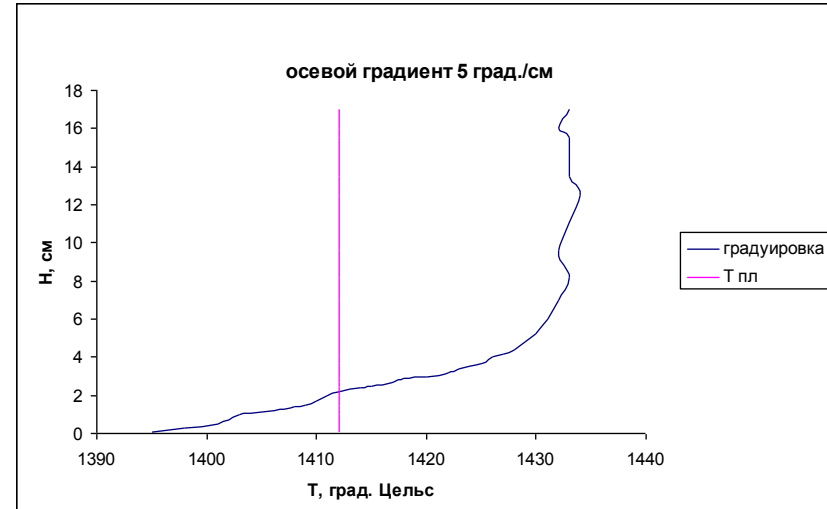


Рис. 5. Градуировки тепловых узлов

# Численное моделирование

(В.С. Бердников, П.В. Антонов)

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \omega}{\partial t} + V_r \frac{\partial \omega}{\partial r} + V_z \frac{\partial \omega}{\partial z} - \frac{V_r \omega}{r} - \frac{2V_\varphi}{r} \frac{\partial V_\varphi}{\partial z} &= -\beta \frac{\partial T}{\partial r} g + \nu \left( \Delta \omega - \frac{\omega}{r^2} \right); \\ \frac{\partial V_\varphi}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_\varphi}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_\varphi}{\partial z} + \frac{V_r V_\varphi}{r} &= \nu \left( \Delta V_\varphi - \frac{V_\varphi}{r^2} \right); \\ -\Delta \psi + \frac{\psi}{r^2} &= \omega; \\ \rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + V_r \frac{\partial T}{\partial r} + V_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) &= \lambda \Delta T; \end{aligned} \right. \quad (1)$$

*Система уравнений  
Навье-Стокса*

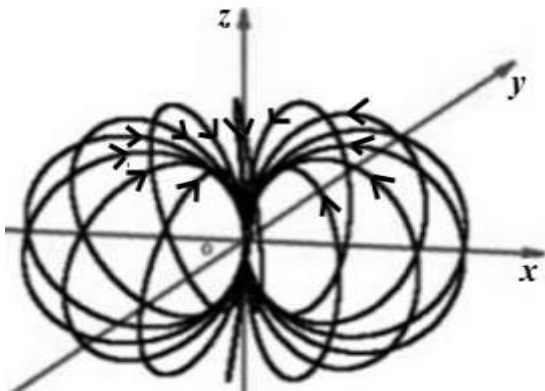


Рис. 9. Форма течения при симметрии относительно вектора силы тяжести

*Монокристаллический рост на плоском дне тигля  
(Осевой градиент – 15 К/см, V=2.8 см/ч, W=10 об/мин)*

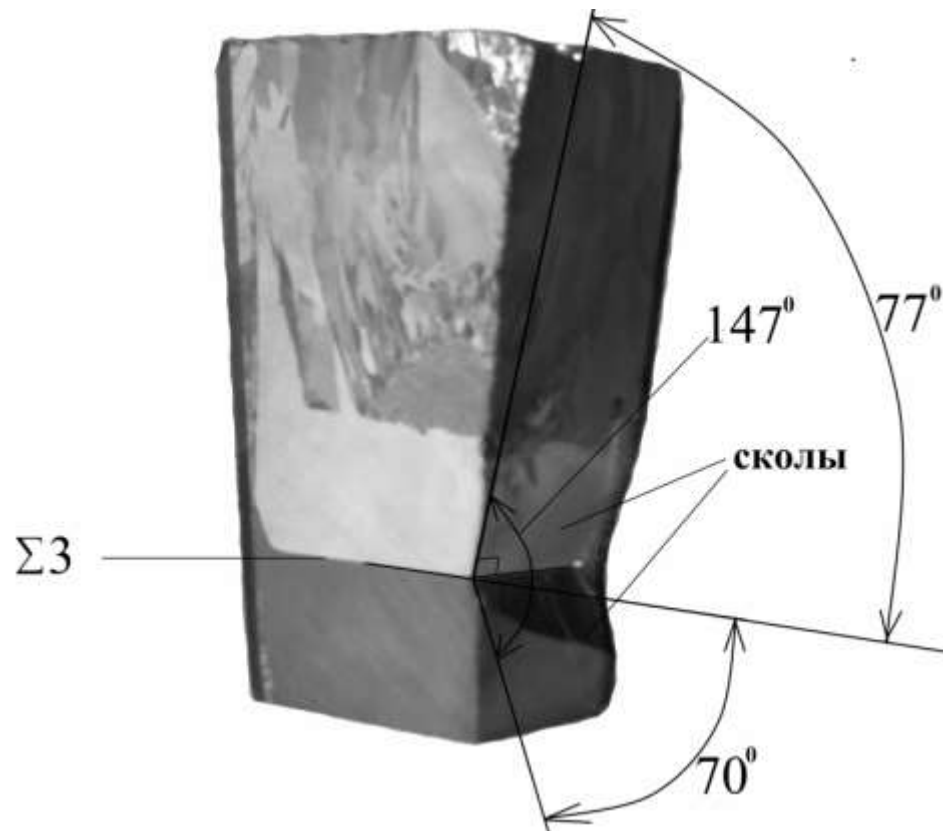
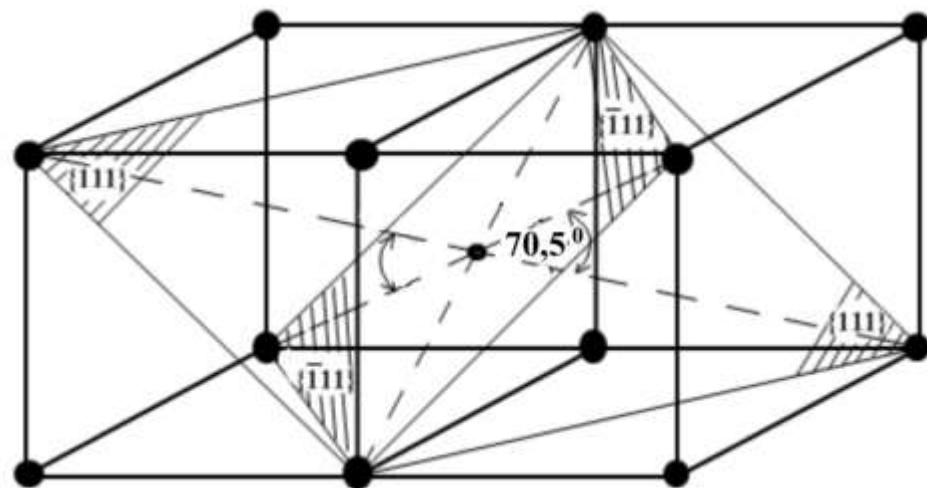


Рис. 6. Измеренные углы между структурным переходом и плоскостями сколов, полученных в результате распила слитка.

**146,4° <311>**. (Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов. Изд-во «Металлургия». - 1975. - 208 с.).



# Эффективное время жизни ННЗ и дислокации

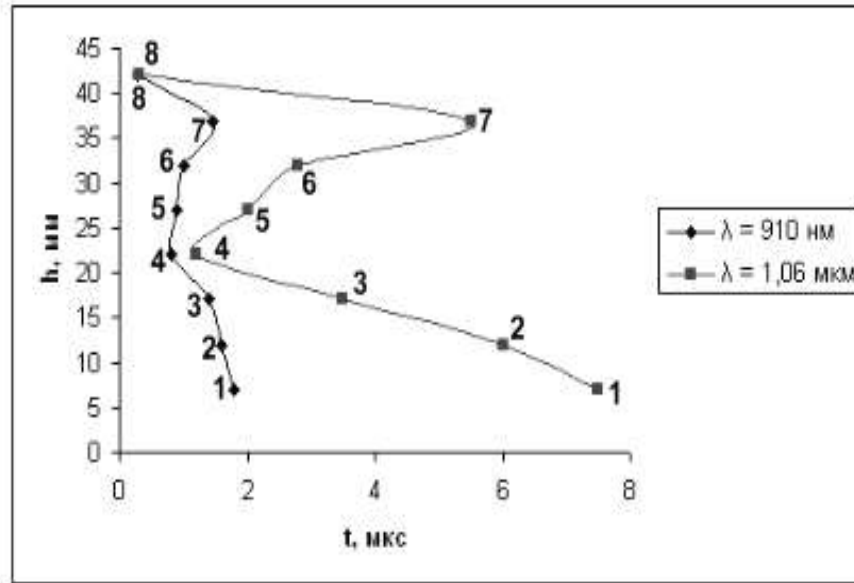
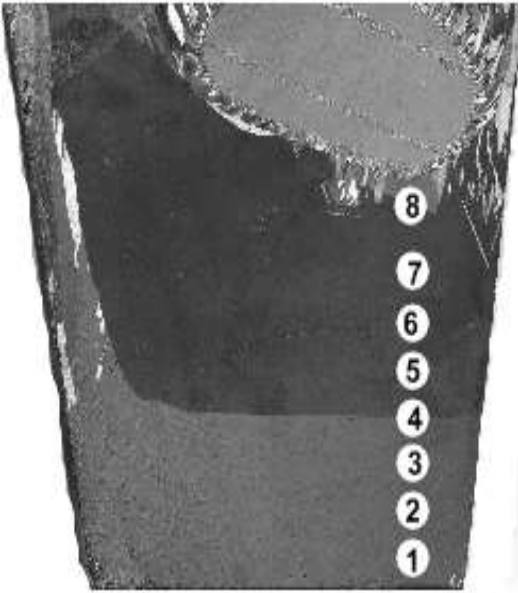
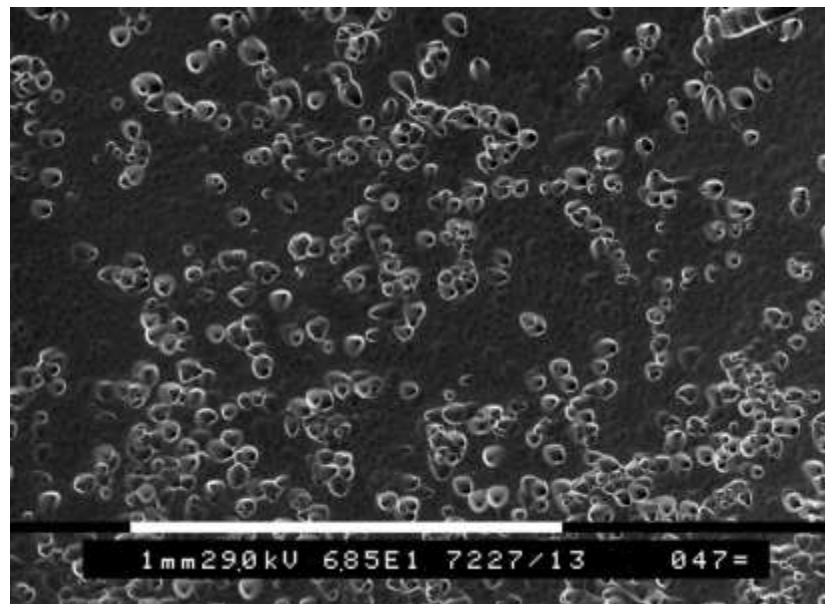


Рис. 7. Результаты измерений фотопроводимости (при УЭС  $\sim 300 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) с источником малого ( $\lambda=910 \text{ нм}$ ) и большого ( $\lambda=1,06 \text{ мкм}$ ) поглощения в кремнии.

Выше точки «3»



# Результат численного моделирования

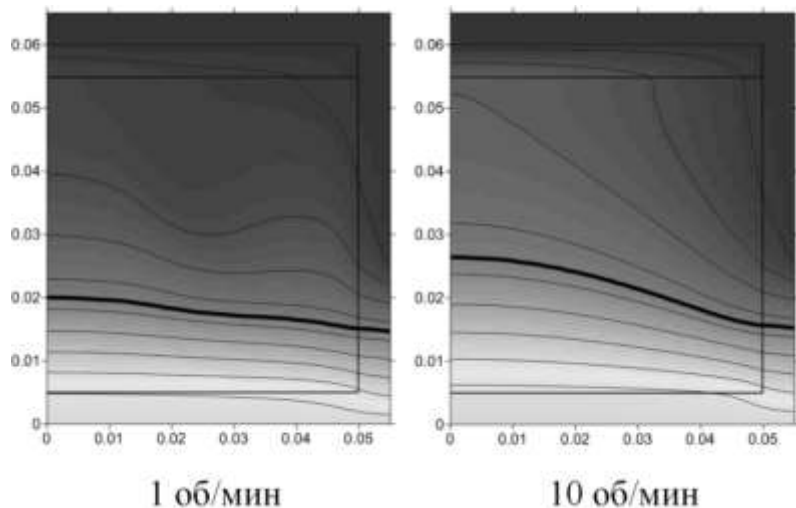
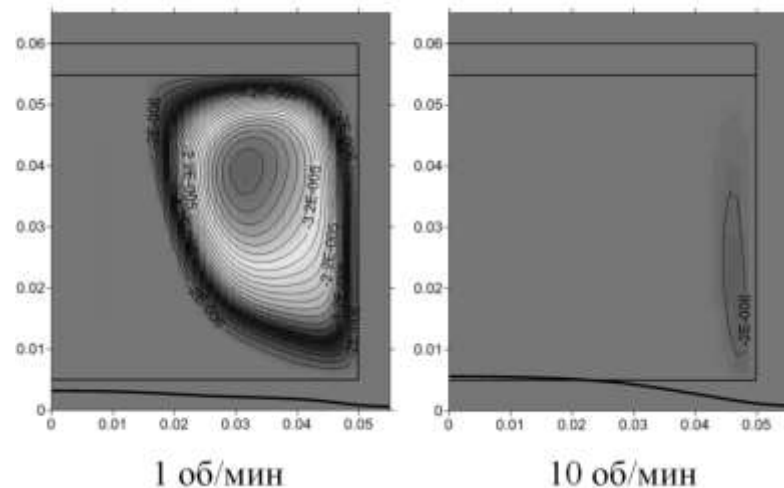


Рис. 8. Эволюция изотерм.

**Рис. 9. Подавление основного вихря торообразного течения расплава в режиме ТГК с ростом скорости равномерного вращения системы тигель-расплав-кристалл в момент выхода изотермы плавления на поверхность дна тигля.**



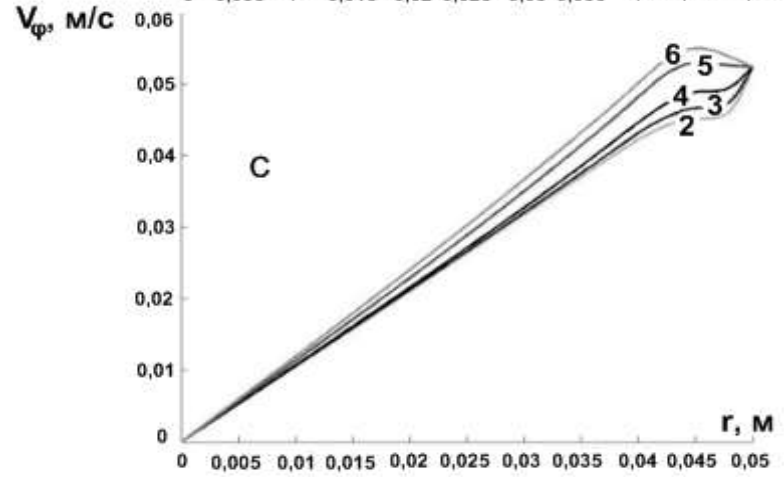
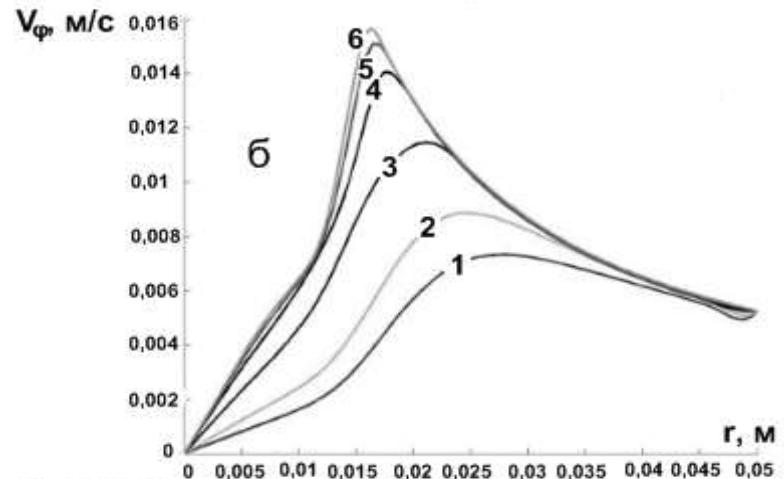
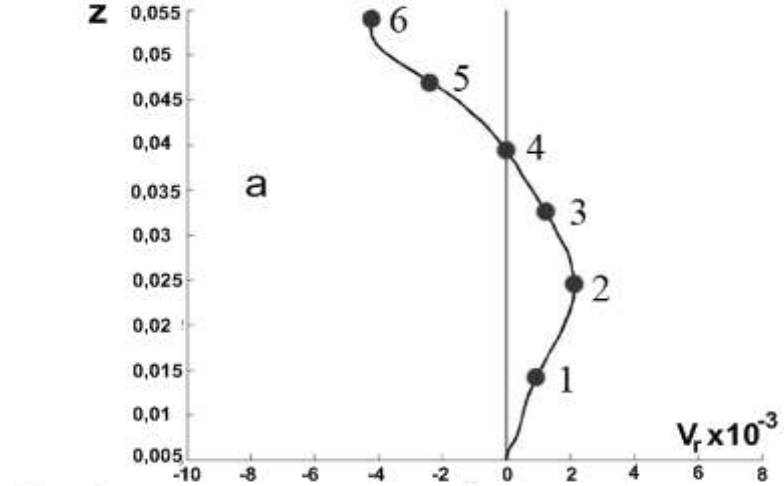


Рис. 10. Радиальная составляющая скорости в исходном режиме термогравитационной конвекции в сечении через центр конвективной ячейки. Жирными точками отмечены сечения  $z=\text{const}$  (а), в которых построены профили окружной компоненты скорости при равномерном вращении системы тигель-расплав-кристалл со скоростью 1 об/мин (б) и 10 об/мин (с).

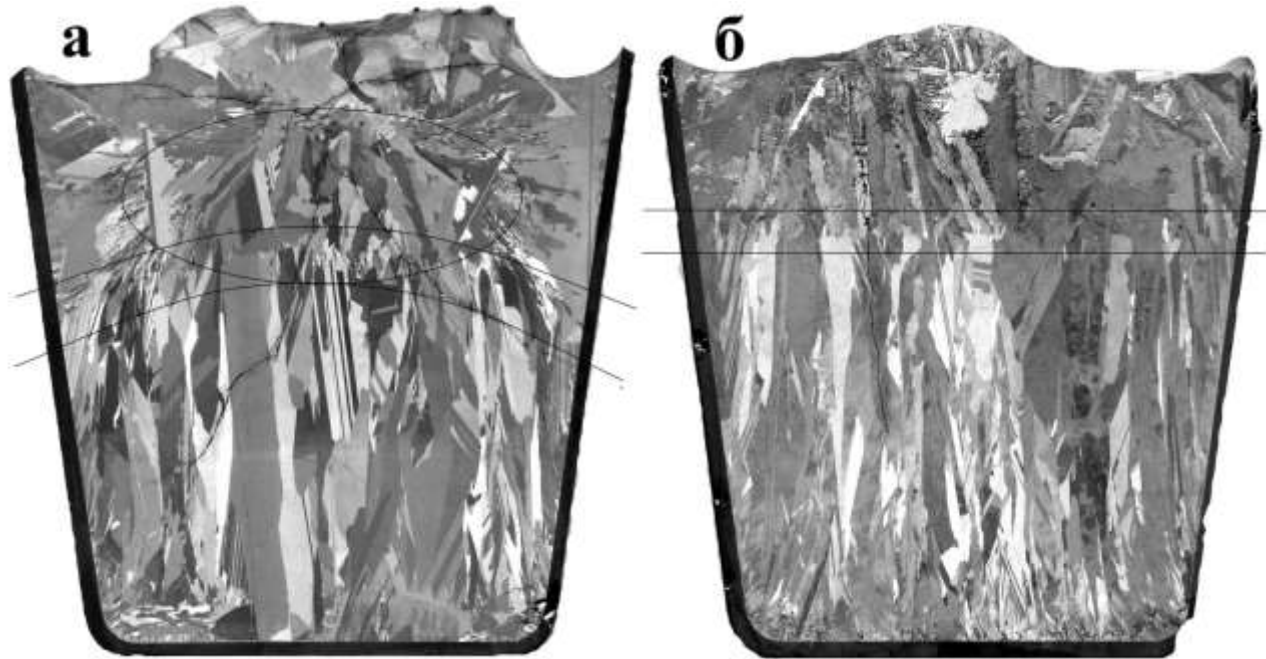


# Таким образом:

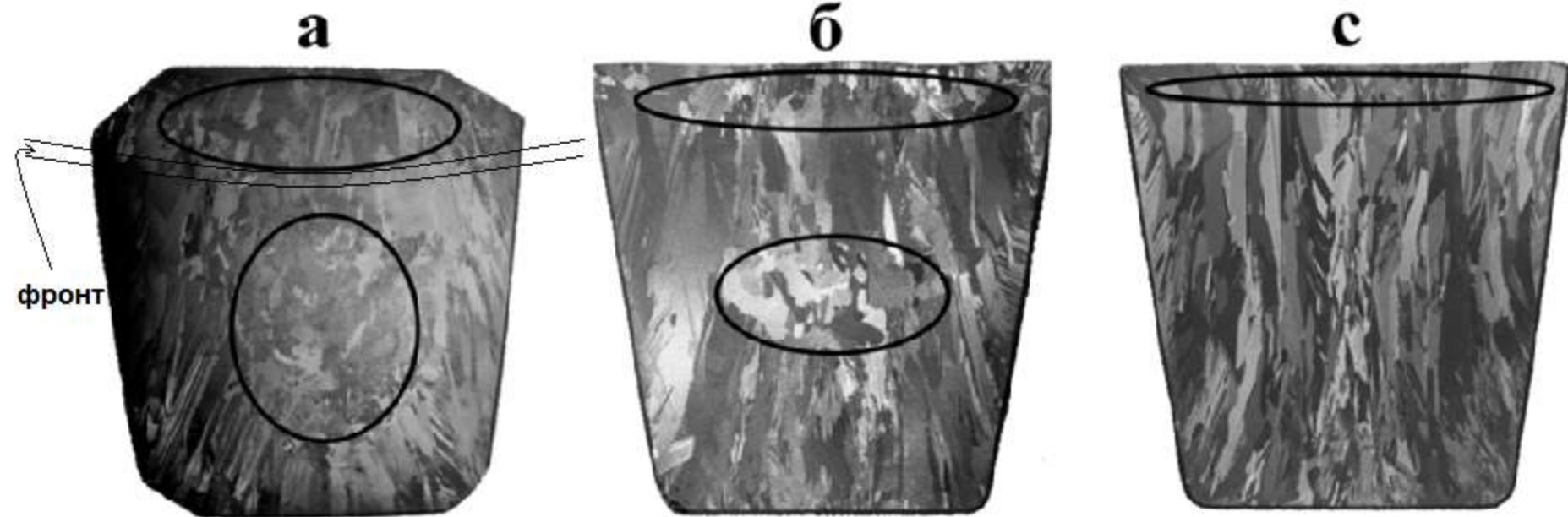
**Методом Бриджмена на плоском дне тигля получен устойчивый монокристаллический рост кремния в результате зародышеобразования в направлении от центра к периферии плоского дна тигля и от центра к периферии послойно растущей поверхности. В соответствующих условиях процесса происходит значительное подавление свободной конвекции и рост кристалла в режиме, близком к теплопроводности.**

# Определение формы фронта кристаллизации с помощью концентрационного переохлаждения

**Рис. 11.** Граница между областью столбчатого роста и областью быстрой заморозки оставшегося расплава  
а) poli-Si ( $V=0,5$  см/ч,  $W=0$  об/мин, градиент – 15 К/см)  
б) HP1-Si ( $V=1,5$  см/ч,  $W=6$  об/мин, градиент – 15 К/см)



Установлено критическое соотношение  $G/V$  в интервале от  $3 \cdot 10^8$  К·с/м<sup>2</sup> до  $4 \cdot 10^8$  К·с/м<sup>2</sup>, ниже которого происходит срыв плоского фронта кристаллизации.



**Рис. 12. Влияние скорости выращивания на макроструктуру слитков кремния. Овалами отмечены области завышенных на порядок и более концентраций примесей (осевой градиент температуры – 5 К/см): «а» – 1.5 см/ч, 1.0 об/мин; «б» – 1.0 см/ч, 1.0 об/мин; «с» – 0,5 см/ч, 1.0 об/мин.**

**Установлено, что распределение примесей в слитке мультикремния, получаемом на основе рафинированного металлургического кремния с чистотой ниже 99,9 ат.%, существенным образом зависит от линейной скорости кристаллизации. При соотношении градиента температуры и скорости роста  $G/V$  ниже критического значения происходит срыв плоского фронта кристаллизации в результате концентрационного переохлаждения, наступающем при увеличении концентрации примесей в пограничном слое до величины порядка 1 ат %.**

# Влияние на форму фронта

Рис. 13. Влияние скорости опускания тигля на форму фронта при перегреве расплава 40 К («1» - 0,7 см/ч, «2» - 1,4 см/ч, «3» - 2,8 см/ч)

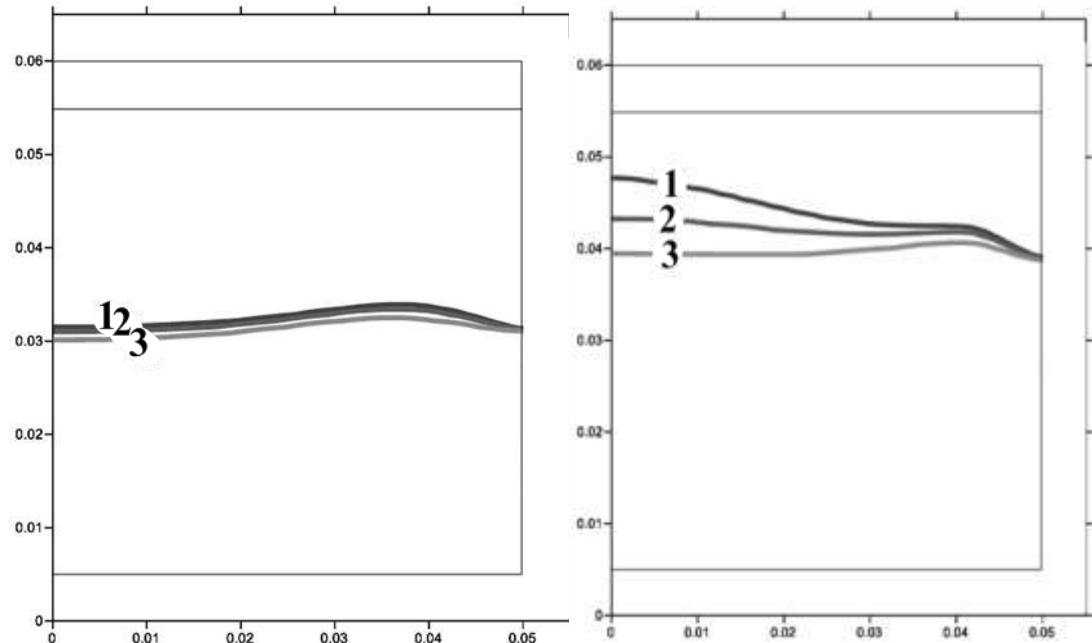


Рис. 14. Влияние начального перегрева расплава на форму фронта при скорости опускания тигля 1,4 см/ч («1» - 15К, «2» - 40К, «3» - 75К)

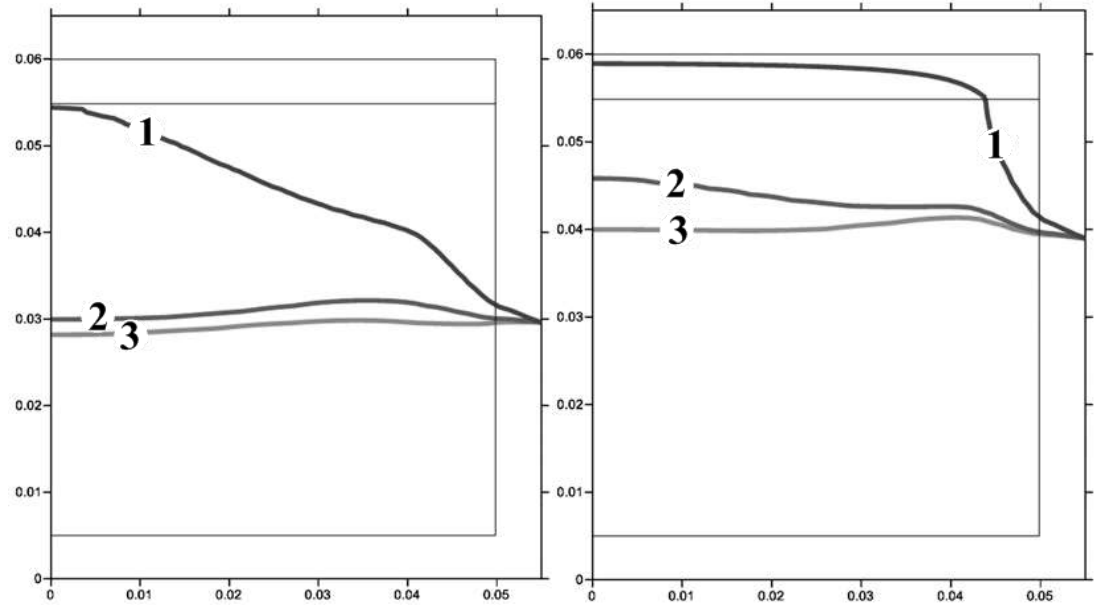


Рис. 15. Влияние скорости вращения тигля на эволюцию фронта кристаллизации ( $V=1,4$  см/ч) и изолинии функции тока.

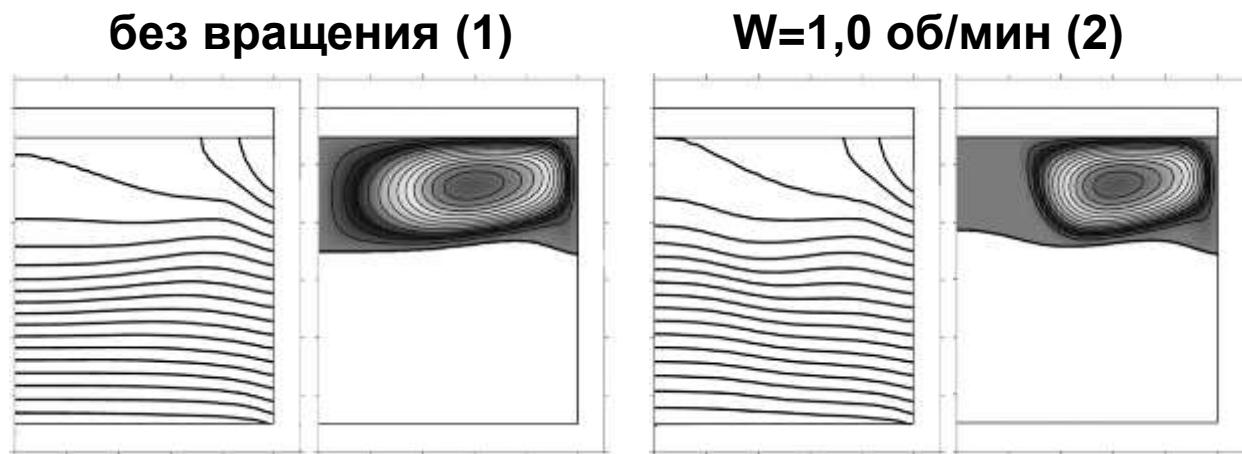


Рис. 16. Осевая (а) и радиальная (б) компоненты скорости конвекции, соответственно, в сечениях через центр конвективной ячейки при кристаллизации 60% объёма кремния.

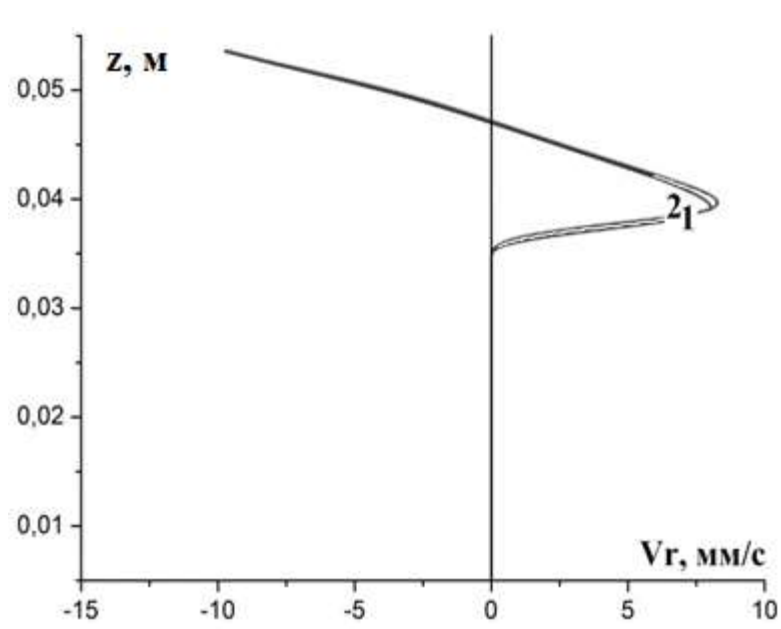
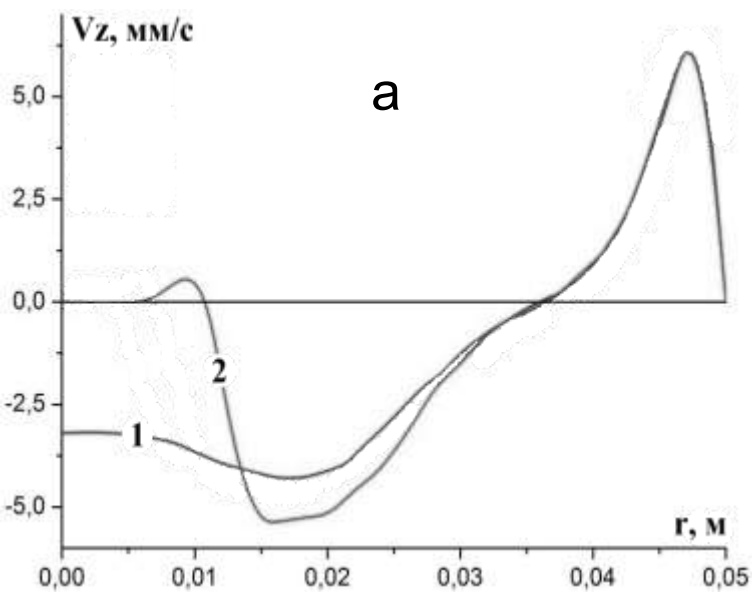
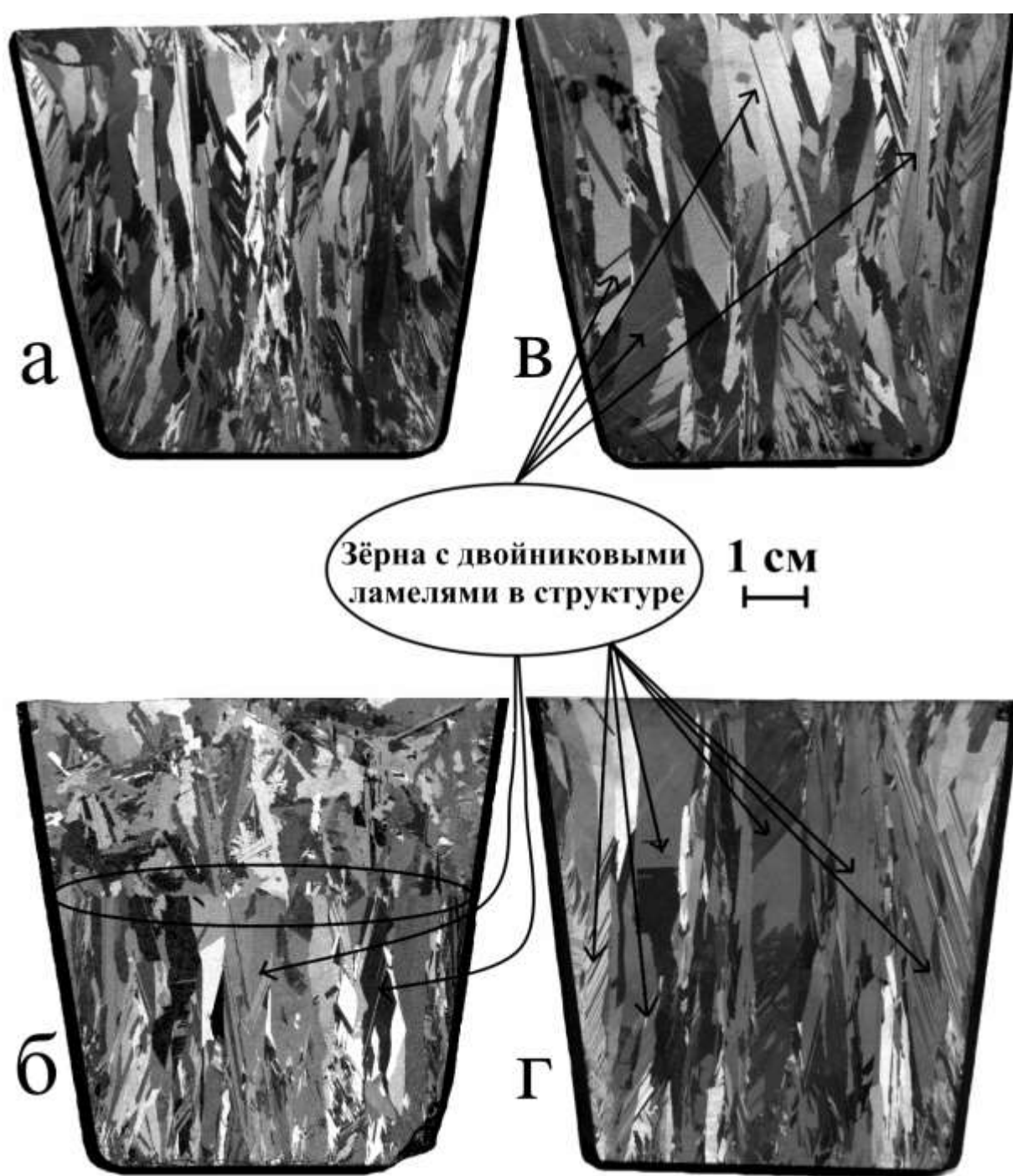


Рис. 17. Текстура продольных распилов слитков, полученных при разных скоростях вращения тигля :  
 «а» -  $1,00 \text{ min}^{-1}$ ,  
 «б» -  $0,65 \text{ min}^{-1}$ ,  
 «с» -  $0,50 \text{ min}^{-1}$ ,  
 «д» -  $0,10 \text{ min}^{-1}$ .  
 Скорость перемещения тигля –  $0,5 \text{ см/ч}$ ,  
 осевой градиент температуры –  $5 \text{ К/см}$ .

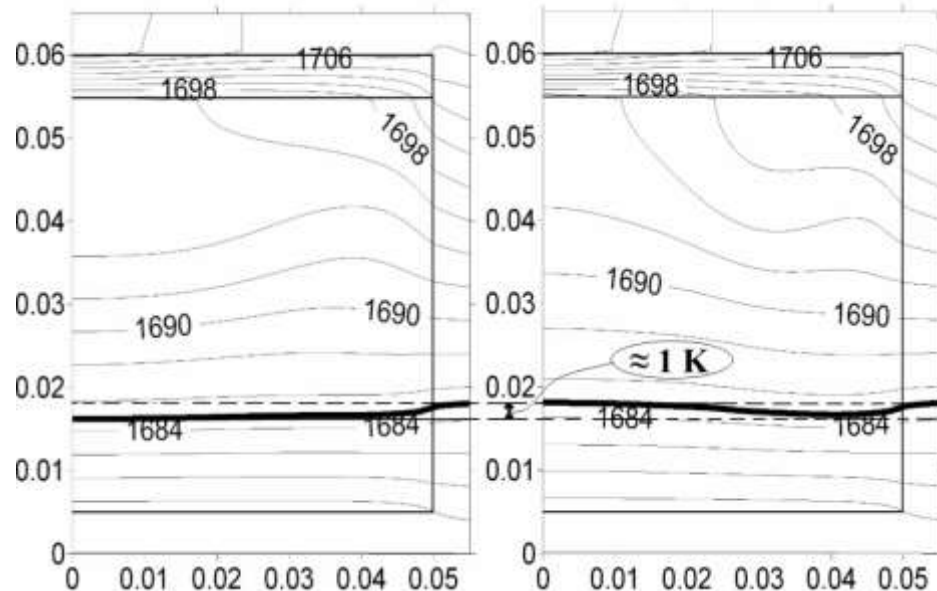


Коновалова Е.В., ... . Структура зернограничного ансамбля ГЦК однофазных поликристаллов // Физическая мезомеханика. – 2000. - Т. 3. - № 3. - С. 15-22.

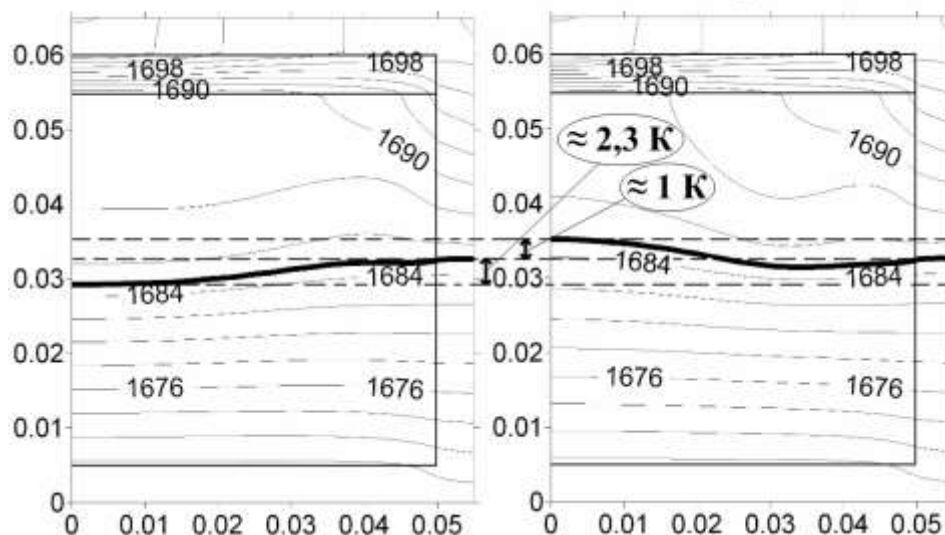
**Рис. 18. Влияние скорости вращения тигля на поле температур в системе тигель-расплав-кристалл (0.5 см/ч, градиент 5 °С/см, перегрев 40 °С)**

**без вращения**

**W=1.0 об/мин**



**≈ 1 К** - оценка снижения температуры кристаллизации в приосевой области относительно боковой стенки тигля (в предположении плоской формы реального фронта)



**≈ 3,3 К** - оценка снижения температуры кристаллизации в приосевой области относительно боковой стенки тигля (в предположении плоской формы реального фронта)

## Сравнение с теорией роста кристалла

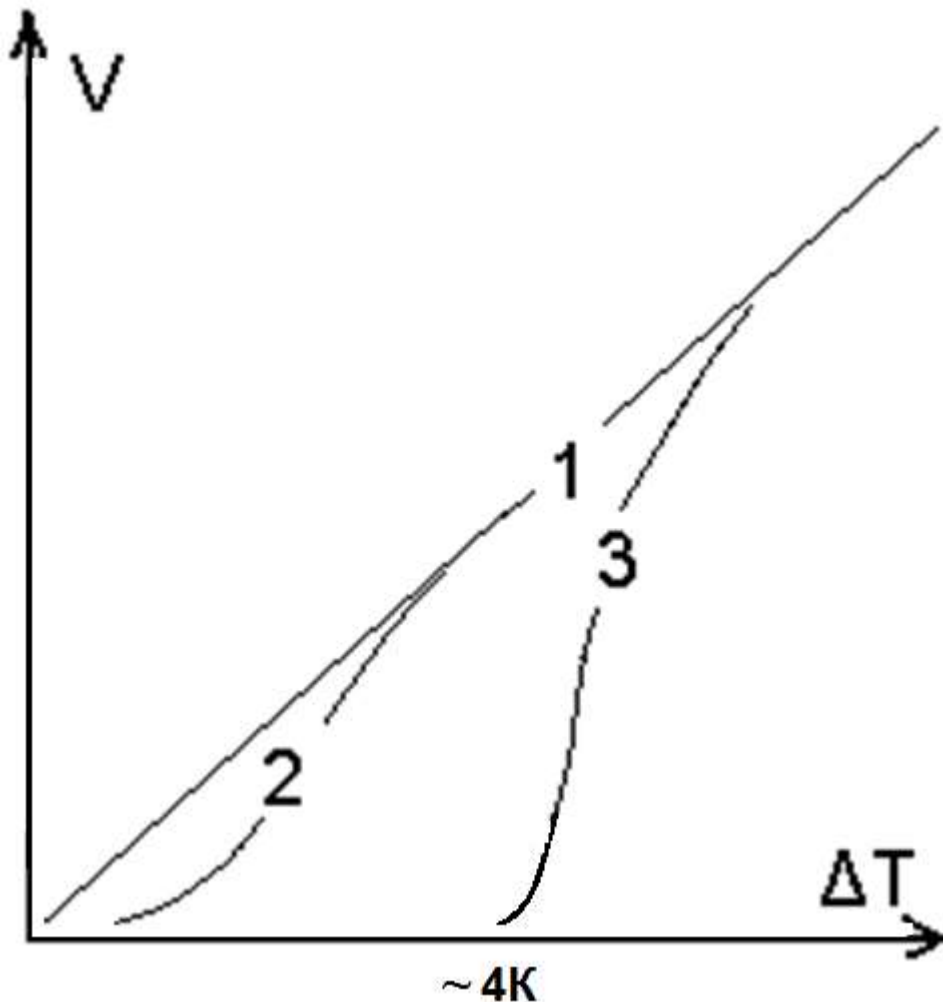
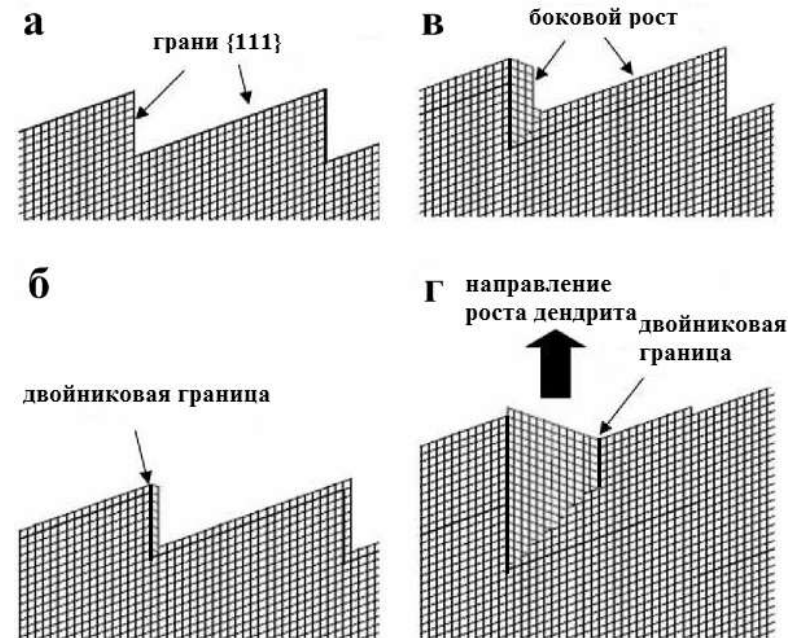


Рис. 19. Основные механизмы роста Si  
 1 – нормальный рост ( $v \sim \Delta T$ );  
 2 – послойно-спиральный рост ( $v \sim \Delta T^2$ );  
 3 – двумерное зародышеобразование на атомно-гладкой поверхности {111};

Рис. 20. Если двойниковая граница случайно формируется на плоскости грани {111}, другая двойниковая граница формируется параллельно первой, после того, как обеспечен слоистый рост (б→в→г)



В зависимости от ориентации зерна с двойникованием составляет 70-80% от исходного для {111} значения

(Н. Miyahara, ..... // Materials Transactions, 2005, V. 46, Is. 5, P. 935-943)



# ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ

$$\Delta T^* = \Delta T + \Delta T_L + \Delta T_R + \Delta T_C$$

$\Delta T$  - переохлаждение, необходимое для создания движущей силы кинетического процесса;

$\Delta T_L$  – переохлаждение, необходимое для рассеяния скрытой теплоты.

$\Delta T_R$  - понижение равновесной температуры плавления вследствие избытка свободной энергии поверхности раздела (конкуренции растущих зёрен);

$\Delta T_C$  - концентрационное переохлаждение, возникающее при избытке примесей, приводящем к микровключениям в структуре;

# Микровключения

Микровключения размером до 100 мкм наблюдаются в слитках mc-Si, выращенных при соотношении  $G/V \approx 10,8 \cdot 10^8 \text{ K} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ .

Микровключения размером до 1 мкм встречались в слитках mc-Si, полученных при соотношениях  $G/V$  от  $3,6 \cdot 10^8 \text{ K} \cdot \text{с}/\text{м}^2$  до  $7,2 \cdot 10^8 \text{ K} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ .

Примеры составов: (Al, Mn, Fe), (Cr, Ni, Fe), (C, O, Ni, Cr, Fe), (Fe, Cr, O).

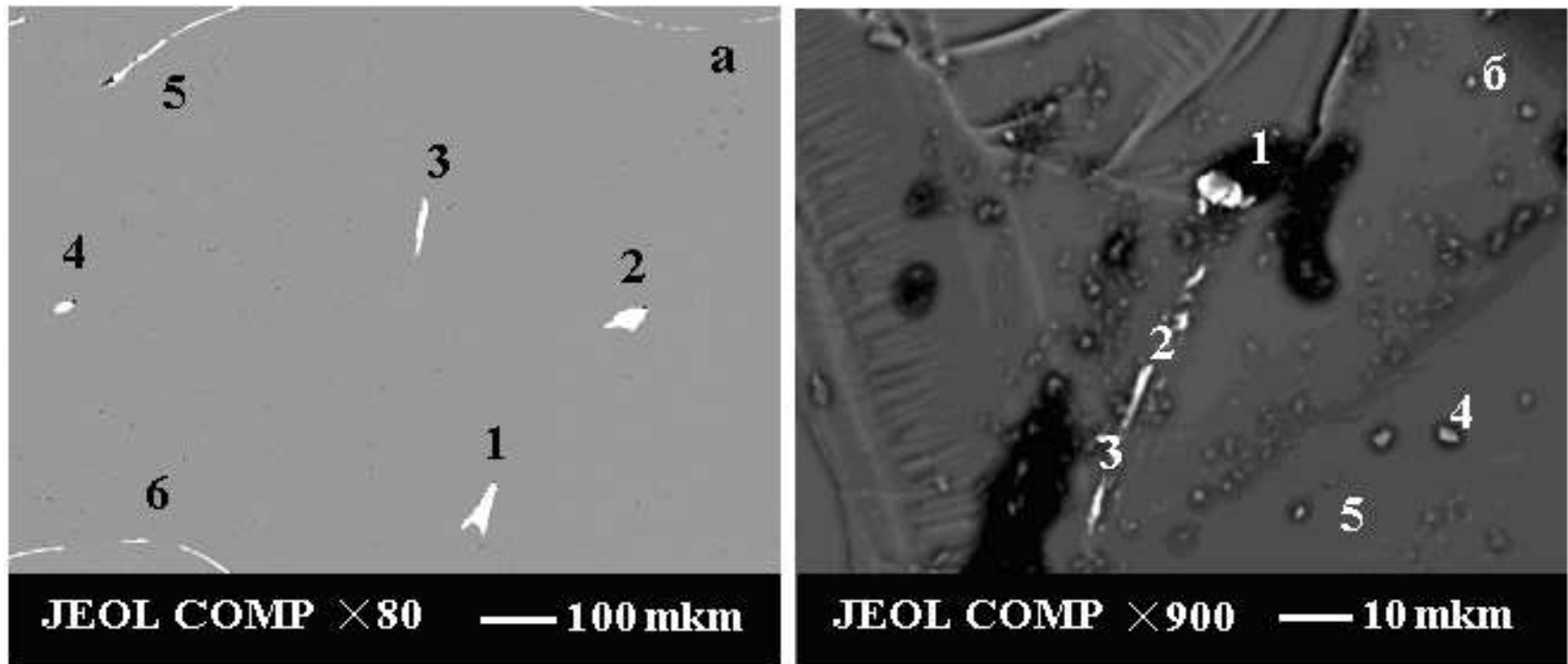


Рис. 21. Изображение в обратно-рассеянных электронах 6 микровключений на полированной поверхности (а) и 5 микровключений на поверхности скола образца mc-Si.

## ***Таким образом:***

- 1) Равномерное вращение необходимо для выравнивания теплового поля настолько, насколько важно обеспечить осесимметричный рост кристалла в неосесимметричной конфигурации теплового поля, всегда имеющей место в той или иной степени.
- 2) При значении скорости вращения системы тигель-расплав-кристалл выше критической возникает избыток свободной энергии на границе раздела фаз в центральной части, идущий на образование межзёренных границ общего типа.

**Установлено, что плотность межзёренных границ общего типа в слитке  $m\text{-Si}$  существенным образом зависит от скорости равномерного вращения системы тигель-расплав-кристалл. При оптимальной скорости кристаллизации, предотвращающей концентрационное переохлаждение, вращение системы со скоростью выше критической является препятствием формированию материнских зёрен поперечного размера  $\sim 1$  см.**

**Таблица 2. Электрофизические характеристики mc-Si, выращенного из HP2-Si**  
(Параметры выращивания слитка:  $G/V \approx 3.6 \cdot 10^8$  К·с/м<sup>2</sup>,  $w=0,2$  об/мин – вращение системы тигель-расплав-кристалл)

Образец mc-Si	р/п	$\rho$ , Ом·см		$R$ , см <sup>3</sup> /Кл		$\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·с)		$n$ , см <sup>-3</sup>	
		после роста	отжиг 3ч (1200°C)	после роста	отжиг 3ч (1200°C)	после роста	отжиг 3ч (1200°C)	после роста	отжиг 3ч (1200°C)
№2 (низ)	р	0,84	0,81	262	150	312	185	$2,4 \cdot 10^{16}$	$4,2 \cdot 10^{16}$
№2 (верх)	р	0,58	0,57	174	101	301	178	$3,6 \cdot 10^{16}$	$6,2 \cdot 10^{16}$
№3 (низ)	р	0,22	0,24	39	42	175	175	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17}$
№3 (верх)	р	0,18	0,17	28	35	158	205	$2,2 \cdot 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{17}$
№4 (низ)	р	0,66	0,67	167	157	254	234	$3,7 \cdot 10^{16}$	$4,0 \cdot 10^{16}$
№4 (верх)	р	0,5	0,49	113	101	226	205	$5,4 \cdot 10^{16}$	$6,2 \cdot 10^{16}$
№5 (низ)	п	1,75	1,92	1675	1332	957	694	$3,8 \cdot 10^{15}$	$4,7 \cdot 10^{15}$
№5 (верх)	п	2,25	3,24	1852	1312	823	405	$3,5 \cdot 10^{15}$	$4,8 \cdot 10^{15}$

$\rho$  – (0,5-3) Ом·см, р-тип,  $\mu$  – (50-350) см<sup>2</sup>/(В·с)

(Martinuzzi S., ... . Segregation phenomena in large-size cast multicrystalline Si ingots. // Solar energy materials and solar cells. – 2007. – V. 91. - № 13. – P. 1172-1175.)

# Распределение примесей при использовании HP2-Si

**Рис. 22.** Относительная концентрация примеси в кристалле, возрастающая (для  $k=0,35$ ) с увеличением доли закристаллизовавшейся части:

а – преобладание диффузионного переноса вещества ( $V\delta/D \gg 1$ ),

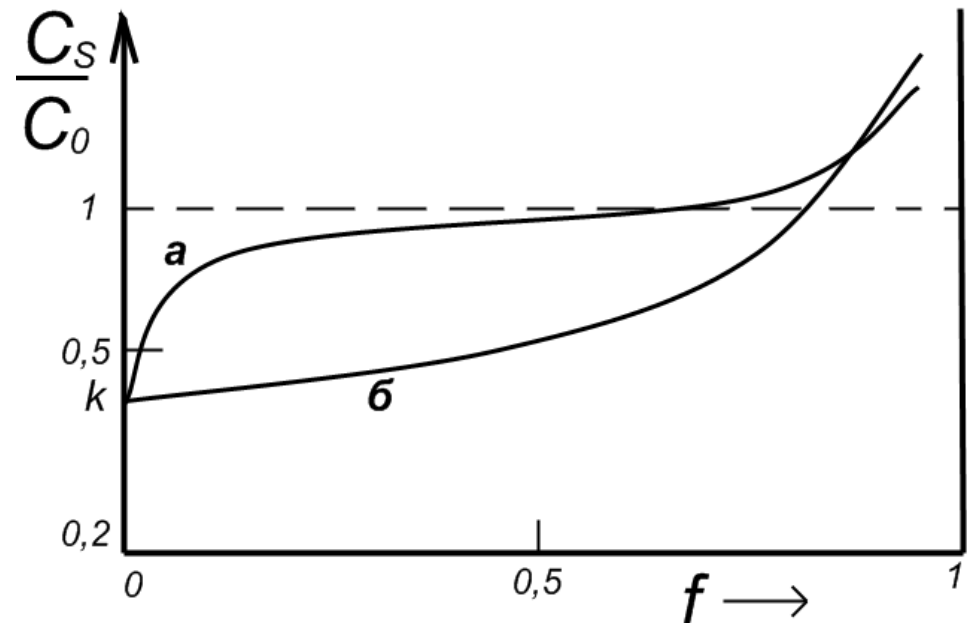
$$C = \frac{C_0}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Vz}{D}} \right) + (2k_{\text{eff}} - 1) \times \exp \left( -k_{\text{eff}} (1 - k_{\text{eff}}) \frac{Vz}{D} \right) \times \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} (2k_{\text{eff}} - 1) \sqrt{\frac{Vz}{D}} \right) \right)$$

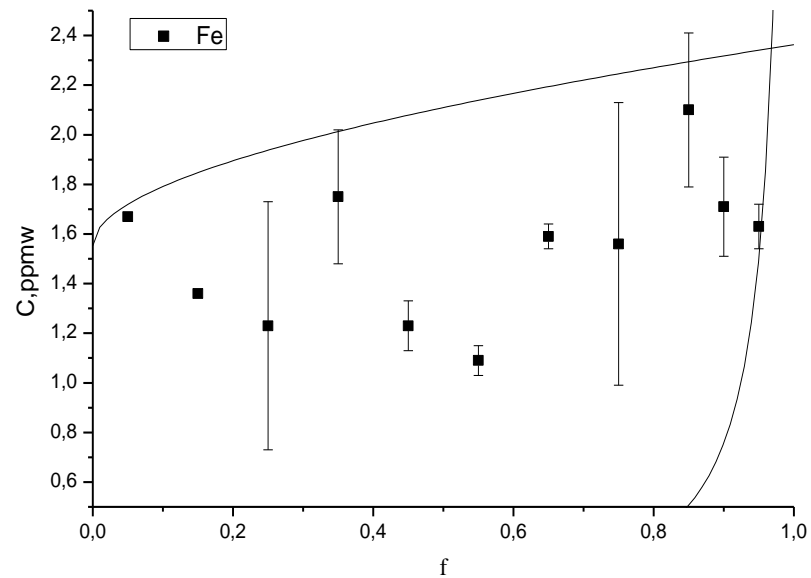
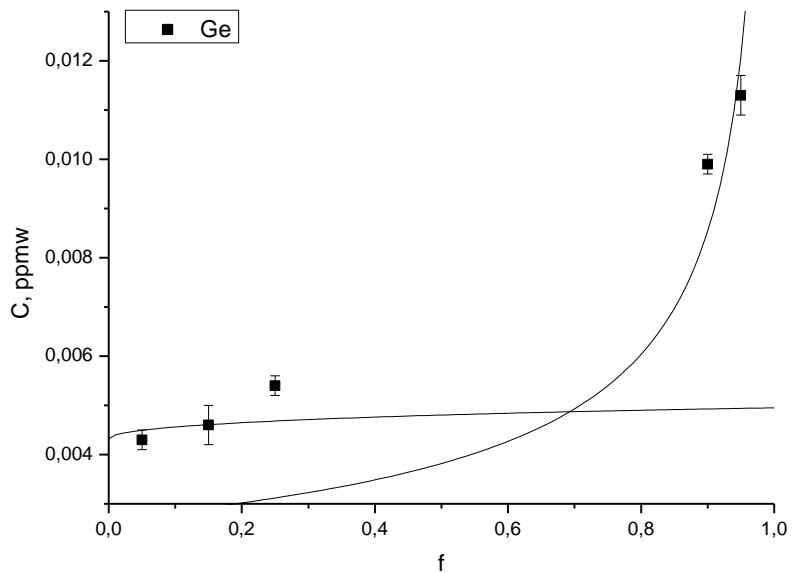
V.G. Smith, ... : *Can. J. Phys.*, 1955, v. 33, pp. 723-45

б – полное перемешивание расплава ( $V\delta/D \rightarrow 0$ ).

$$C = C_0 k_{\text{eff}} (1 - f)^{k_{\text{eff}} - 1}$$

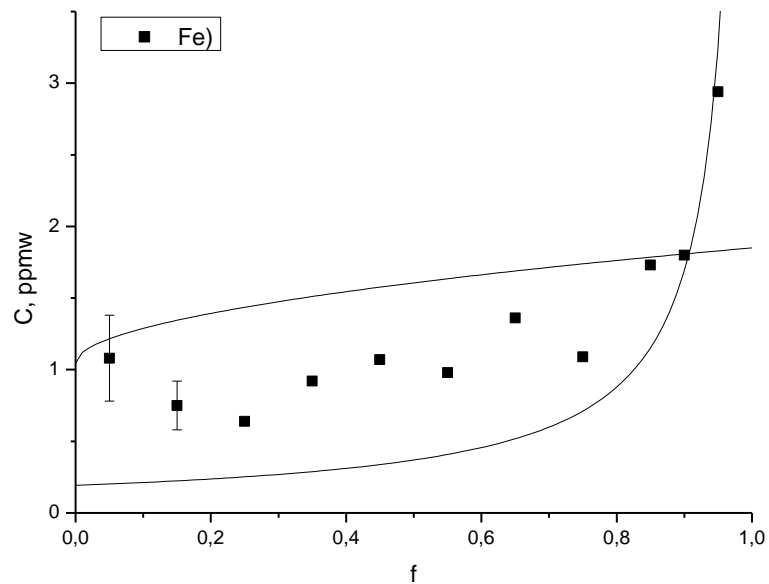
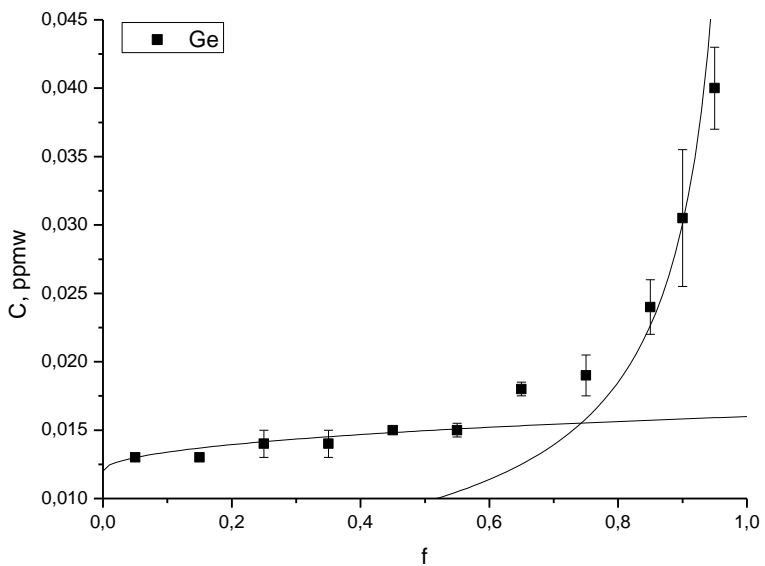
W.G. Pfann: *J. Met.*, 1952, v. 1, pp. 70-72

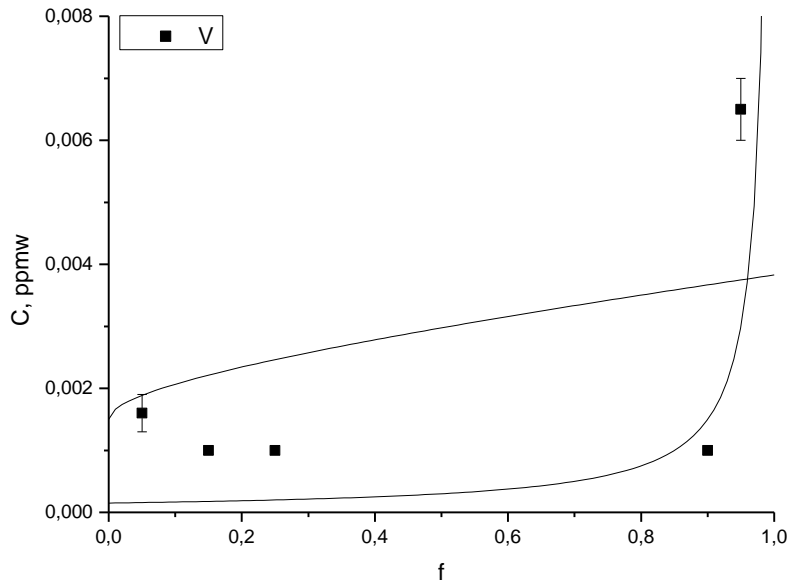




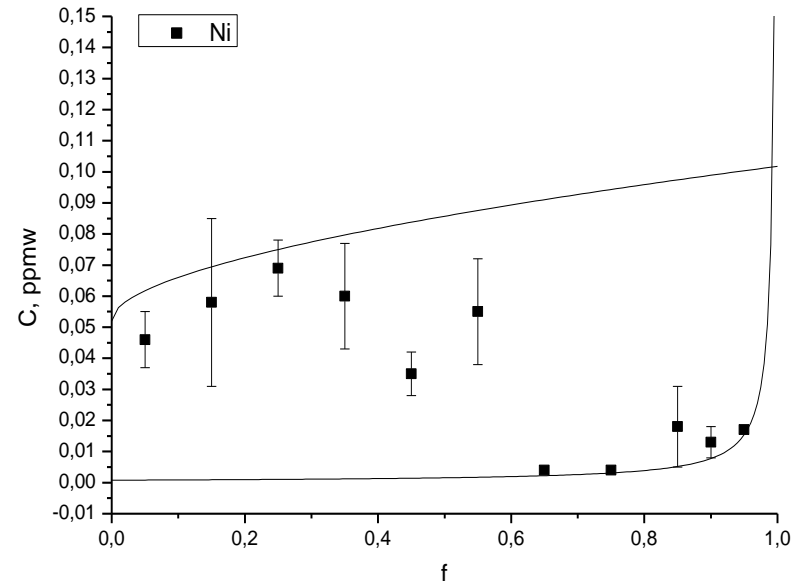
погрешность методики:  $\pm 64\%$  (от 0,002 до 0,050 ppmw Ge)

погрешность методики:  $\pm 76\%$  (от 5 до 25 ppmw Fe)

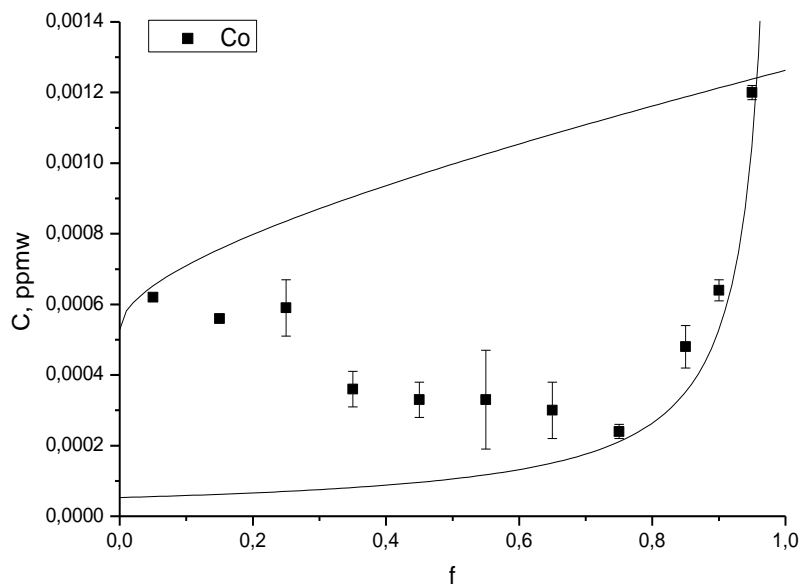




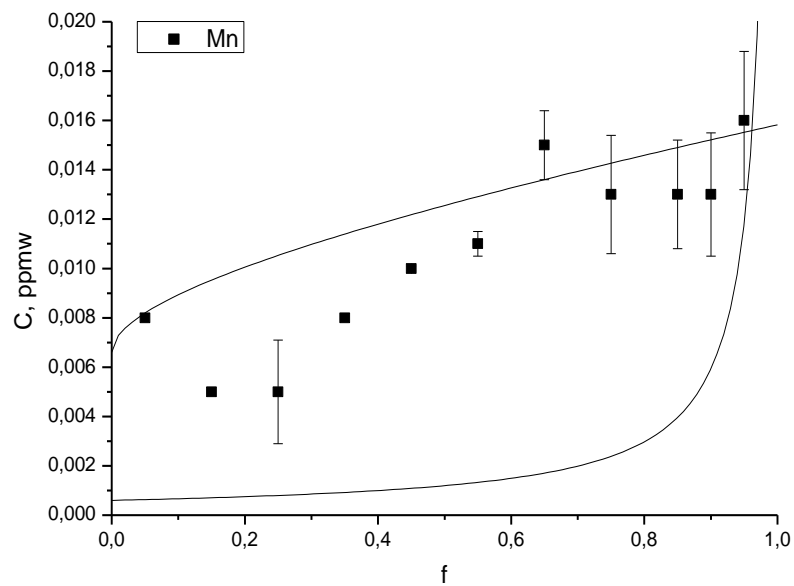
погрешность методики:  $\pm 67\%$  (от 0,1 до 0,6 ppmw V)



погрешность методики:  $\pm 64\%$  (от 0,02 до 0,2 ppmw Ni)



погрешность методики:  $\pm 61\%$  (от 0,01 до 0,07 ppmw Co)



погрешность методики:  $\pm 74\%$  (от 0,02 до 0,2 ppmw Mn)

Таблица 3. Составы исходных загрузок для выращивания mc-Si ( $C_0, \times 10^{16} \text{см}^{-3}$ )

Элемент	B	P	Al	Ca	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zr
№1 (99,77 ат.%)	23,1	-	841	193	47,6	597	-	-	342	<b>8450</b>	-	387	487
№2 (99,9976 ат.%)	0,43	1,34	8,5	13,89	5,29	5,04	2,71	0,47	0,56	<b>77,33</b>	1,8	3,02	2,05
№3 (99,9973 ат.%)	1,22	3,34	11	13,4	5,05	8,31	6,0	1,16	1,17	<b>70,2</b>	4,66	2,73	5,49
№4 (99,9985 ат.%)	0,42	1,33	7,9	12,36	4,34	3,96	2,01	0,61	0,5	<b>34,66</b>	1,56	2,23	1,85
№5 (99,999 ат.%)	0,08	0,47	6,6	12,3	4,03	2,1	0,3	0,38	0,2	<b>19,44</b>	0,23	2,02	0,29
Растворимость						<b>0,1</b>	<b>0,03</b>	<b>1,0</b>	<b>1,5</b>	<b>1,3</b>	<b>4,0</b>	<b>1,0</b>	<b>0,13</b>

Таблица 4. Эффективные коэффициенты распределения

mc-Si	Fe		Ni		V		Ge		Mn		Co	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
№1	-	0,002	-	0,006	-	-	-	-	-	0,001	-	-
№2	0,004	0,2	-	-	0,0005	0,005	0,3	0,85	-	-	-	-
№3	0,011	0,22	0,003	0,2	0,0002	0,0065	-	-	0,005	0,055	0,0001	0,001
№4	0,055	0,3	-	-	0,0015	0,015	0,3	0,6	0,02	0,17	-	-
№5	-	-	-	-	0,005	0,15	-	-	-	-	-	-



## ***Другие возможные причины отклонений полученных профилей распределения от математических моделей***

- Частичное перемешивание расплава с преобладанием диффузионного переноса вещества
- Отклонения от плоской формы фронта кристаллизации
- Межфазная кинетика

$$\alpha = \frac{\eta L}{ZkT_m}$$

$\alpha > 2$ . - атомно-гладкая поверхность

$\alpha < 2$ . - атомно-шероховатая поверхность

$\eta/Z < 1$ ,  $L/kT_m \approx 3,6$  (для **Si**)

Таким образом:

**В процессе выращивания мультикремния методом Бриджмена на основе рафинированного металлургического кремния с чистотой, выше 99,99 ат.%, необходимо задание соотношения градиента и скорости  $G/V$  существенно выше минимального значения, обеспечивающего плоский фронт, поскольку уменьшение концентраций примесей группы железа в исходном кремнии до величин порядка предельной растворимости и ниже приводит к возрастанию их эффективных коэффициентов распределения в условиях кристаллизации, сохраняющих преобладание диффузионного переноса вещества.**

## **Выводы**

- 1. Методом Бриджмена на плоском дне тигля получен устойчивый монокристаллический рост кремния в результате зародышеобразования в направлении от центра к периферии плоского дна тигля и от центра к периферии послойно растущей поверхности. В соответствующих условиях процесса происходит значительное подавление свободной конвекции и рост кристалла в режиме, близком к теплопроводности.**
- 2. Распределение примесей в слитке мультикремния, получаемом на основе рафинированного металлургического кремния с чистотой ниже 99,9 ат.%, существенным образом зависит от линейной скорости кристаллизации. При соотношении градиента температуры и скорости роста  $G/V$  ниже критического значения, находящегося в интервале от  $3 \cdot 10^8$  К·с/м<sup>2</sup> до  $4 \cdot 10^8$  К·с/м<sup>2</sup>, происходит срыв плоского фронта кристаллизации в результате концентрационного переохлаждения, которое наступает при увеличении концентрации примесей в пограничном слое до величины порядка 1 ат. %.**
- 3. Плотность межзёренных границ общего типа в слитке mc-Si существенным образом зависит от скорости равномерного вращения системы тигель-расплав-кристалл. При оптимальной скорости кристаллизации, предотвращающей концентрационное переохлаждение, вращение системы со скоростью выше критической является препятствием формированию материнских зёрен поперечного размера  $\sim 1$  см.**
- 4. В процессе выращивания мультикремния методом Бриджмена на основе рафинированного металлургического кремния с чистотой, выше 99,99 ат.%, необходимо задание соотношения градиента и скорости  $G/V$  существенно выше минимального значения, обеспечивающего плоский фронт, поскольку уменьшение концентраций примесей группы железа в исходном кремнии до величин порядка предельной растворимости и ниже приводит к возрастанию их эффективных коэффициентов распределения в условиях кристаллизации, сохраняющих преобладание диффузионного переноса вещества.**



*Спасибо за внимание!*

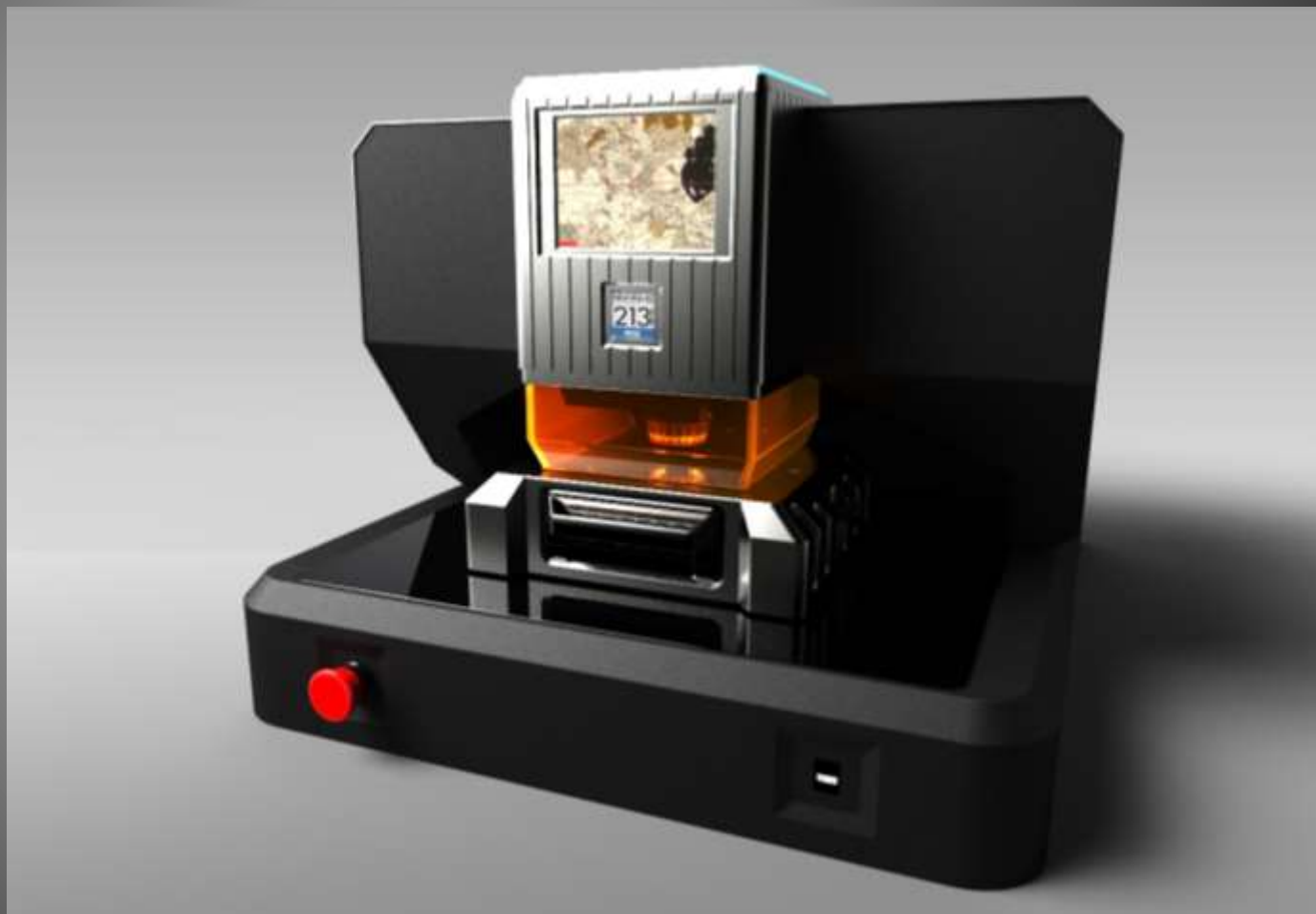
# Использование метода ИСП– МС с лазерной абляцией в изучении распределения элементов–примесей в кварците и кремнии

Брянский Н.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Применение метода: в геохронологии, в исследовании газо–жидкостных включений в горных породах, изучение распределения химических элементов по глубине образца.

# Общий вид платформы лазерной абляции (испарения)

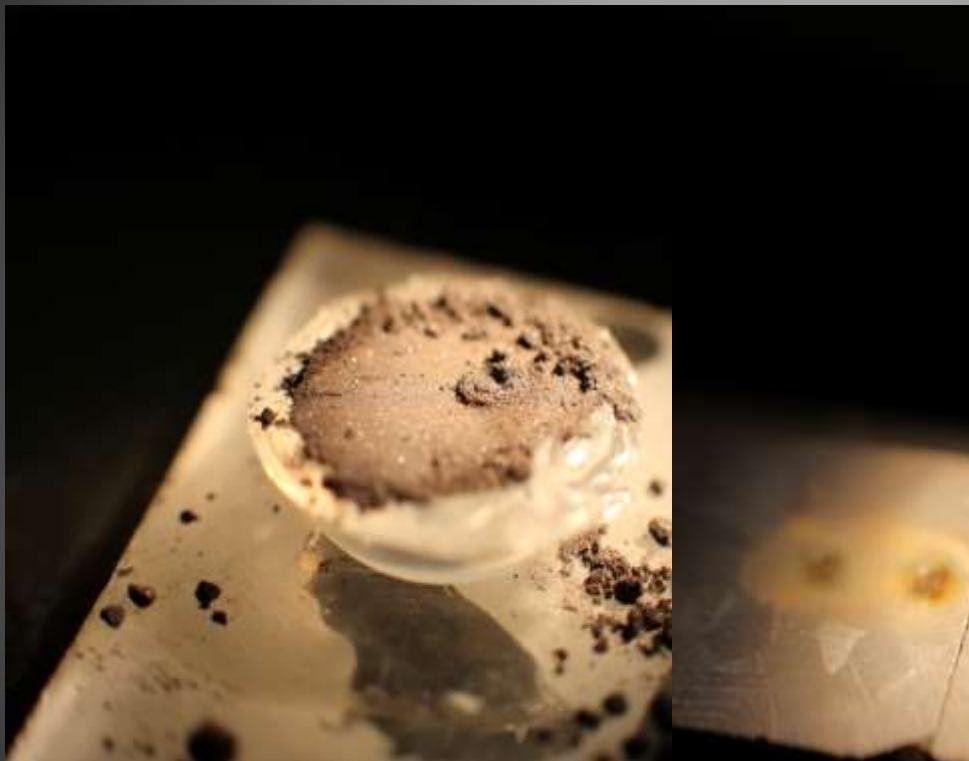


Плотность энергии Nd:YAG лазера  $30 \text{ J/cm}^2$   
Диаметр пятна лазера от  $3 \text{ мкм}$  до  $110 \text{ мкм}$   
Длина импульса  $< 4 \text{ нс}$

# Пробоподготовка к анализу

- ▶ Основное требование – гладкая поверхность образца, параллельная его основанию
- ▶ Размер до (ВхШхД) 2,5х9х9 см
- ▶ Минимальный объём образца для анализа  $5\text{мкм} \times 0,1\text{мм}^2$ , только в этом случае полученного аэрозоля хватит, чтобы зафиксировать его масс-спектрометром

# Примеры последствий прожига образцов





# Основные требования для анализа методом:

- ▶ Правильно подготовленный образец пробы.
- ▶ Стандартный гомогенный образец идентичного состава пробы.

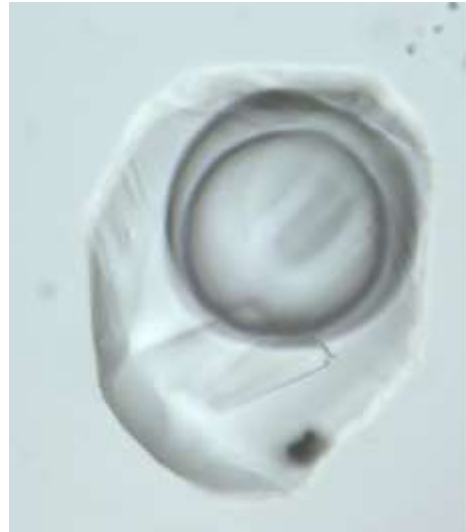
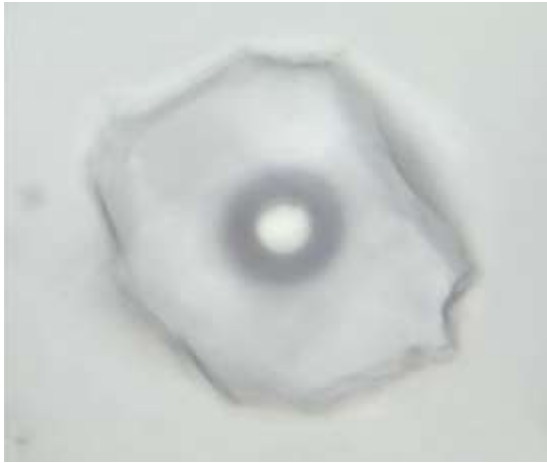
Анализ с помощью лазерной абляции обладает такими же ограничениями по влиянию матрицы на сигнал элементов, как при масс-спектрометрии растворов, плюс химико-физическими процессами, происходящими под воздействием лазера, например – элементное фракционирование

# Проведённые исследования

- ▶ Анализ элементного состава в газо–жидкостных включениях кварцита
- ▶ Определение элементного состава кремния
- ▶ Определение элементов в разрезе образца

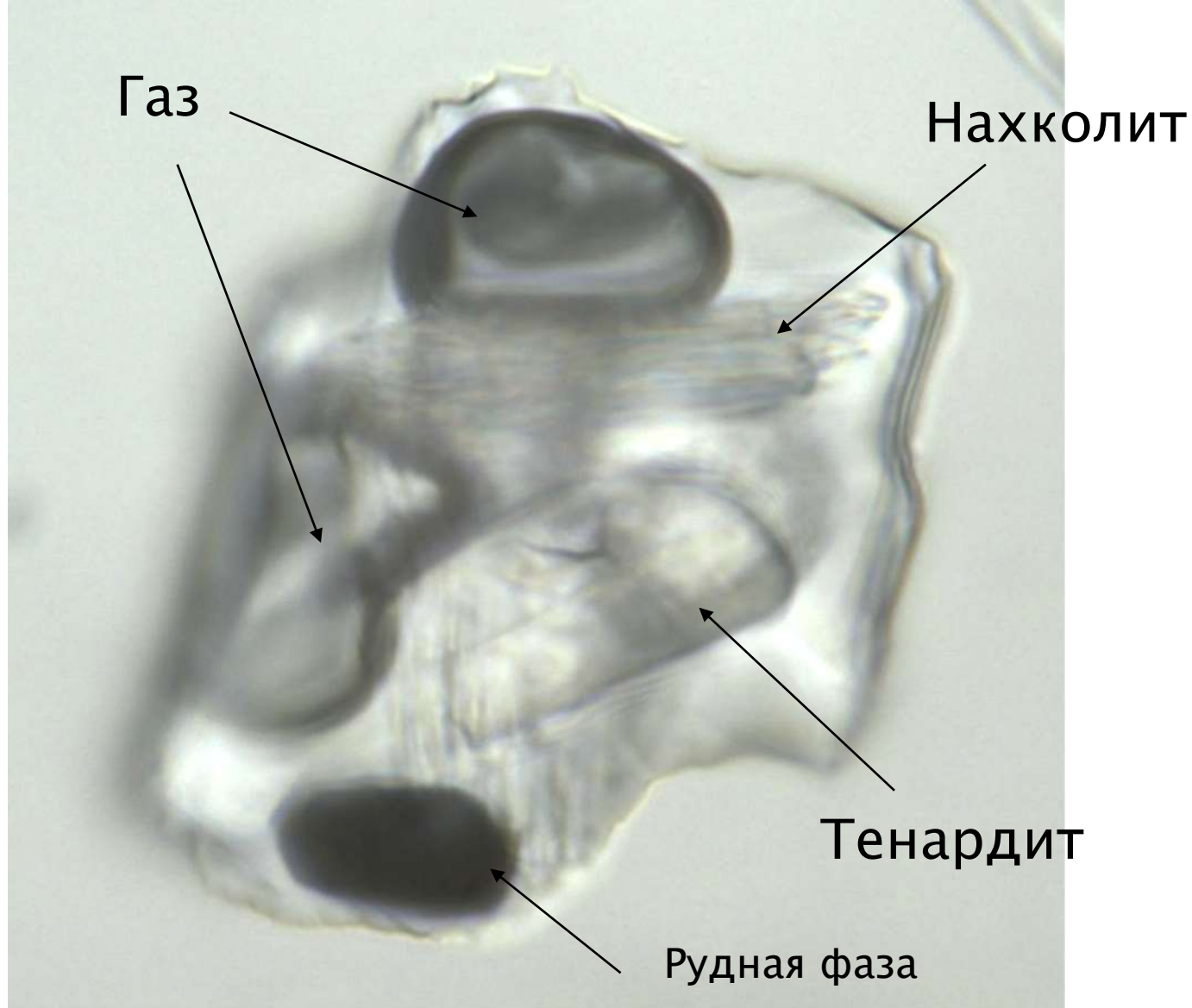
# Анализ элементного состава в газо–жидкостных включениях

# Применение LA-ICP-MS в термобарогеохимии

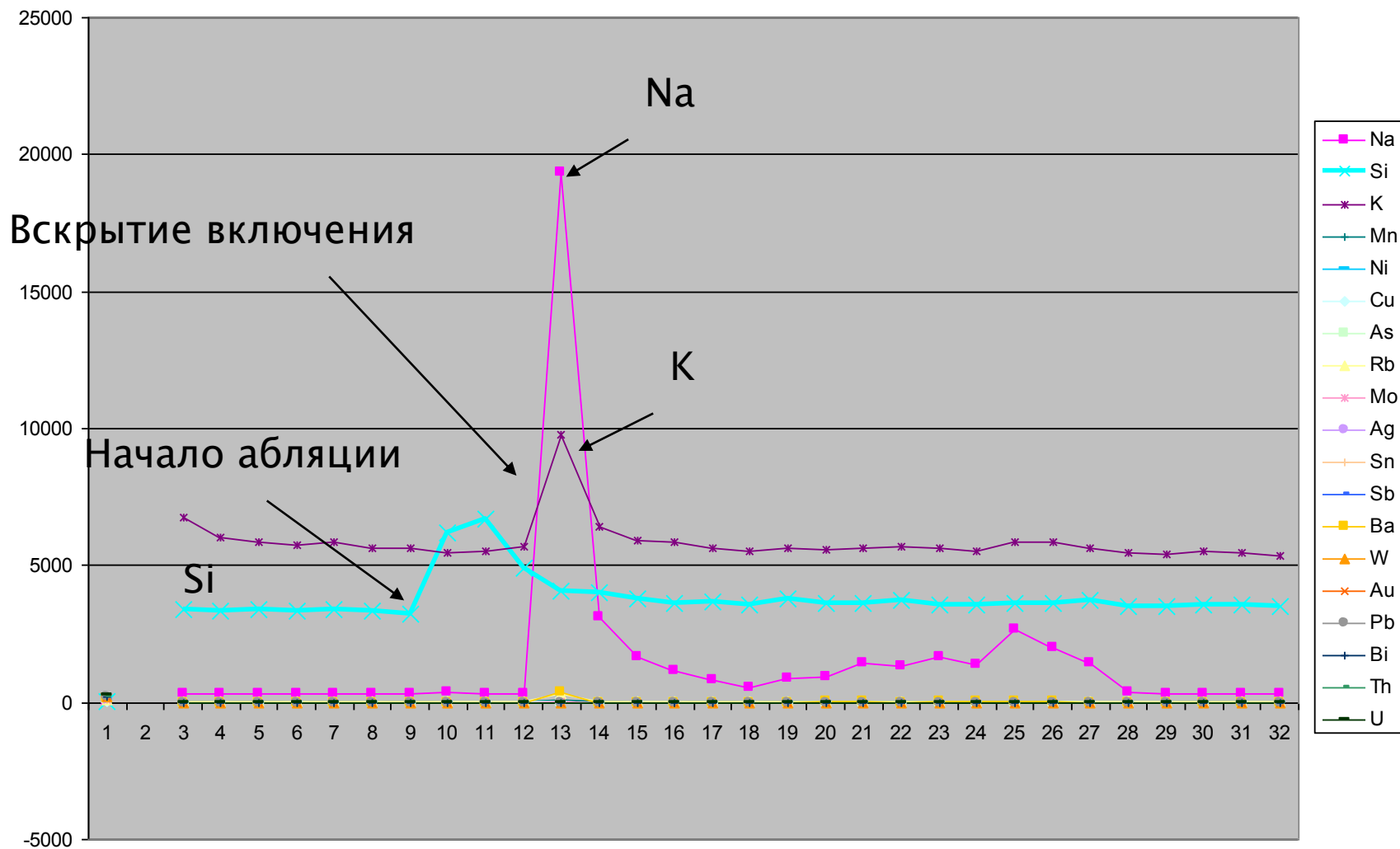


Метод LA-ICP-MS позволяет определять в составе расплавных и флюидных включений присутствие широкого спектра петрогенных и рудных элементов (B, Al, Na, S, K, Ca, Mg, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Sn, Ag, Sb, Cs, W, Au, Hg, Pb, Bi, Th, U и РЗЭ )

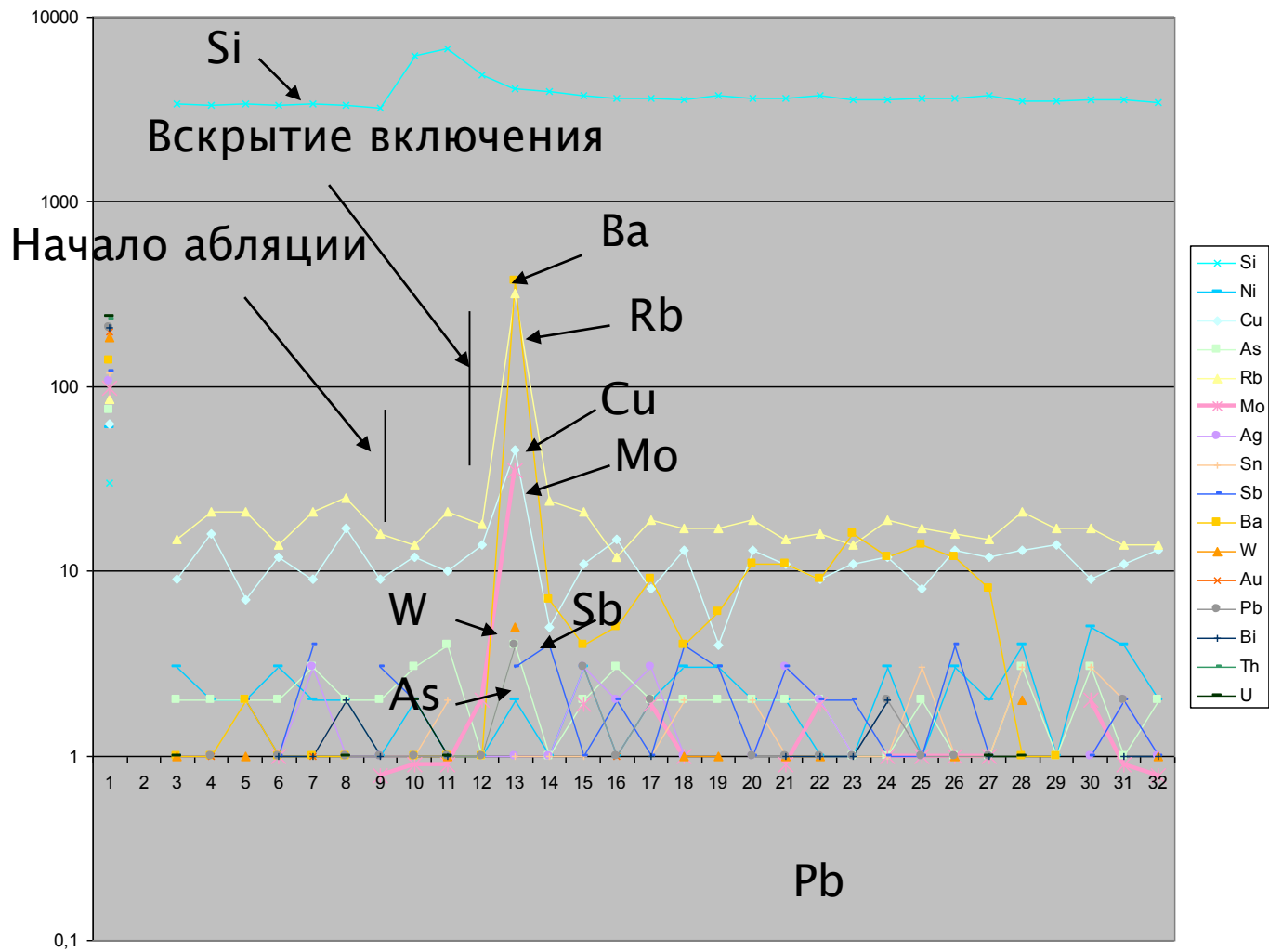
Использование одного из преобладающих в составе включения элемента в качестве внутреннего стандарта (обычно Na) дает возможность рассчитать концентрации остальных элементов и оценить их содержания в магматическом расплаве или в гидротермальном флюиде.



Многофазное флюидное включение в кварце, преобладающие в его составе солевые компоненты – тенардит и нахколит.  
Месторождения Самозловское (Cu, Au, U), центральный Алдан.



Аналитический сигнал полученный при лазерной абляции флюидного включения. Видны четкие сигналы от Na и K, преобладающих в составе включения.



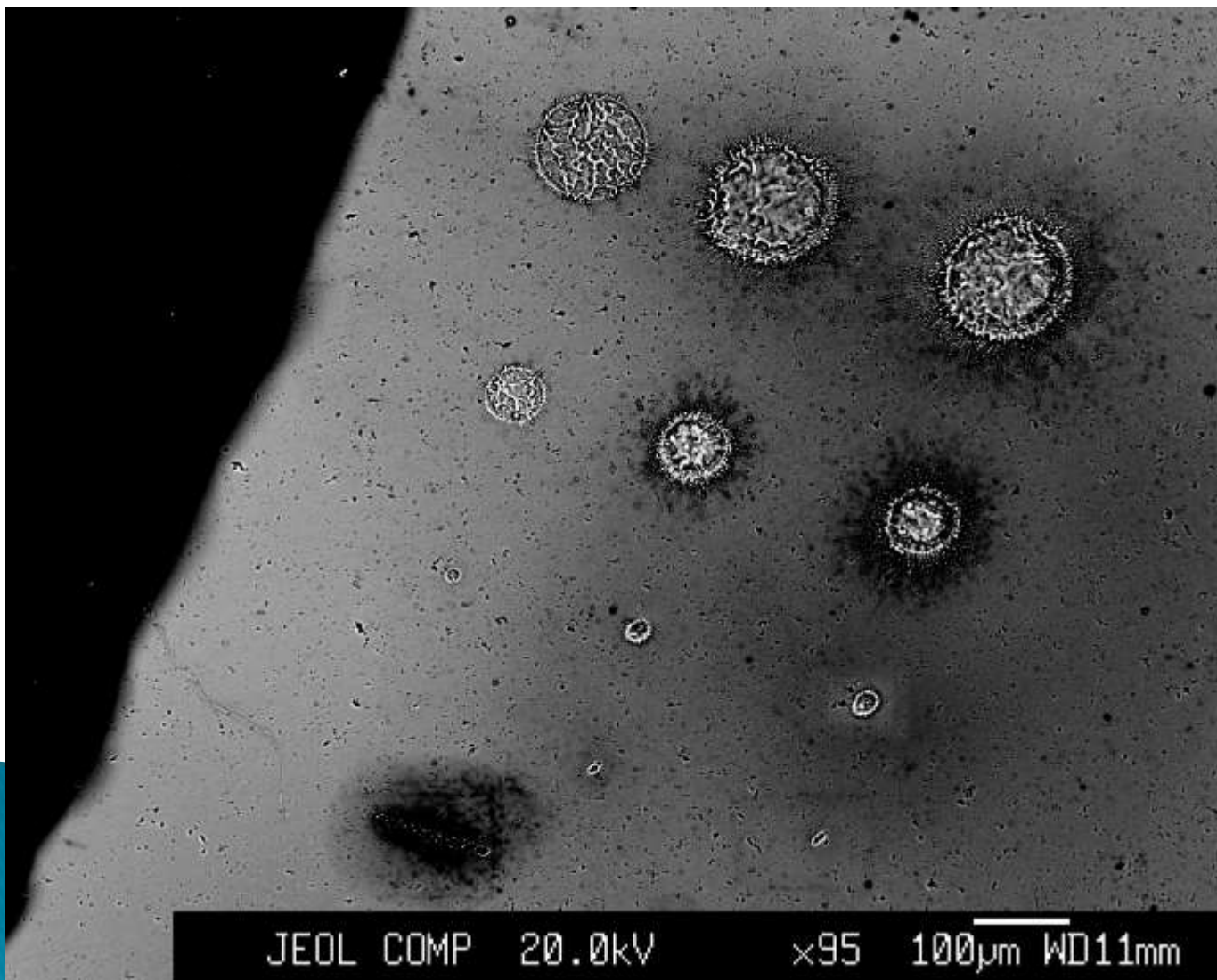
Аналитические сигналы от присутствующих в составе включения рудных элементов

# Сканирование изотопов, ИМП.

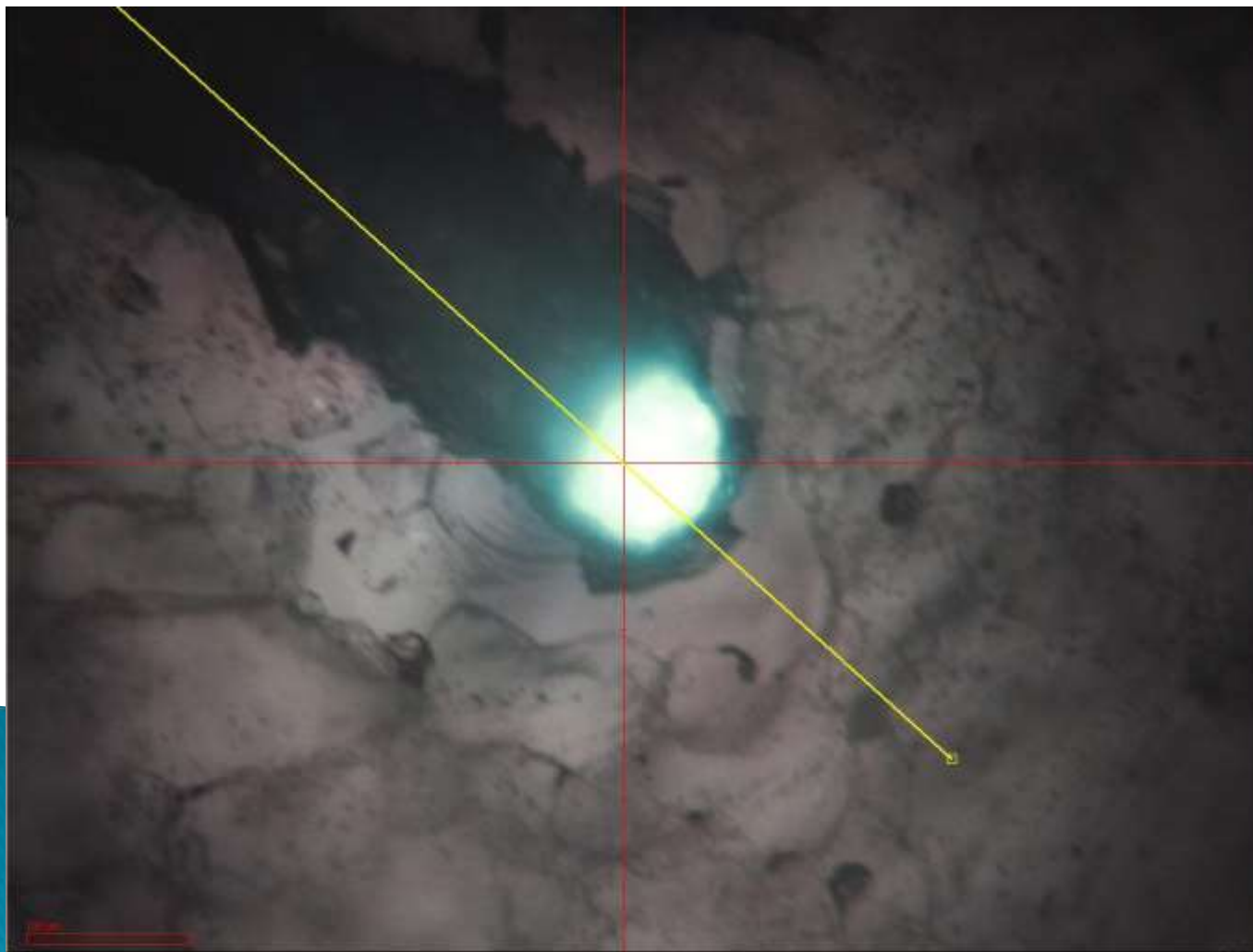
Analyte	Li	B	C	F	Ne	Na	Mg	S	Cl	K	Mn	Fe	
Mass		7	11	12	19	20	23	24	32	35	39	55	57
1		3	0	43615	135	271	198	3	8484	18	446	7	7
2		2	0	43292	117	261	185	1	8333	23	462	7	20
3		2	0	44326	110	290	195	2	8397	18	462	4	6
4		2	12	45523	127	255	202	1	8359	19	494	8	9
5		1	1	41458	125	267	185	1	8575	25	503	6	9
6		15	0	43396	124	269	202	1	8379	18	456	5	8
7		3	0	43224	115	265	200	9	8495	21	457	16	8
8		0	0	43610	130	246	193	1	8559	17	475	6	14
9		2	1	43342	127	295	186	1	8664	19	482	4	9
10		2	5	44176	127	287	4408	6123	8724	57	3468	6	87
11		36	7	95460	134	335	15256						
12		43	19	120833	123	249	9518	6226	8919	126	2013	24	15
13		78	17	111471	128	280	12437	2476	8800	157	4346	42	18
14		46	13	117523	106	264	6864	1782	8700	121	2904	21	8
15		34	18	103115	117	267	5099	1834	8714	96	1738	69	12



# Элементное фракционирование

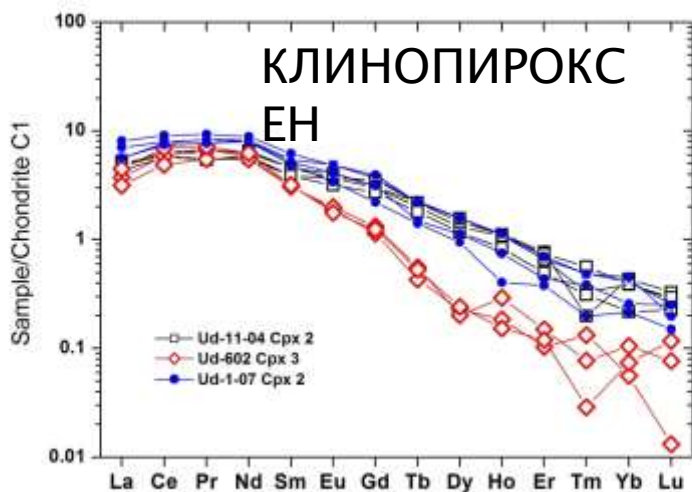
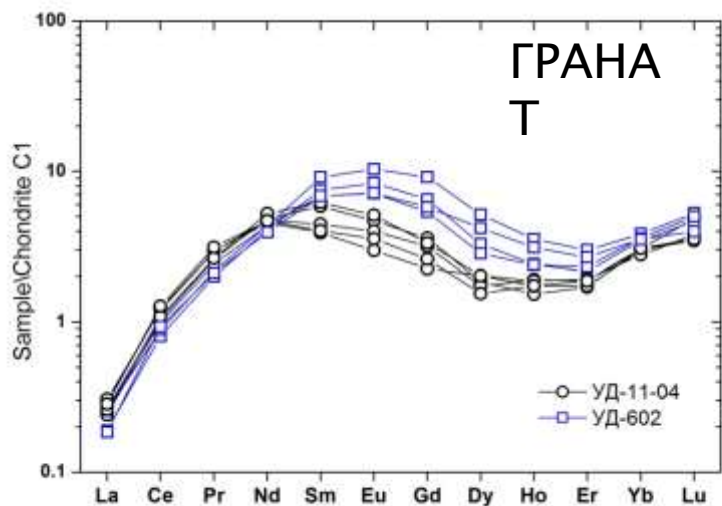


# Поведение кристалла под воздействием лазера

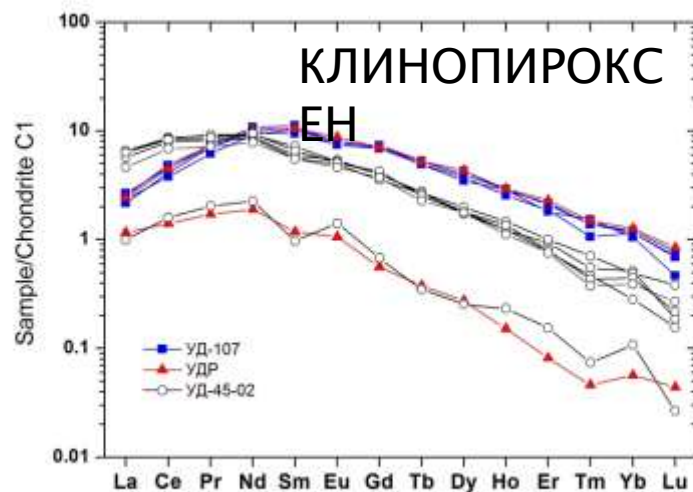
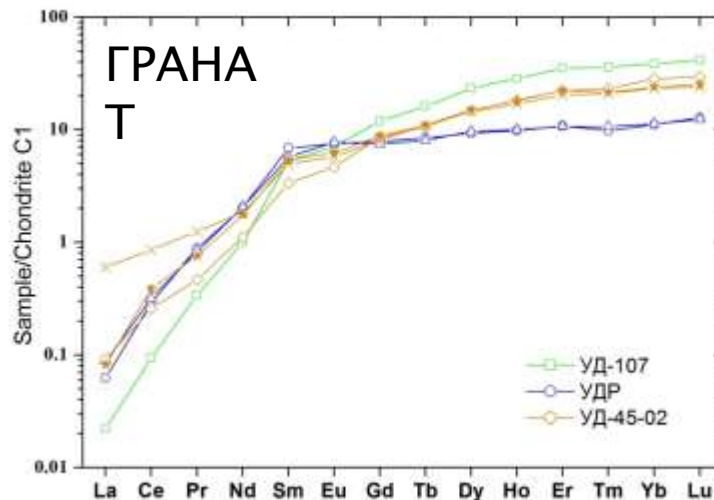


# Спектры распределения редкоземельных элементов в минералах пород мантийных ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная

## Лерцолиты

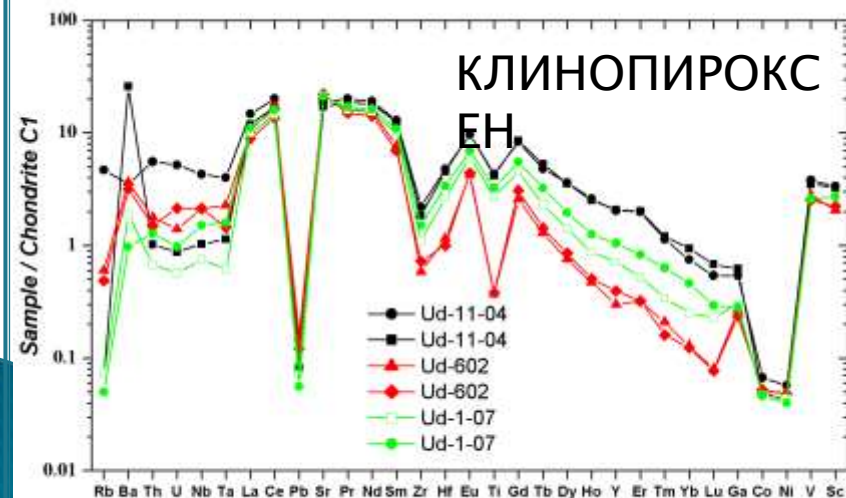
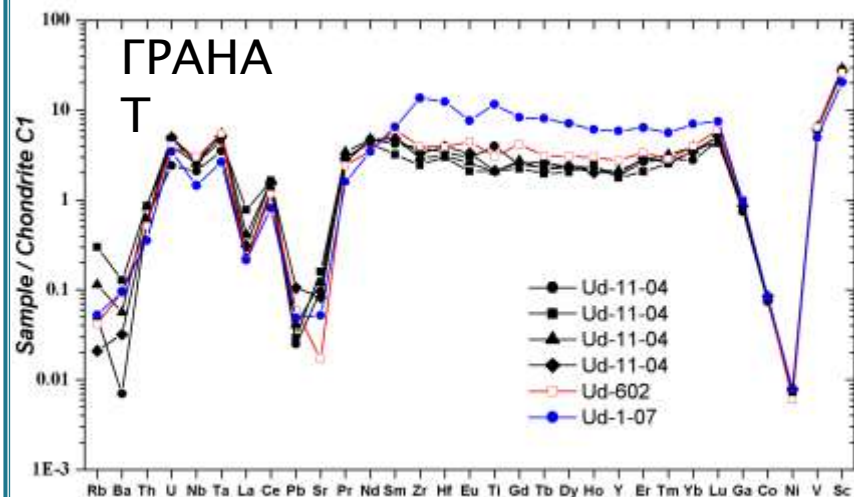


## Эклогиты

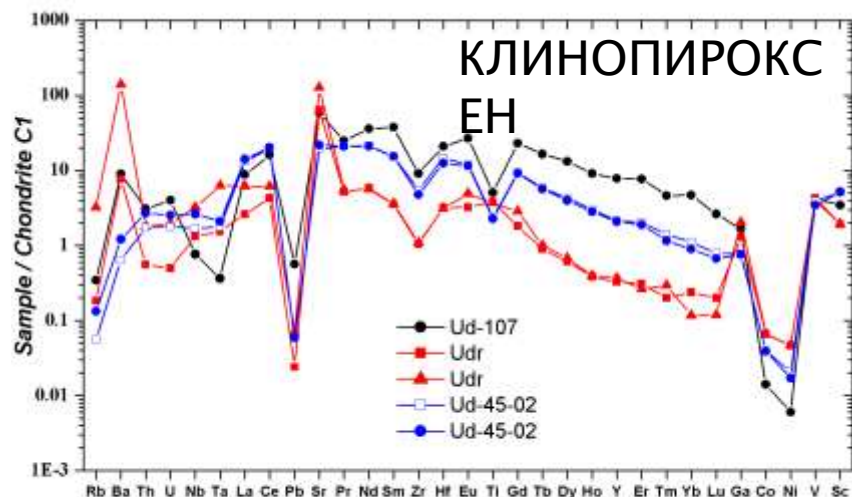
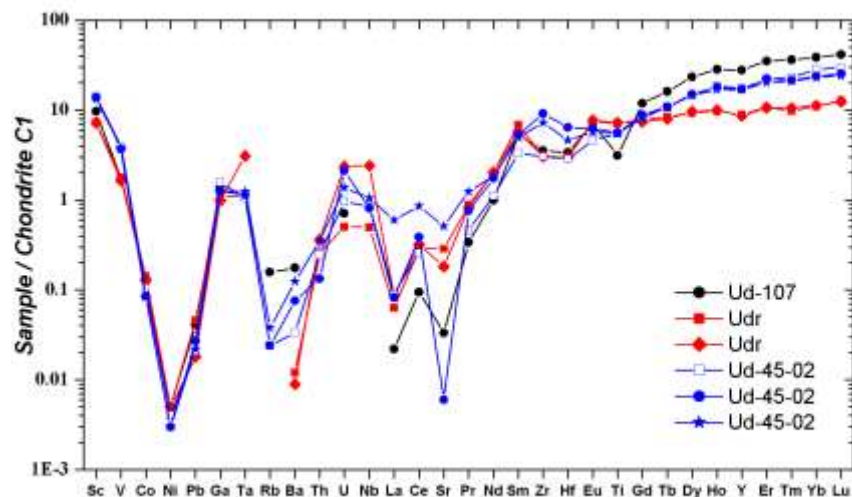


# Содержания редких и рассеянных элементов в минералах пород мантийных ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная

## Лерцолиты



## Эклогиты



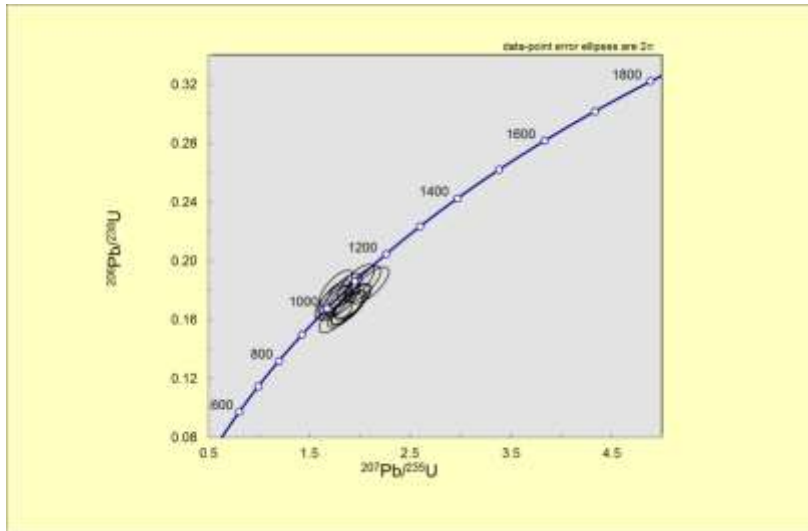
# Определение U–Pb возраста стандартного циркона №91500

## U–Pb изотопные данные для цирконов 91500, определенные ЛА–ИСП–МС

Th/U	204Pb/206Pb	207Pb/206Pb	Error	206Pb/238U	Error	207Pb/235U	Error	238U–206Pb age (Ma)	Error	235U–207Pb age (Ma)	Error
			2σ		2σ		2σ		2σ		2σ
0.30	n. d	0.0765	± 0.0038	0.1737	± 0.0098	1.833	± 0.137	1 032.6	± 58.1	1 057.3	± 79.3
0.30	0.00036	0.0808	± 0.0039	0.1685	± 0.0095	1.877	± 0.139	1 003.7	± 56.4	1 073.0	± 79.3
0.31	n. d	0.0816	± 0.0040	0.1684	± 0.0095	1.894	± 0.141	1 003.4	± 56.4	1 079.0	± 80.3
0.31	n. d	0.0723	± 0.0037	0.1722	± 0.0097	1.716	± 0.130	1 024.1	± 57.6	1 014.3	± 76.9
0.30	n. d	0.0811	± 0.0040	0.1720	± 0.0097	1.923	± 0.144	1 023.0	± 57.5	1 089.0	± 81.4
0.30	n. d	0.0807	± 0.0042	0.1664	± 0.0094	1.852	± 0.142	992.3	± 56.0	1 064.1	± 81.6
0.29	n. d	0.0744	± 0.0039	0.1716	± 0.0097	1.759	± 0.135	1 020.7	± 57.5	1 030.4	± 79.2
0.31	n. d	0.0769	± 0.0040	0.1852	± 0.0102	1.963	± 0.149	1 095.3	± 60.5	1 102.8	± 83.9
0.30	n. d	0.0745	± 0.0040	0.1794	± 0.0099	1.844	± 0.141	1 063.9	± 58.8	1 061.1	± 81.3
0.32	n. d	0.0811	± 0.0042	0.1730	± 0.0096	1.936	± 0.146	1 028.8	± 56.8	1 093.5	± 82.6
0.32	n. d	0.0830	± 0.0041	0.1835	± 0.0101	2.100	± 0.155	1 086.1	± 59.8	1 148.9	± 84.7
0.30	n. d	0.0787	± 0.0041	0.1622	± 0.0090	1.760	± 0.133	969.1	± 53.5	1 030.8	± 78.0
0.30	n. d	0.0725	± 0.0037	0.1750	± 0.0096	1.750	± 0.131	1 039.4	± 57.2	1 027.1	± 77.0
0.31	n. d	0.0705	± 0.0037	0.1814	± 0.0100	1.763	± 0.134	1 074.8	± 59.2	1 032.0	± 78.3
0.30	n. d	0.0798	± 0.0039	0.1842	± 0.0101	2.028	± 0.150	1 089.7	± 60.0	1 124.7	± 83.0

# Определение возраста стандартного циркона №91 500

Диаграмма с конкордией

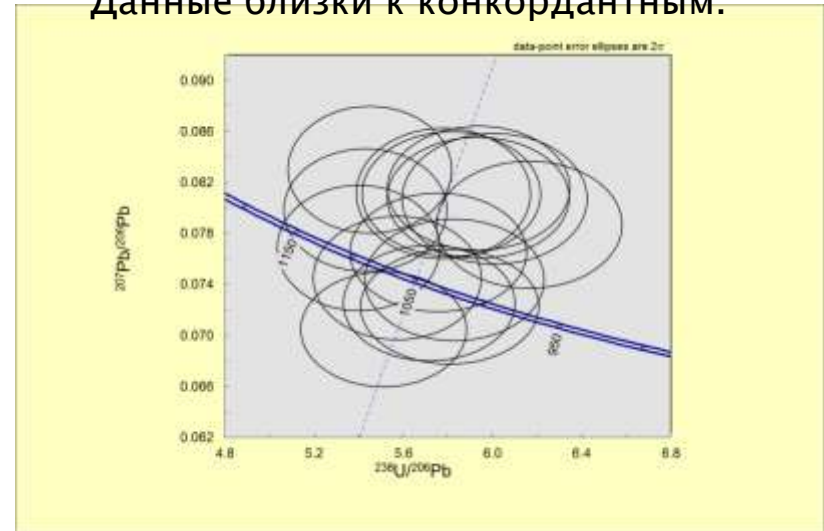


Распределение значений определений возраста ( $^{235}\text{U}$ – $^{207}\text{Pb}$ ) в точке и плотность вероятностей

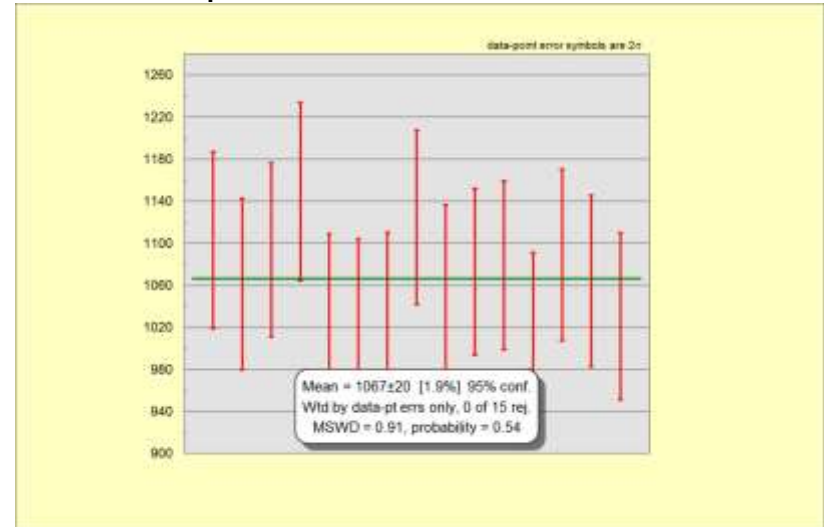


Диаграмма с конкордией Тетра-Вассербурга.

Данные близки к конкордантным.



Средневзвешенное значение возраста  $1067 \pm 20$  млн.лет



Спасибо за внимание.



**ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ И УСЛОВИЯ  
ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ**



Кварц является одним из наиболее распространенных минералов магматических, метаморфических, гидротермальных, гипергенных и осадочных пород и одним из наиболее востребованных промышленностью видов минерального сырья. Изучению минералогии и геологии кварцевых месторождений посвящено огромное количество работ.

Г.Н. Вертушков, Е.П. Мельников, Э.Ф.Емлин, В.С. Балицкий,  
В.В. Буканов, Н.П. Ермаков, А.Е. Карякин,  
А.И.Захарченко Г.Г.Лемлейн, Ю.А. Поленов, В.Н. Огородников

**Захарченко** - зональное строение гранитных пегматитов

**Карякин** – зависимость минерального состава кварца от состава вмещающих пород

**Мельников и др** - классификация месторождений кварца

**Емлин и др.** – описание месторождений жильного кварца Среднего и Южного Урала

**Буканов, Кузнецов** – кварц Приполярного Урала

Главнейшие генетические и промышленные типы природных кварцевых образований

Класс	Генетический тип	Хрустале- и кварц-содержащие и хрустале-, кварценозные формации	Генотипы месторождений	Классы кварцевого сырья исходных формаций	Примеры	Классы кварцевого сырья диафорированных формации	Генотипы месторождений кварца
I. Постмагматическая	I.A Пегматитовый	I.A.1 Редкометалльно-пегматитовая	Темелла (Финляндия); Хагендорф (ФРГ); Воджина (Австралия); Бикита (Зимбабве)	ХОНЭКВАРЦ Тикокварц	I.A.1 (Г)	Тикокварц	Лас-Тапиас (Аргентина); Мугояжары (СССР) Серидозинью (Бразилия)
		I.A.2. Хрустале-носно-пегматитовая	Украина, Казахстан (СССР)	ПЬЕЗОКВАРЦ	I.A.1 (X) I.A.2 (X) I.A.3 (X)	ПЬЕЗОКВАРЦ Пьезокварц	Эспирито-Санта (Бразилия) Баян-Обо (МНР)
		I.A.3. Силекситовая	Урал, Казахстан (СССР)	ЭТЭРО-КВАРЦ ХОНЭКВАРЦ Тикокварц	I.A.3 (Д) I.A.3 (X)	ЭТЭРОКВАРЦ, ХОНЭКВАРЦ Пьезокварц	Урал (СССР); Кассоиги (Ангола) Баян-Обо (МНР)
	I.B Пневматолито-гидротермальный	I.B.1 Кварцево-апоскарновая	Трепча (СФРЮ) Азегур (Марокко)	—	I.B.1 (X)	Тикокварц, ПЬЕЗОКВАРЦ	Кинг-Айленд (Австралия) Янзяолин (КНР)
		I.B.2 Кварцево-апогрейзенювая	Авока, Ардлетан, Плай-мер Ривер (Австралия)	—	I.B.2 (X)	Тикокварц, ПЬЕЗОКВАРЦ	Кингсгойт, Вольфрам-К Петфорд (Австралия)
		I.B.3 Кварцево-полевошпатювая	Казахстан	Этэрокварц	I.B.3 (X)	Тикокварц, ПЬЕЗОКВАРЦ	Урал, Тянь-Шань (СССР)
		I.B.4 Вторично-кварцитювая	Коунрад, Семи-Бугу (СССР)	Этэрокварц	I.B.4 (X)	Пьезокварц	Урал, Казахстан (СССР)
		I.B.5 Кварцево-пропилитювая	Оуруо (Боливия); Крипл-Крик (США)	—	I.B.5 (X)	Пьезокварц	Льяльягуа (Боливия); Хаканджин (СССР)
		I.B.6 Кварцево-березитювая	Алтай (СССР) Джуно (США)	ЭТЭРО-КВАРЦ ХОИЭКВАРЦ	I.B.6 (Р) I.B.6 (X)	Тикокварц Пьезокварц	Урал, Якутия (СССР) Урал (СССР)
		I.B.7 Кварцево-аргиллизитювая	Ватиха, Шайтан (СССР)	—	I.B.7 (X)	ПЬЕЗОКВАРЦ	Тальян (СССР); Каразинью (Бразилия)
		I.B.8 Джаспероидная	Хайдаркан (СССР) Ваншань (КНР); Карлин (США)				

Эндогенная

Метаморфогенная

II. Ортомета морфический

II.Б Метаморфогенно-гидротермальный

III.А Метаморфогенно-осадочный

IV.А Эрозивно-осадочный

II.А.Метаморфогенно-пегматитовый

II.А.1 Слюдоносно-пегматитовая

II.А.2 Селектитовая

II.Б.1 Дистен-кварцево-метасоматитовая

II.Б.2 Дистен (эк-логит)-сланцевая кварцево-жильная

II.Б.3.Глаукофан-зеленосланцевая

II.Б.4 Зелено-сланцевая кварцево-жильная

II.Б.5 Диафторез-зеленосланцевая кварцево-жильная

III.А.1 Кварцитовый формационный ряд

III.А.2 Кварцево-песчаниковый формационный ряд

IV.А.1 Формационный ряд прибрежно-морских россыпей

Прибайкалье, Карелия (СССР)

Карелия (СССР) Раламани (Индия)

Урал (СССР)

Урал, Мугод-жары (СССР)

Урал (СССР)

Урал (СССР)

Урал (СССР), Шики-Шики (Бразилия)

Бакальское, Антоновское, Тарасовое (СССР)

Урцкое, Черемшанское (СССР), Клендова (ПНР), Глоссен, Вайсенфельд (ГДР)

Новоселовское, Люберецкое (СССР), Веферлинг, Хохенбок (ГДР), Стрелеч, Зрни (ЧССР), Бяла Гора (ПНР), Моль (Бельгия), Хальтерн, Грослебен (ФРГ)

ХОНЭКВАРЦ, Тикокварц

ЭТЭРОКВАРЦ, ХОНЭКВАРЦ

Хонэварц

ЭТЭРОКВАРЦ, Хонэварц

ХОНЭКВАРЦ, Тикокварц

Этэрокварц, Хонэварц

ЭТЭРОКВАРЦ, ХОНЭКВАРЦ

ЭТЭРОКВАРЦ

ЭТЭРОКВАРЦ

II.А.1 (Г) II.А.1 (Х)

II.А.2 (Г)

—

II.Б.2 (Р) II.Б.2 (Г)

II.Б.3 (Р)

II.Б.4 (Р) II.Б.4 (Х)

II.Б.5 (Х)

II.В.1 (П)

II.В.2 (П)

—

ТИКОКВАРЦ ПЬЕЗОКВАРЦ

ТИКОКВАРЦ

—

Тикокварц, ТИКОКВАРЦ

Тикокварц

ХОНЭКВАРЦ, Тикокварц ТИКОКВАРЦ ПЬЕЗОКВАРЦ

ТИКОКВАРЦ ПЬЕЗОКВАРЦ

Хонэварц, Тикокварц (?)

ХОНЭКВАРЦ

—

Урал (СССР) Байкальское (СССР)

Прибайкалье, Урал (СССР)

—

Мугод-жары (СССР) Урал (СССР)

Урал, Средняя Азия (СССР)

Урал, Западная Казakhstan (СССР)

Сети-Лангортсент (Бразилия)

Джетыгайское, Магнитное (СССР)

Бататейра (Бразилия)

—

Экзогенная

Осадочная

IV.Механического накопления

IV.А Эрозивно-осадочный

IV.А.1 Формационный ряд прибрежно-морских россыпей

Новоселовское, Люберецкое (СССР), Веферлинг, Хохенбок (ГДР), Стрелеч, Зрни (ЧССР), Бяла Гора (ПНР), Моль (Бельгия), Хальтерн, Грослебен (ФРГ)

ЭТЭРОКВАРЦ

—

—

—

# **ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ**

**I Магматические**

**II – Магматогенные**

**III – Пневматолитовые**

**1) Пегматитовые**

**2) Пегматоидные**

**IV – Гидротермальные**

**1) Кварцевые тела замещения**

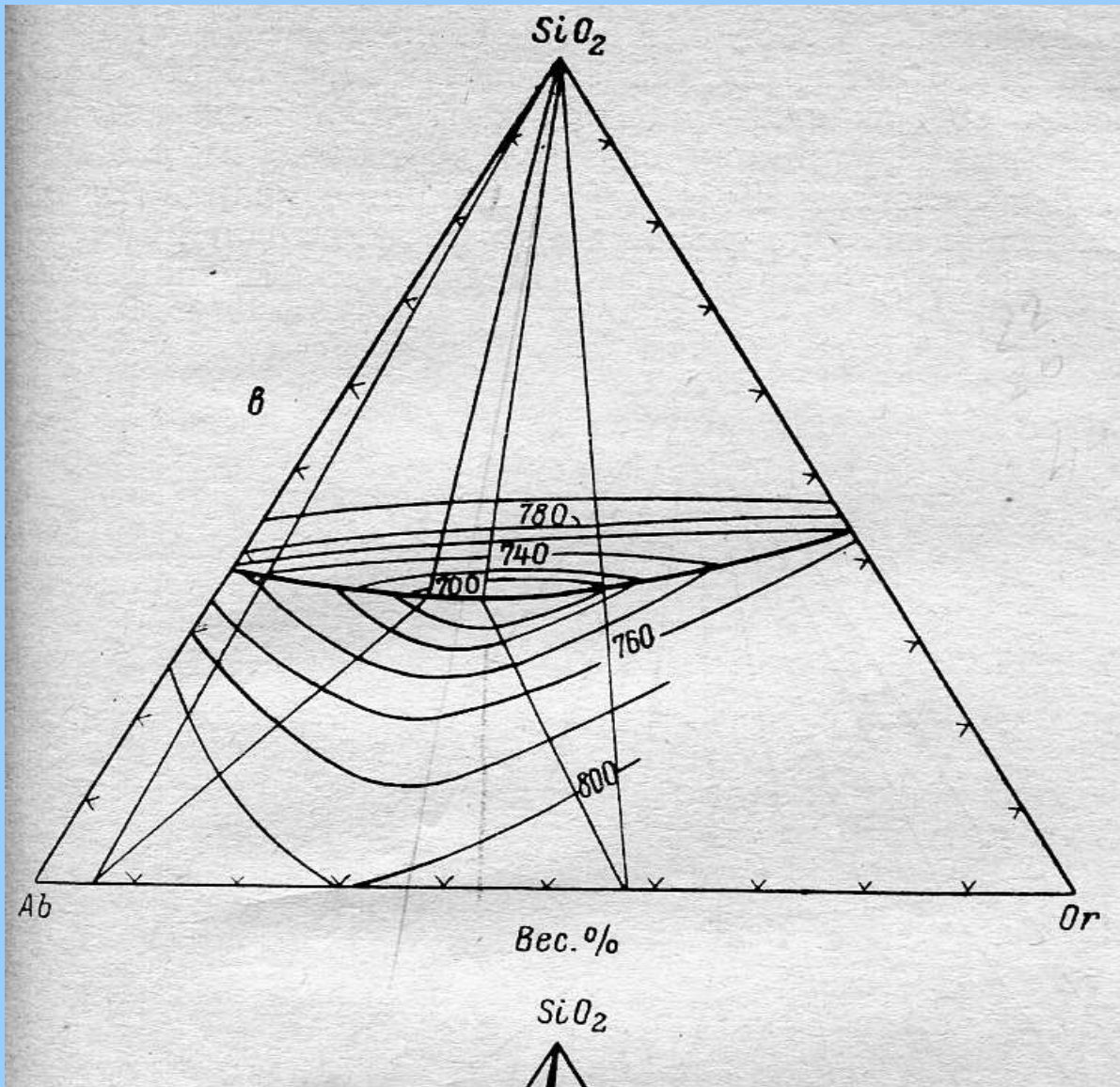
**2) Кварцевые тела заполнения**

**V – Кварциты**

**1) Осадочные детритовые**

**2) Осадочные хемогенные**

**3) Вторичные кварциты**



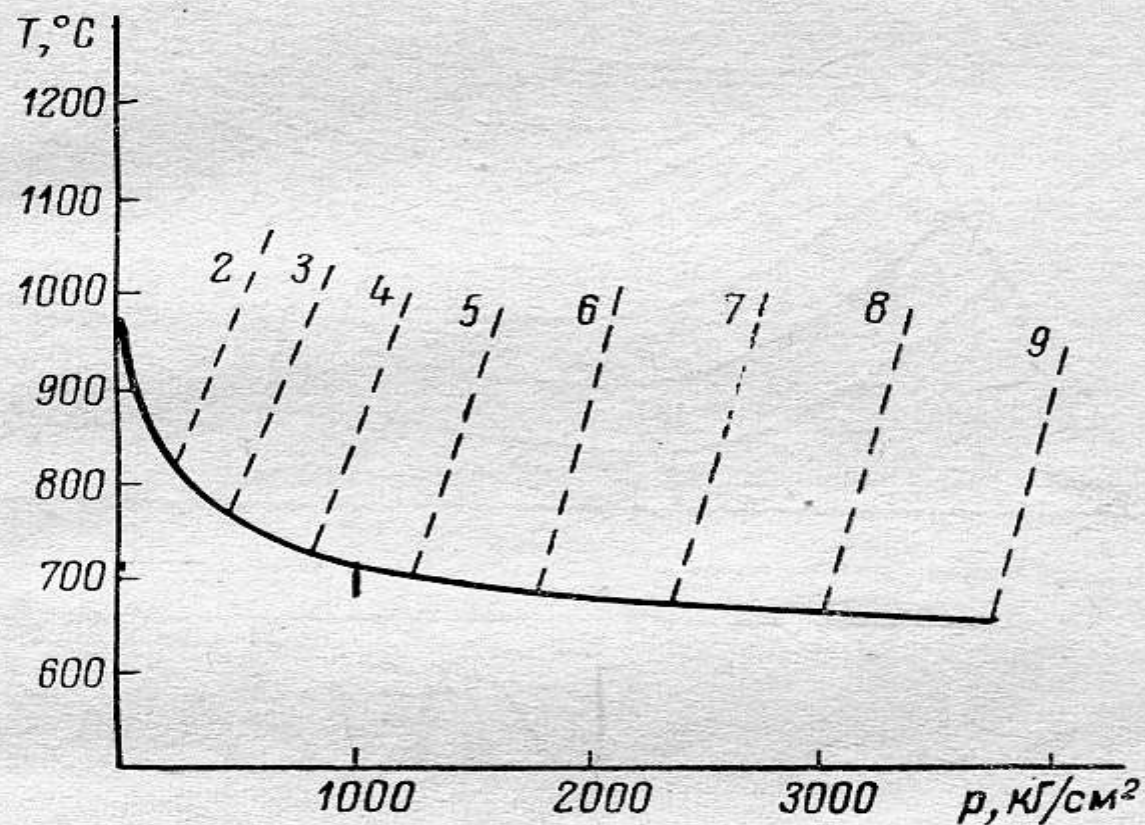
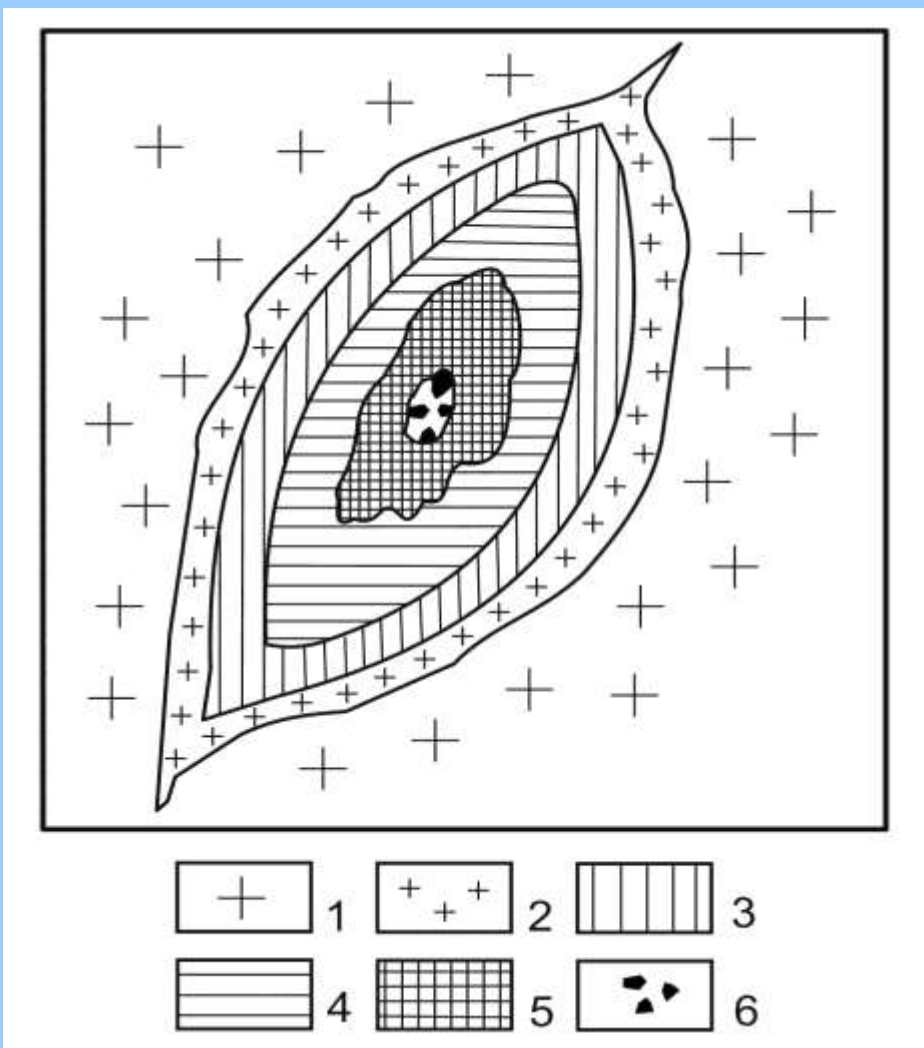


Рис. 86. Кривая «гранитного минимума» и содержание воды в координатах  $T-p$  [Tuttle, Bowen, 1958].

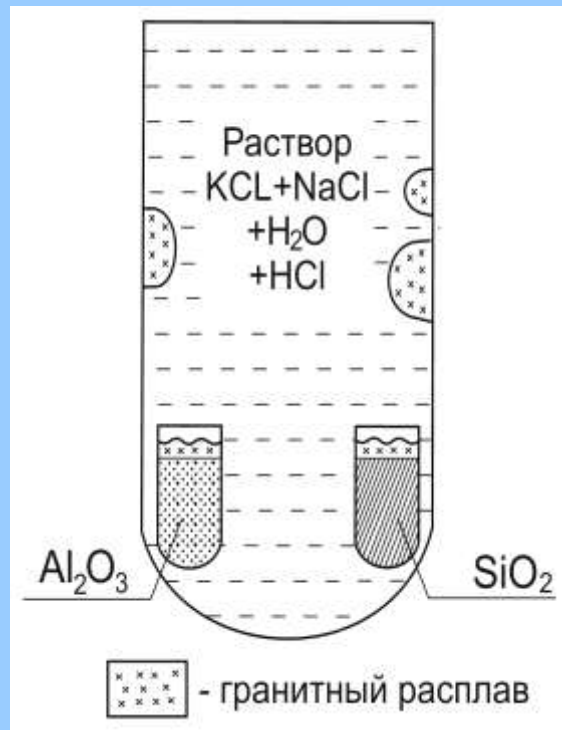
2 — 9 процентное содержание воды.



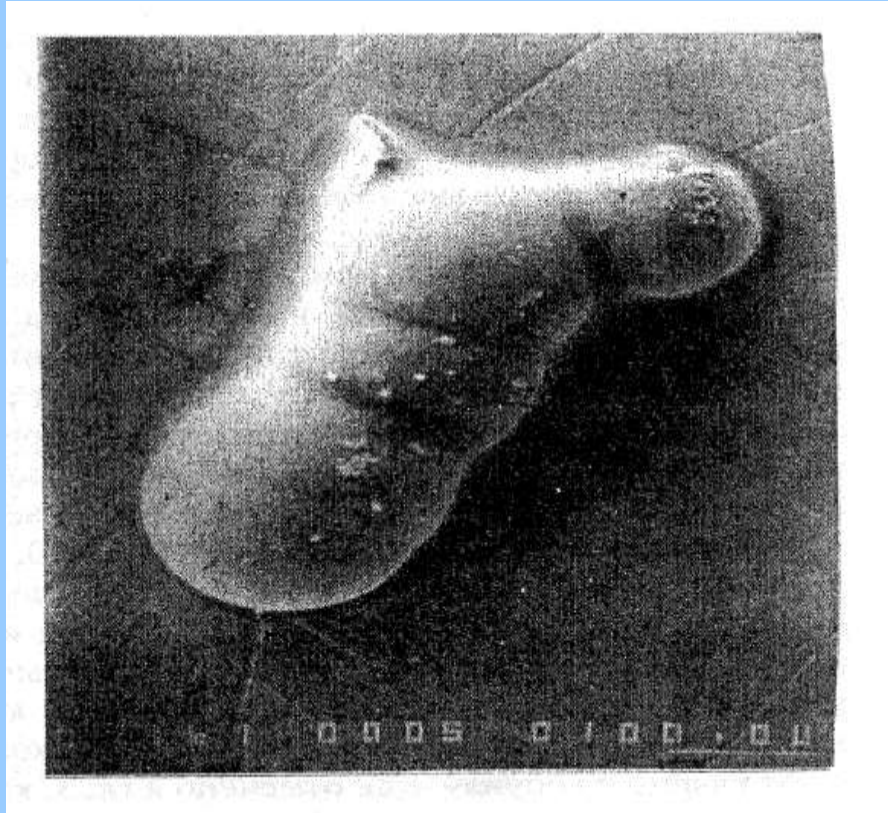
## Схематический разрез гранитного пегматита

- 1 – биотитовый гранит
- 2 – аляскитовый гранит
- 3 - графический пегматит
- 4 – микроклин
- 5 – кварцевое ядро
- 6 – хрусталеносная полость





## Синтез гранитного расплава из флюида



Капля гранитного расплава выделившегося из флюида

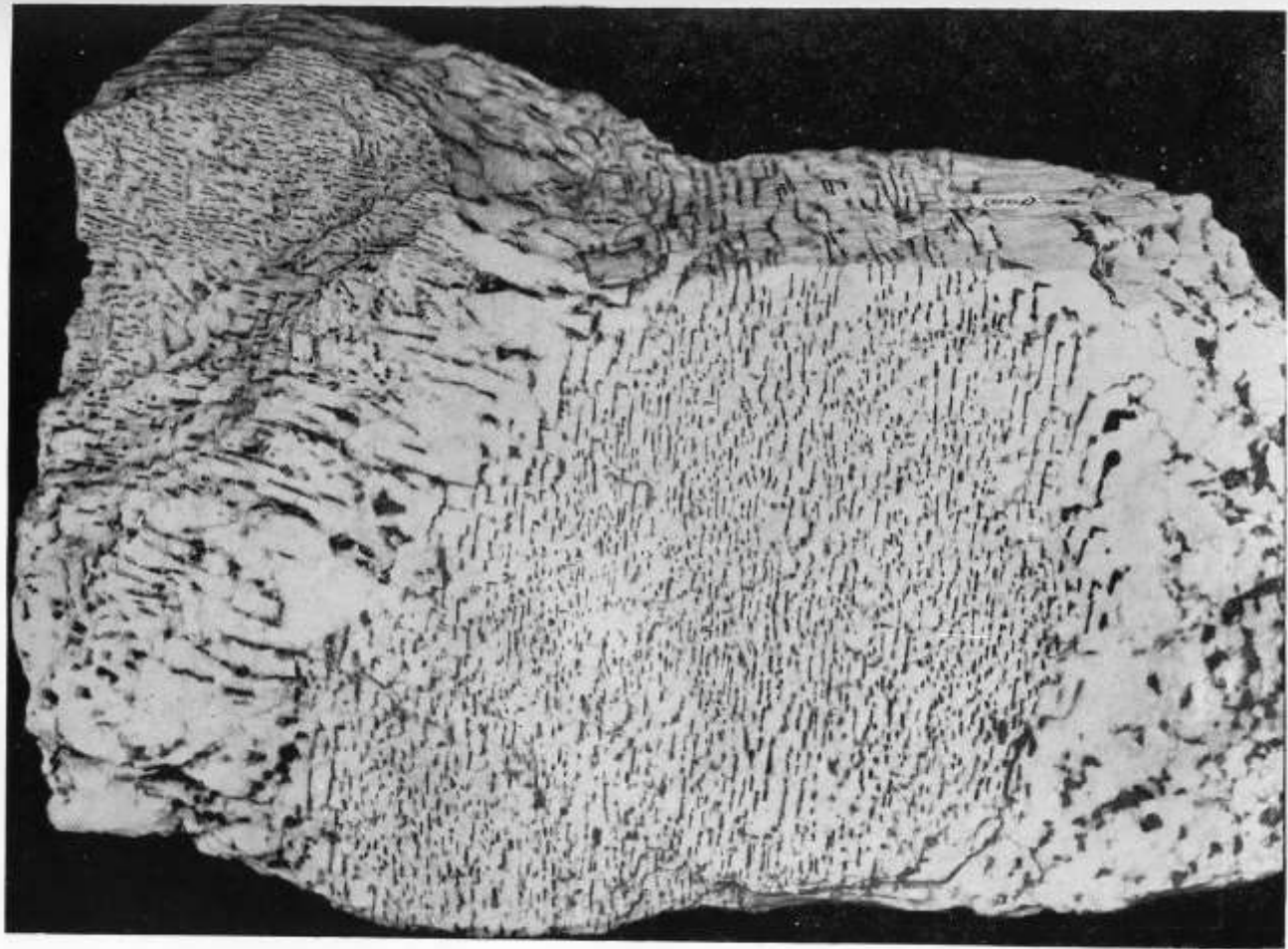


Рис. 8. Глыба микроклинового письменного гранита. Микроклин представлен монокристаллом. Превращение мелких ихтиоглиптов кварца в крупные, приуроченные к определенным зонам, как бы пересекающим глыбу. Масштаб 1 : 2

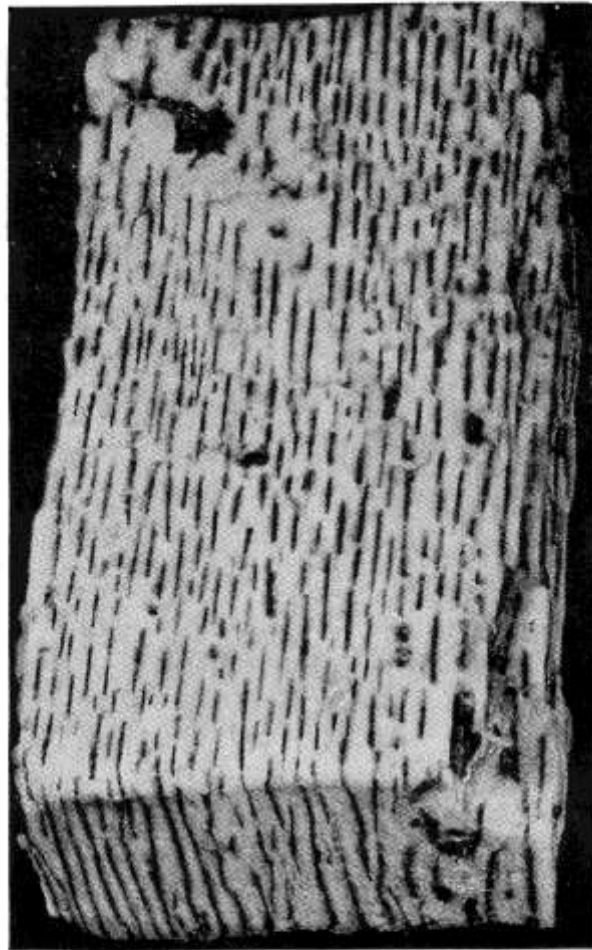


Рис. 14. Микроклиновый письменный гранит с ихтиоглиптами пластинчатой формы. Микроклин во всем образце представлен монокристаллом. К наблюдателю обращена плоскость спайности микроклина по (010); вверх — спайная плоскость по (001). Натуральная величина

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ СМЕНЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КВАРЦЕВЫХ ЯДЕР

1. Образование полостей в материнском граните
2. Образование аляскитового гранита
3. Перекристаллизация аляскитового гранита с образованием на его месте слоя графического пегматита
4. Перекристаллизация графического пегматита с образованием на его месте слоя полевого шпата и кварцевого ядра



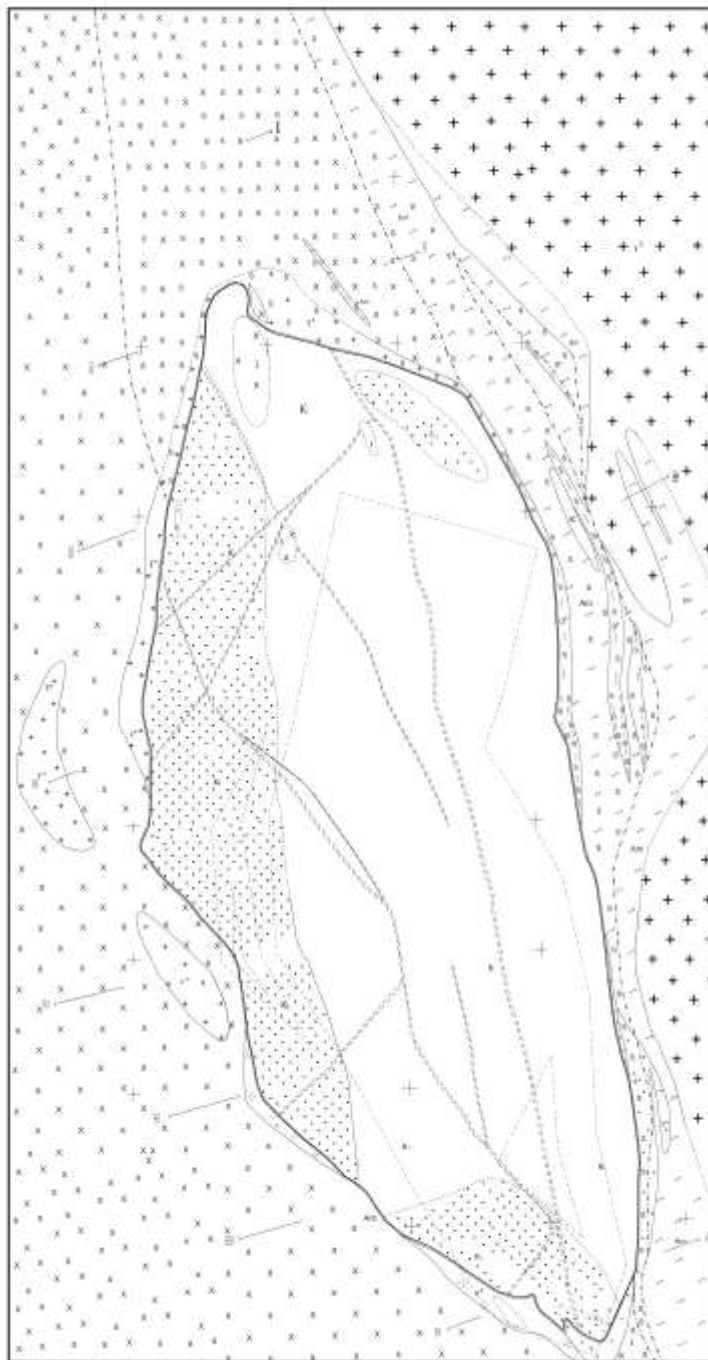
Пегматоид. Гора Хрустальная





Пегматоид. Гора Хрустальная

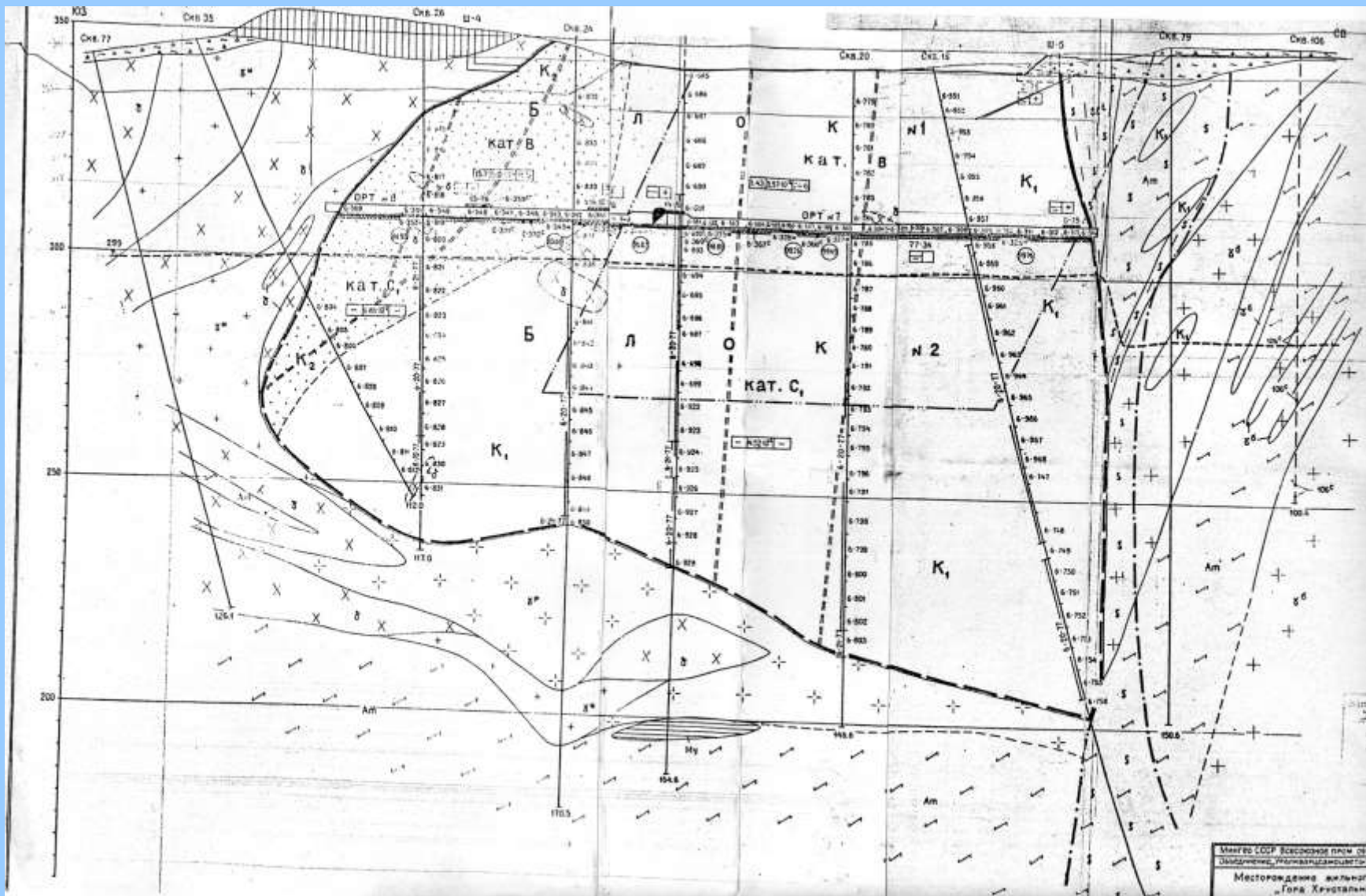




## Условные обозначения

Масштаб 1:500

- Отвалы карьера
- Осыпи
- Делювиальные отложения
- Площадная кора выветривания
- Линейная кора выветривания, связанная с тектонической зоной
- Амфиболиты
- Серецит-талк-хлоритовые тальки
- Мраморы
- Диориты
- Граниты биотитовые
- Граниты мусковитовые
- Пегматоидные породы
- Слюдиты мусковитовые
- Площадь преимущественного распространения кварца типа K1 (минерализация менее 8%)
- Площадь преимущественного распространения кварца типа K2 (минерализация более 8%)
- Контур кварцевого тела на поверхности
- Проекция кварцевого тела на горизонтальную плоскость
- Контур подсчитанных запасов на ферросплавы(1954г)
- Контур подсчетных блоков
- а) запасы категории В
- б) запасы категории С
- Тектонические нарушения
- а) установленные
- б) предполагаемы
- в) зона интенсивной трещиноватости
- г) границы линейной коры выветривания
- в) зона брекчирования и рассланцевания



Разрез кварцевого тела Гора Хрустальная





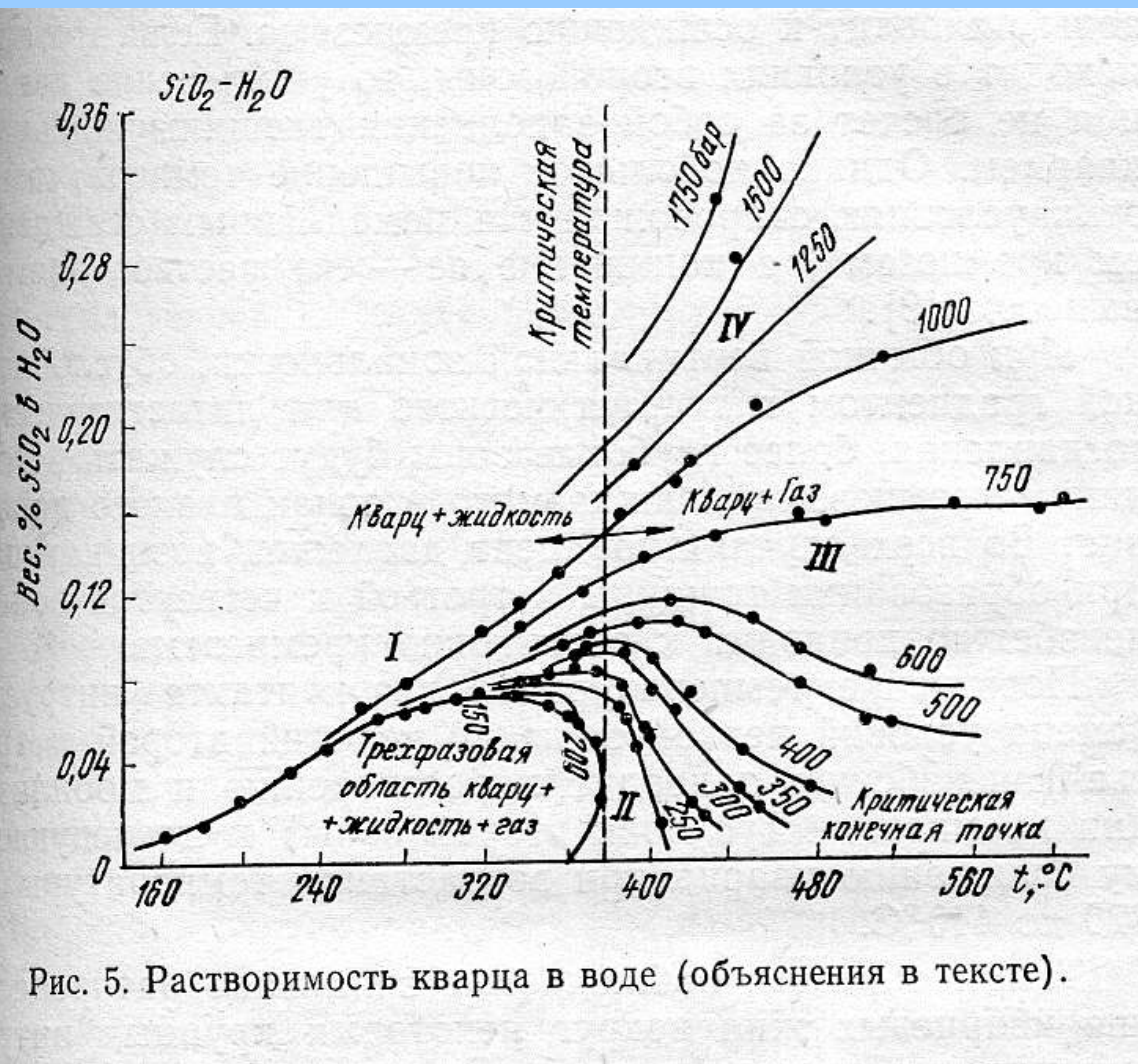


Рис. 5. Растворимость кварца в воде (объяснения в тексте).

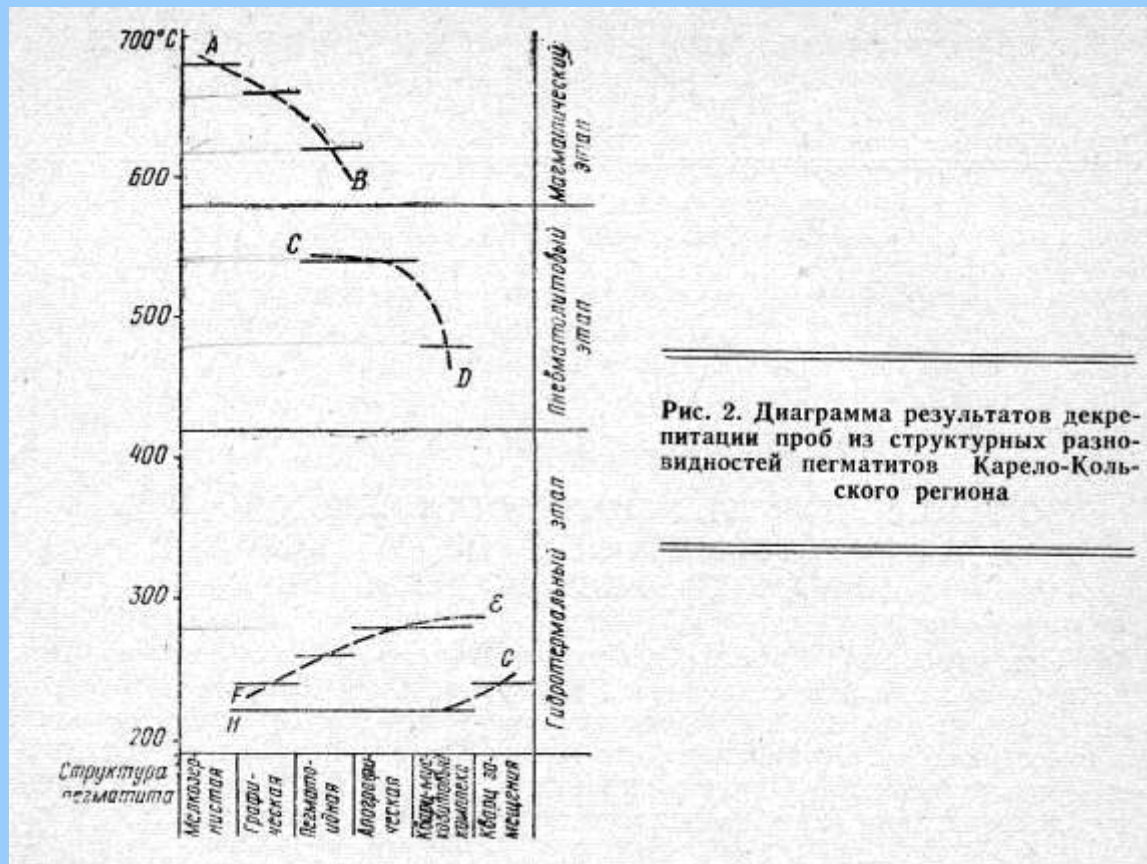
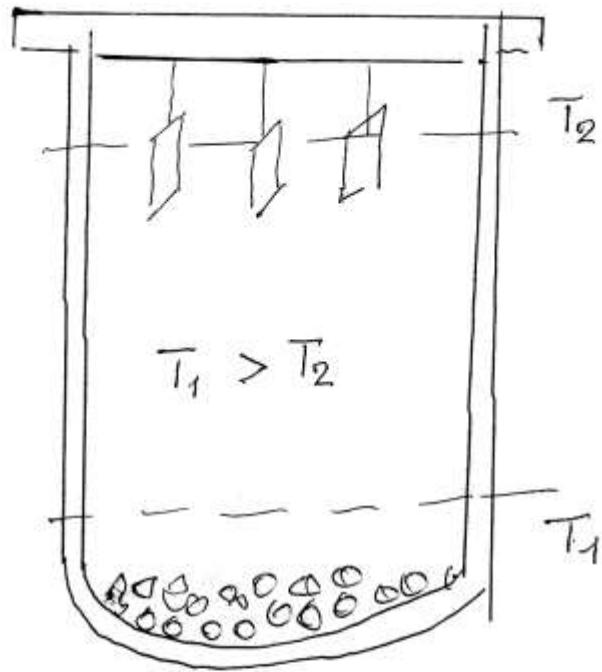


Рис. 2. Диаграмма результатов декрепитации проб из структурных разновидностей пегматитов Карело-Кольского региона



Сутью кванта.

Кварцевые тела замещения образуются в результате растворения вмещающих пород и заполнения освободившегося объема кварцем. Этот процесс можно определить как **псевдоморфный метасоматоз**

**Классический метасоматоз:**





## ПРОБЛЕМЫ

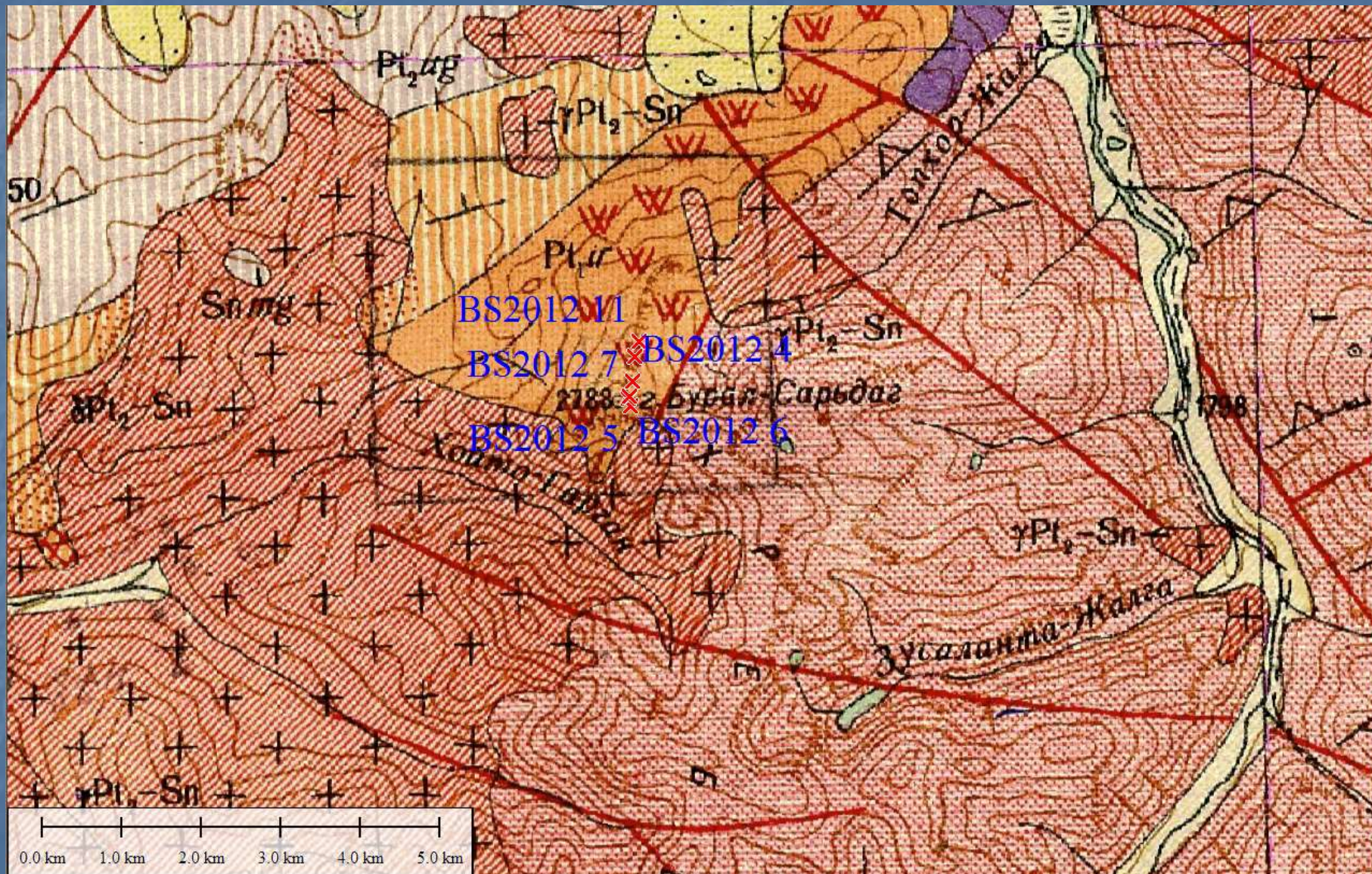
1. Условия формирования пегматитовых и пегматоидных месторождений кварца
2. Температура и состав флюида, определяющие Условия преобразования жильного кварца
3. Монография «Жильный кварц Урала»

# Петрографическая характеристика и технологические свойства кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг

Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Лебедев А.С.

*Миасс 2013*

Месторождение кварцитов располагается в Восточном Саяне, в верховьях р. Хойто-Гарган, на вершине горы Бурал-Сарьдаг



# Фактический материал



*«Суперкварцит»  
БС-2012-03*



*Молочно-белый  
тонкозернистый кварцит  
БС-2012-07*



*Ожелезненный кварцит  
БС-2012-09*



*Светло-серый кварцит  
БС-2012-11*



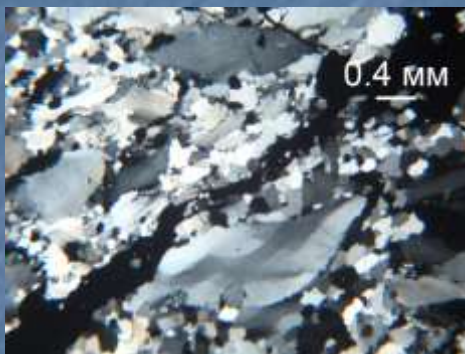
*Темно-серый кварцит с  
прослоями белого  
БС-2012-13*



*Черный кварцит  
БС-2012-16*

# Разновидности кварцитов

## Монокварцит



*БС-2012-01*

## Диккитовый кварцит



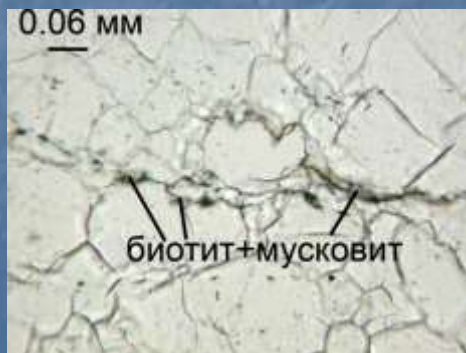
*БС-2012-02*

## Графитовый кварцит



*БС-2012-15*

## Графит-содержащий кварцит



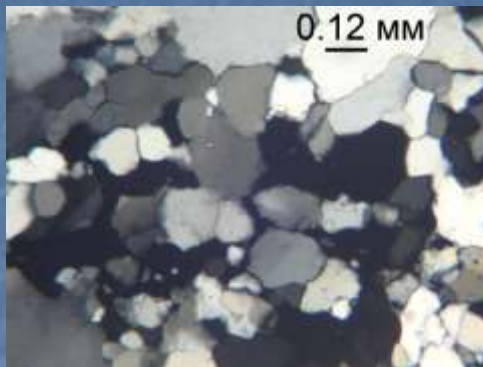
*БС-2012-06*

## Полосчатый кварцит

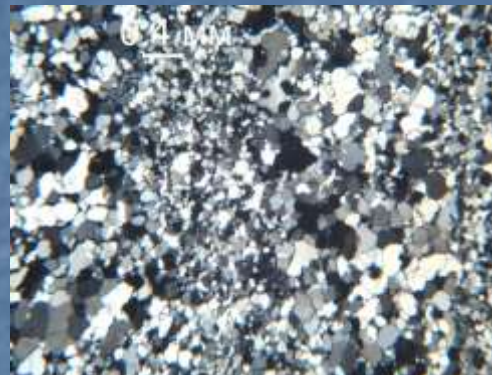


*БС-2012-16*

# Структурно-текстурные характеристики кварцитов



*Гранобластовая структура  
новообразованного кварца  
БС-2012-01*



*Полосчатая текстура  
кварцита  
БС-2012-02*

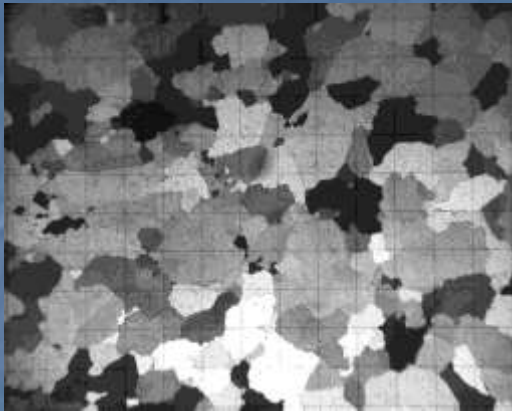


*Псевдобластопорфировая  
структура  
БС-2012-03*

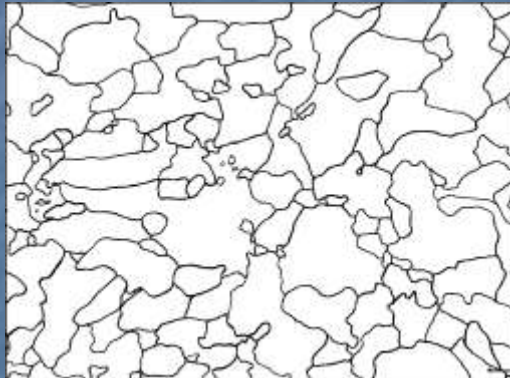


*Линейно- складчатая  
текстура кварцита  
БС-2012-15*

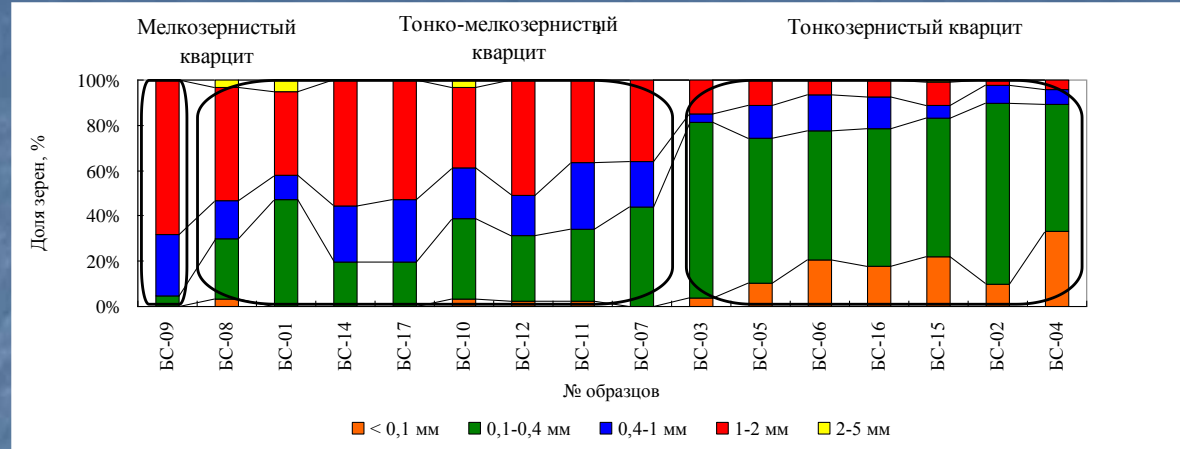
# Гранулометрические характеристики кварцитов



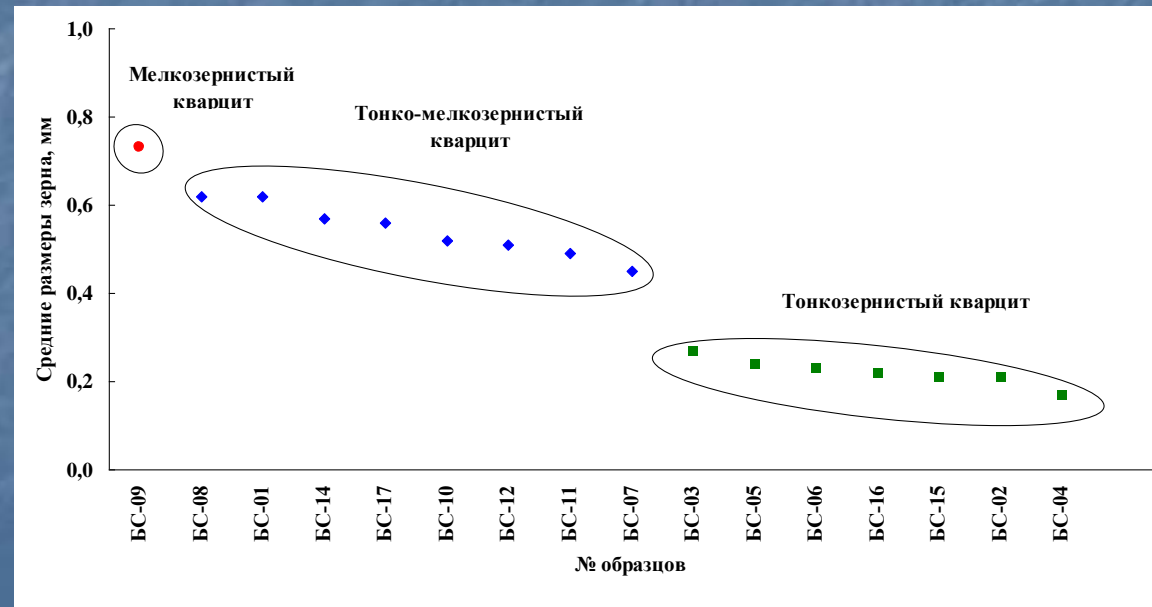
Шлифы фотографировались цифровым фотоаппаратом Nikon 4500 при помощи микроскопа - бинокюля МПСУ-1 с анализатором



Программа изображения Image Tool предназначена для работы с изображением частиц на однородном поле. Изображение границ зерен усиливалось в программе Adobe Photoshop, после чего анализировалось программой Image Tool



*Гистограмма распределения средних размеров зерен в кварцитах*



*График распределения средних размеров зерен в кварцитах*

# Минеральные включения в кварцитах

## Монокварцит



## Диккитовый кварцит



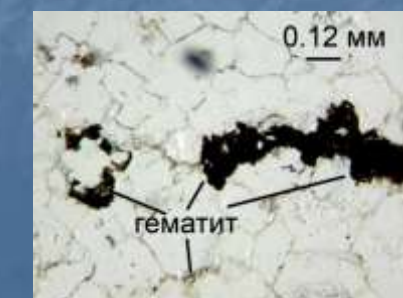
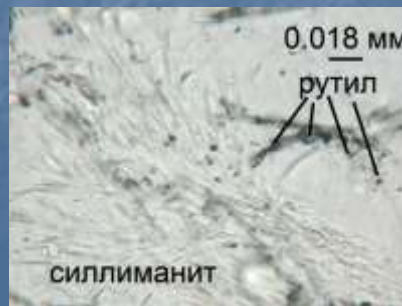
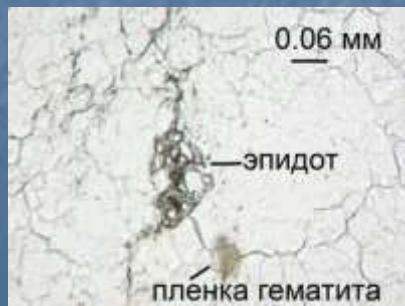
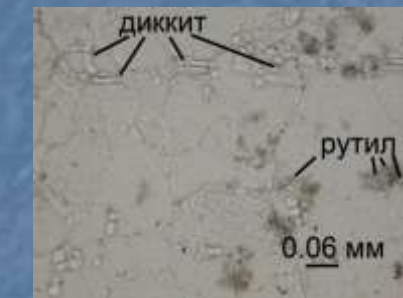
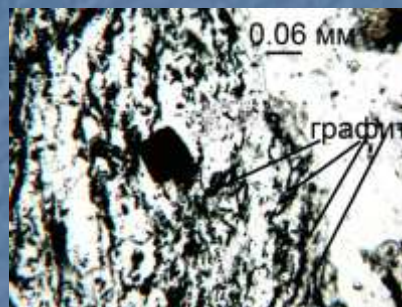
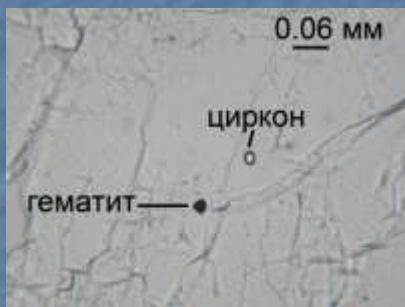
## Графитовый кварцит



## Графит-содержащий кварцит



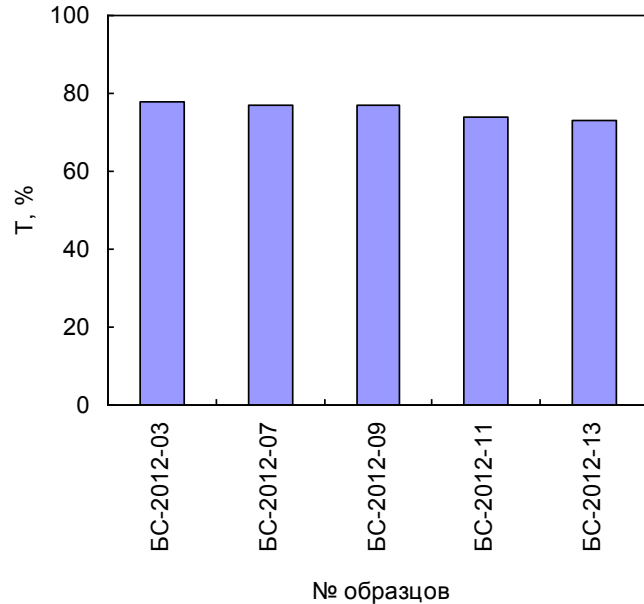
## Полосчатый кварцит





# Газово-жидкие включения в кварцитах

Светопропускание кварцитов



ГЖВ в реликтовом зерне кварца



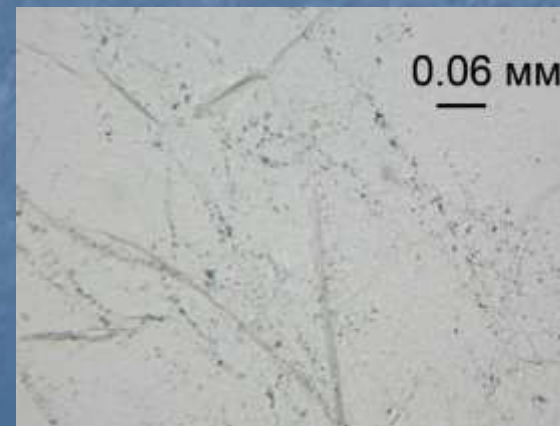
BC-2012-07

Полосы ГЖВ вдоль трещин хрупкой деформации в кварце



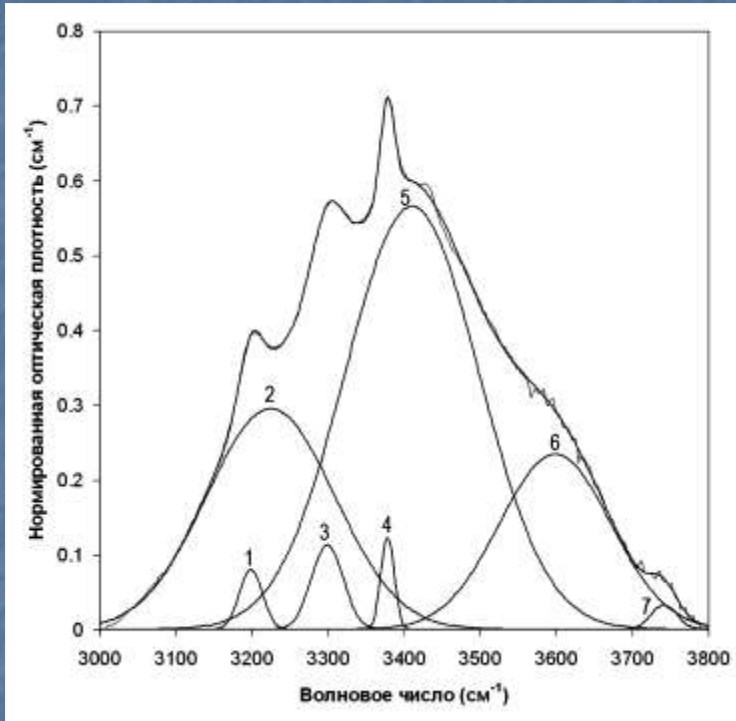
BC-2012-08

Полосы ГЖВ в кварцевом зерне



BC-2012-09

# Водосодержащие дефекты в кварцитах



Формула для расчета концентрации различных Н-дефектов

$$C_H = A \cdot \Delta$$

$C_H$  – число атомов водорода на  $10^6$  атомов кремния,  
 $A$  – калибровочный коэффициент (для воды 1.05;  
для ОН групп 0.812),  
 $\Delta$  – нормированная интегральная интенсивность  
линии.

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ

**полосы ~ 3220 и 3410  $\text{cm}^{-1}$**  - симметричные и антисимметричные валентные колебания связи О-Н в молекулах воды [Aines et al., 1984; Kronenberg, 1994].

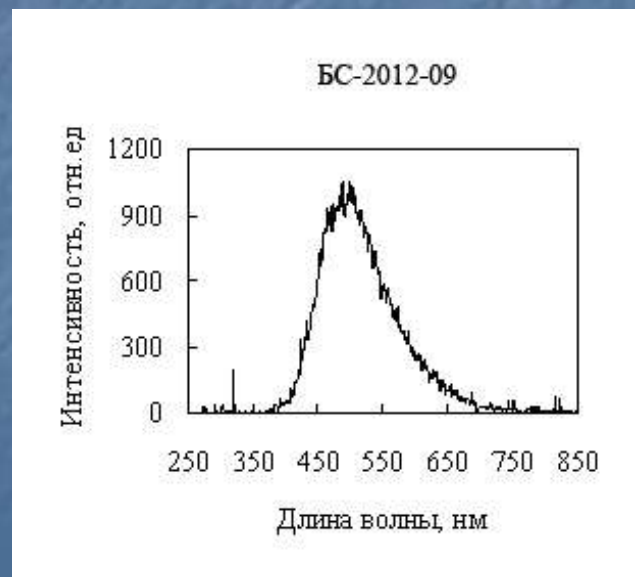
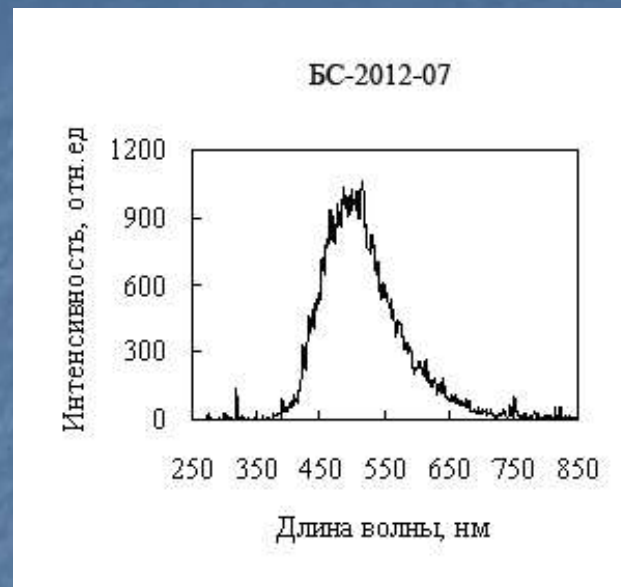
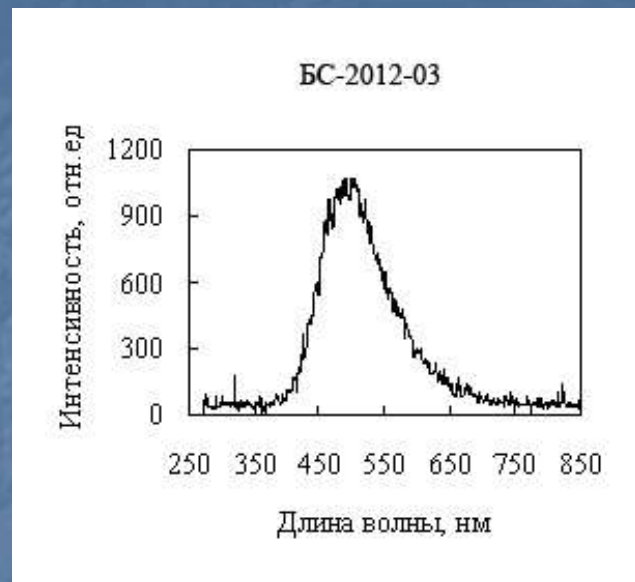
**полосы ~ 3198 и 3296  $\text{cm}^{-1}$**  - обертона и составные частоты основных колебаний связи Si-O в решетке кварца.

**полоса 3379  $\text{cm}^{-1}$**  связана с колебаниями группировок Al-OH, образованных при замещении Si на Al в сетке тетраэдров SiO<sub>4</sub> [Kats, 1962; Kronenberg, 1994].

**полосы ~ 3600 и 3750  $\text{cm}^{-1}$**  - колебания ОН - групп в тонкодисперсных водородсодержащих минеральных включениях в кварце [Aines et al., 1984; Grant et al., 2003].

№ образца	Крупка	
	С (H <sub>2</sub> O)	С (Al-OH)
<b>БС-2012-03</b>	<b>54</b>	<b>0.6</b>
<b>БС-2012-09</b>	<b>60</b>	<b>0.4</b>
<b>БС-2012-07</b>	<b>65</b>	<b>0.2</b>
<b>БС-2012-11</b>	<b>95</b>	<b>0.6</b>

# Катодолюминесценция



## Катодолюминесцентные спектры кварцитов

№ пробы	Интенсивность, отн.ед.
БС-2012-03	1050
БС-2012-09	980
БС-2012-07	1000
БС-2012-11	970

# Тестовые наплавы стекол



**Наплав кварцевого стекла производился  
на модернизированной вакуумной  
высокотемпературной печи  
СНВЭ 1.3.1/16**

**T = 1750 до 1780 °C, 2 часа**

**Масса наплавляемого цилиндрического  
блока 150 г**

**Образцы кварцевого стекла  
30×20×10 мм**

## **ЛАБОРАТОРНАЯ СХЕМА ОБОГАЩЕНИЯ**

### **Кварцит предварительного обогащения**

- термодробление при температуре 1200 °C
- истирание в кварцевой ступке
- грохочение на полимерных ситах
- электромагнитная сепарация  
(сепаратор ЭВС-10/05, 1.7 Тл)

### **Кварцит глубокого обогащения**

- термодробление при температуре 1200 °C
- истирание в кварцевой ступке
- грохочение на полимерных ситах
- электромагнитная сепарация  
(сепаратор ЭВС-10/05, 1.7 Тл)
- кислотная обработка в особо чистой HF
- промывание в особо чистой деионизованной  
воде (установка ДВС -1/18)

# Физико-химические характеристики стекол

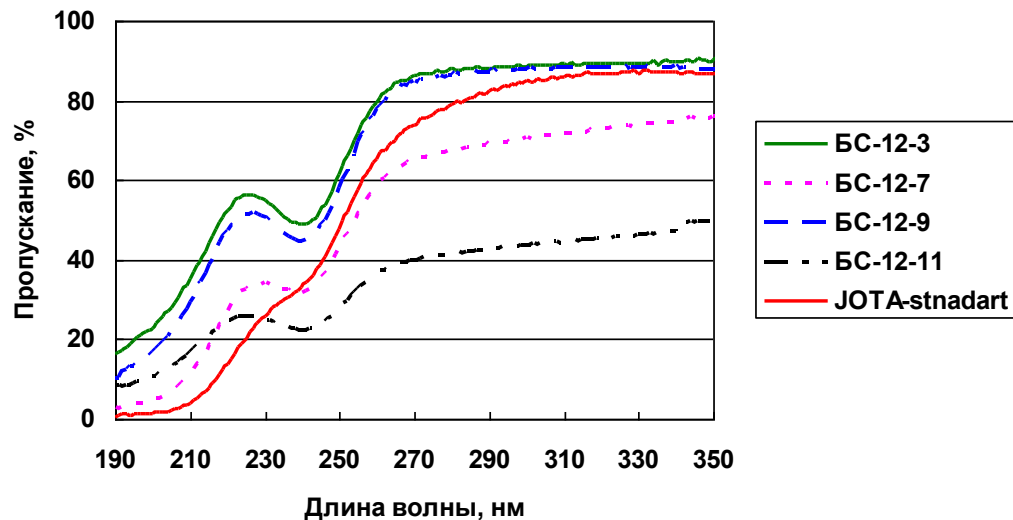


«Суперкварцит»  
BS-2012-03

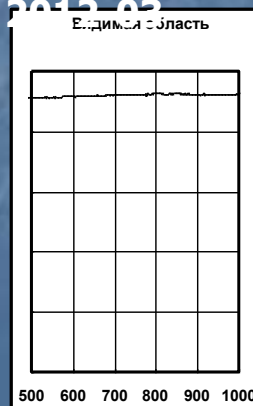


Светло-серый  
кварцит  
BS-2012-11

### Спектры пропускания в УФ- области




### Спектры пропускания в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области (без учета поправки на отражения) BS-2012-03



Длина волны, нм

*Спасибо за внимание !*

*Авторы выражают благодарность сотрудникам  
Института геохимии СО РАН зам. директора по науке  
Непомнящих АИ., н.с. Федорову А.М. и сотрудникам  
лаборатории геохимии, рудообразования и  
геохимических методов поисков за помощь при  
поведении полевых работ .*



**Кварцевое сырье различных генетических типов для наплава кварцевого стекла, изготовления кварцевых тиглей и получения кремния для солнечной энергетики**

Федоров А.М., Непомнящих А.И., Анфилогов В.Н.,  
Хрусталеv В.К., Игуменцева М.А., Лебедев А.С.



## Актуальность исследования

Существующая в России минерально-сырьевая база основана на месторождениях кварцевых жил разного генезиса. На данном этапе развития производства она не способна в необходимом объёме удовлетворить современные потребности отечественной промышленности в особо чистом кварцевом сырье. Возникший дефицит кварцевого концентрата в России восполняется импортом. На территории России известны десятки месторождений кварца особо чистого качества (ОЧК) разных генетических типов, многие из которых в настоящее время активно разрабатываются. По данным Н.А. Ясаманова месторождения кварца высокого качества на территории России распределены по нескольким кварценосным субпровинциям. В основном они располагаются в Уральском регионе, также хорошо известны месторождения в северных районах Восточной Сибири и Карелии. Большинство месторождений и проявлений представляют собой крутопадающие жилы разного генезиса, разработка которых требует проведения огромного объёма вскрышных работ, а зачастую и шахтных методов добычи. Высокое соотношение порода/руда и необходимость ручной разборки существенно увеличивает себестоимость сырья ещё на стадии добычи, и его последующее глубокое обогащение становится малорентабельным. Все эти составляющие значительно увеличивают себестоимость особо чистого сырья и делают его производство малоприбыльным, что ставит под сомнение его экономическую целесообразность.

**Размещение месторождений кварцевого сырья различных генетических типов на территории России, по Н.А.Ясаманову с дополнениями: Месторождения:**

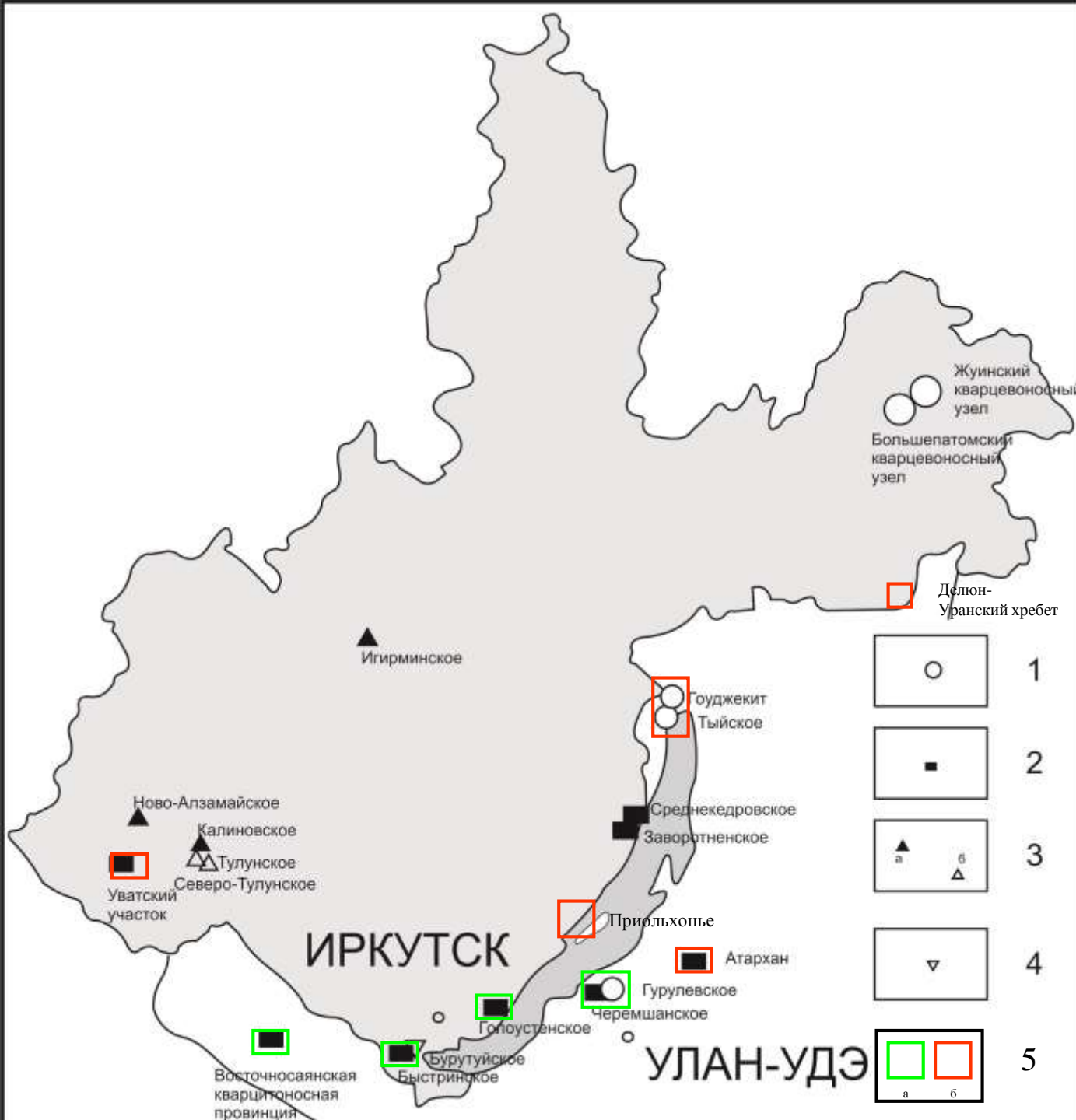
1 – пегматитового кварца, 2 – гидротермального, 3 – кварцитов, 4 – кварцевых песков, 5 – метасоматические кварциты Восточносибирского кварцитоносного района.

Кварцевые провинции: I – Кольская, II – Центральноевропейская, III – Кавказская, IV – Приполярноуральская, V – Южноуральская, VI – Алтайская, VII – Верхоянская, VIII – Алданская, IX Прибайкальская, X – Забайкальская, XI – Северовосточная.

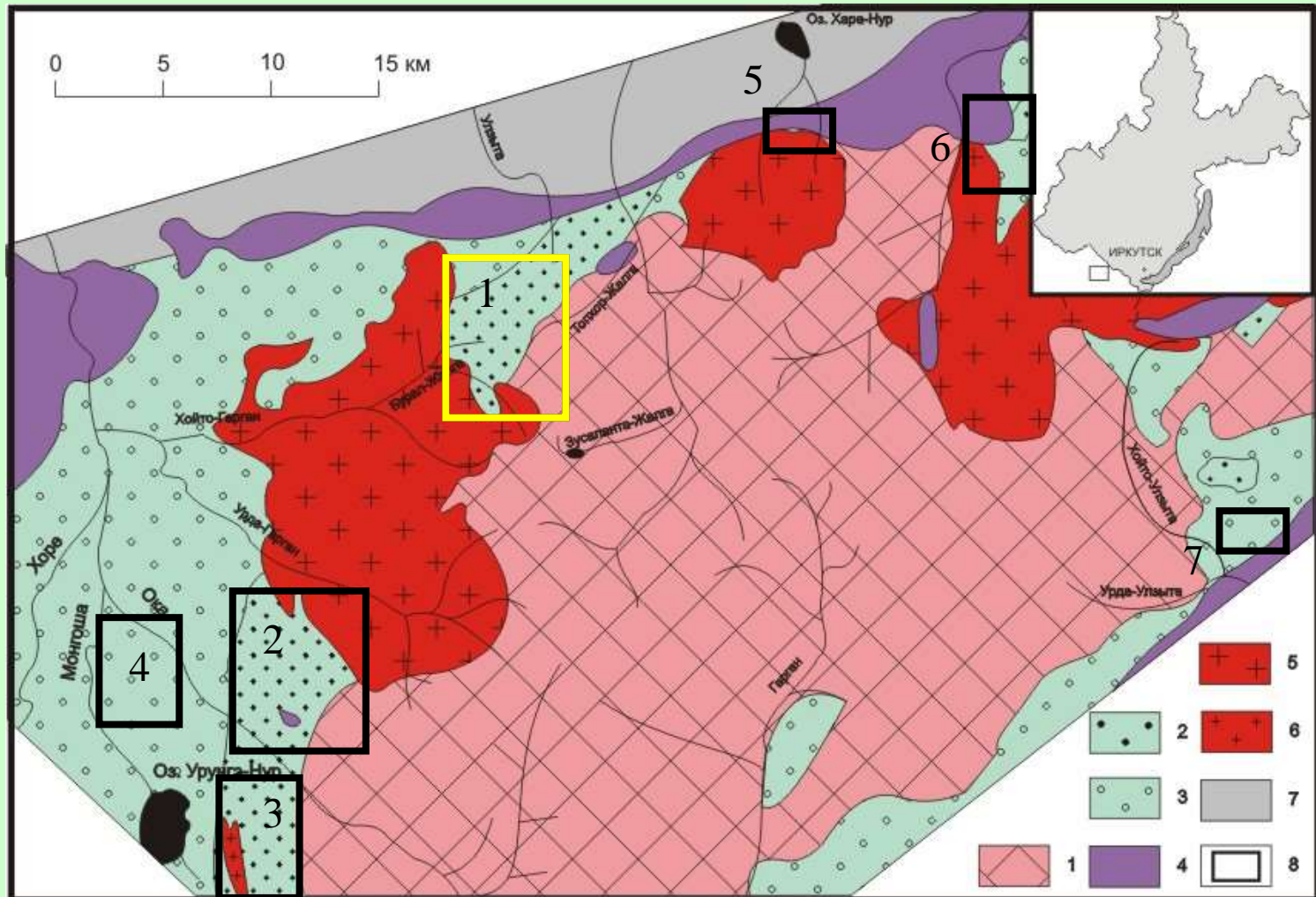


# Кварцосодержащее сырье Иркутской области и Республики Бурятия

- 1 – гранулированный и жильный кварц
- 2 – диасомовые кварциты, микрокварциты
- 3 – пески:
  - а – формовочные
  - б – стекольные
- 4 – кварц-диопсидовые породы
- 5 – участки работ
  - а – продолжающиеся,
  - б – планируемые



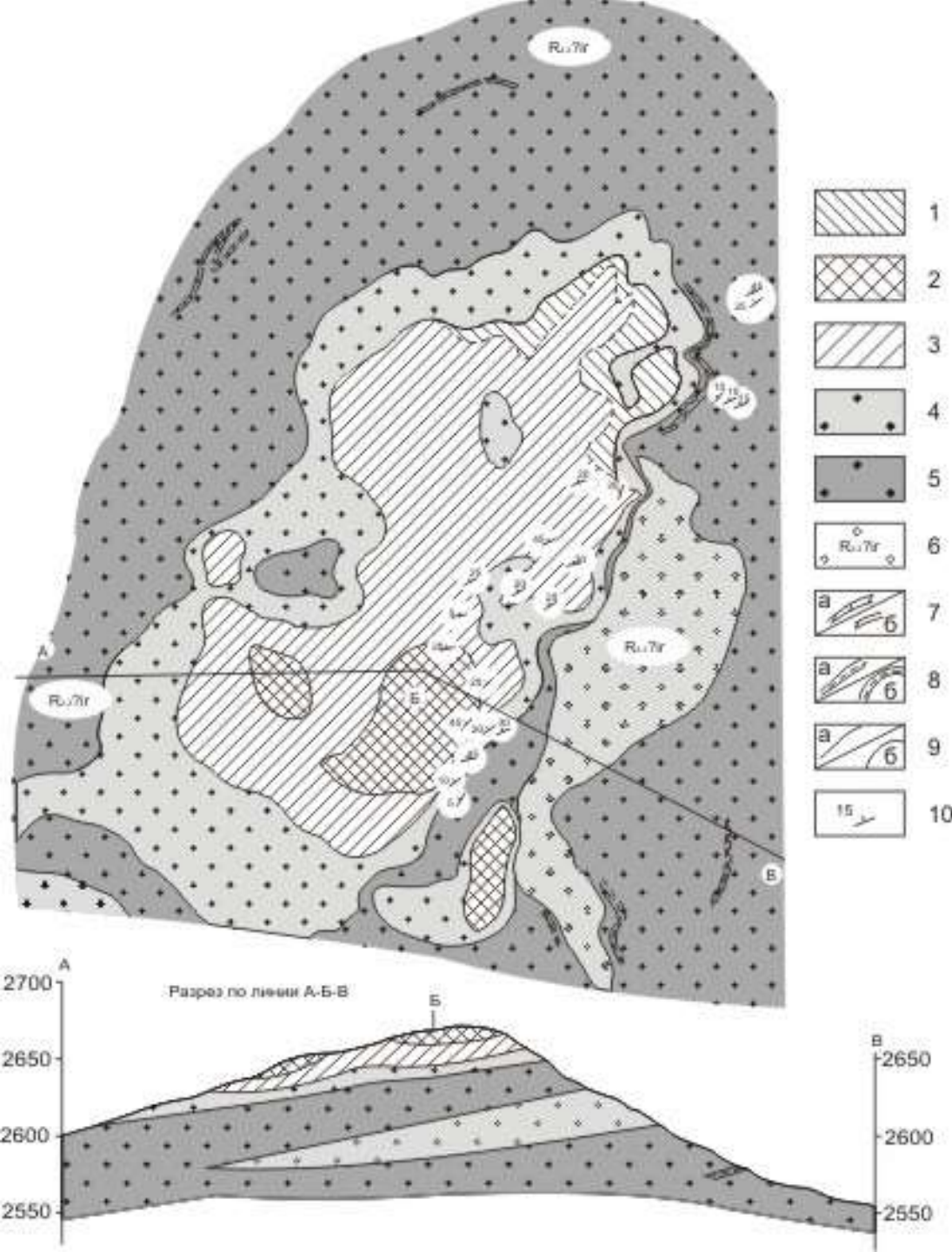
# Восточносаянская кварцитоносная провинция



1. – Фундамент Гарганской глыбы; 2. – поля распространения кварцитов (силицитов) иркутской свиты; 3. – чехол Гарганской глыбы (иркутская, монгошинская, уртагольская, свиты, ); 4 – офиолиты; 5. – гранитоиды Сумсунурского комплекса; 6. – гранитоиды Мунку-Сардыкского комплекса; 7. - палеозойский чехол Тувино-Монгольского массива; 8. – границы изученных участков (1 – Буралсарьдагский, 2 – Урдагарганский, 3 – Урунгэнурский, 4 – Монгошинский, 5 – Харанурский, 6 – Барунхолбинский, 7 – Улзытинский).

**Геологическая схема месторождения Бурал-Сарьдаг (по материалам В.П.Табинаева, А.М.Рогачева, С.Д.Цуцара, с дополнениями и изменениями).**

1 – 5 – метасоматические кварциты, иркутская свита (R2-3):  
 1 – «песчанистые» кварциты;  
 2 – «суперкварциты»;  
 3 – светло-серые и белые кварциты;  
 4 – осветленные кварциты;  
 5 – черные кремневидные микрокварциты с прослоями доломитов и мраморов, тонкие прожилки и линзы перекристаллизованного кварца;  
 6 – иркутская свита (R2-3): песчаники, алевролиты, гравелиты субаркозового, полимиктового составов; горизонты, линзы красноцветных псаммитовых доломитов, песчаников и углеродистоглинистых сланцев; серые и светло-серые микрокварциты;  
 7-8 – маркирующие горизонты и линзы, а – достоверные, б - предполагаемые;  
 7 – доломиты окремненные, глинистые до мергелей;  
 8 – углеродисто-глинистые сланцы;  
 9 – геологические границы:  
 а – достоверные,  
 б – предполагаемые;  
 10 – элементы залегания.



## Содержание пороодообразующих элементов в кварцитах месторождения Бурал-Сарьдаг (ppm).

	Al	Ti	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	B	Сумма
"Суперкварциты" (45)	29	4	27	0,6	26	6	9	34	1,5	1	138
Осветленные кварциты (55)	82	3	59	0,5	19	12	9	74	2,7	1,8	264
Черные углерод- содержащие кварциты (13)	73	12	101	0,5	35	8	11	163	1,3	1,5	406
"Песчанистые" кварциты (5)	76	6	480	0,4	47	16	10	91	3,5	2,6	733
Осветленные кварциты с охристыми примазками (6)	342	109	2060	5	226	20	13	111	19	4	2909
Черные приконтакто- вые кварциты (4)	7318	378	1488	4	210	109	197	3242	2,2	25,6	12974

Примечания: Анализы выполнены в Институте геохимии им. А.П.Виноградова методом ИСП МС - аналитик кхн Ю.В. Сокольникова, и АЭСА - аналитик дтн И.Е. Васильева.

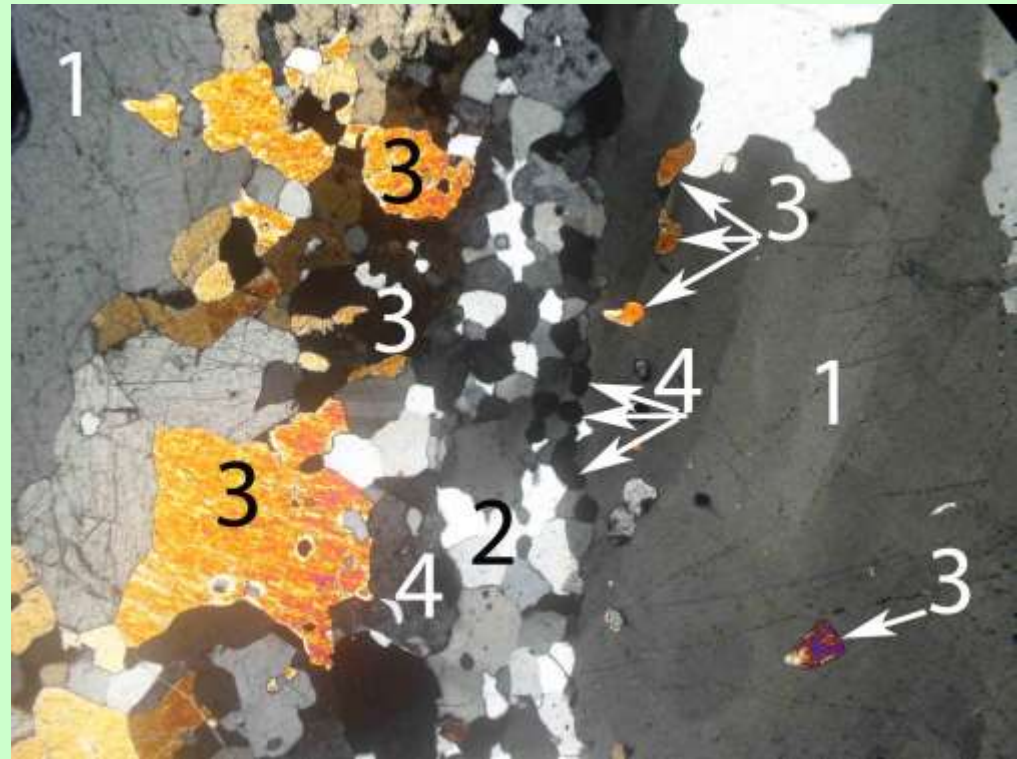
В скобках количество проб.

## Быстринское проявление кварцитов

- Проявление расположено в Слюдянском районе Иркутской области в 28 км от ближайшей железнодорожной станции Култук и связано асфальтированным шоссе и грунтовой дорогой (11 км). Кварциты Быстринского проявления представляют собой пачку существенно кремнистых (апатит-диопсид-кварцевых) пород перевальной свиты архейского возраста. Пачка кварцитов мощностью более 50 метров выходит на дневную поверхность в виде линейного, вытянутого в широтном направлении хребта на протяжении более 500 метров в вершине водораздела между рр. Б.Быстрая и Б.Бурутуй.

Апатит-диопсид-кварцевая порода. 1 – крупные зёрна кварца неправильной удлинённой формы с зубчатыми ограничениями и с редкими включениями диопсида, 2 – мелкие зёрна кварца изометричной формы в прослойках с диопсидом и апатитом, 3 – зёрна диопсида, образующие сростки; 4 – зёрна апатита с серым цветом интерференции.

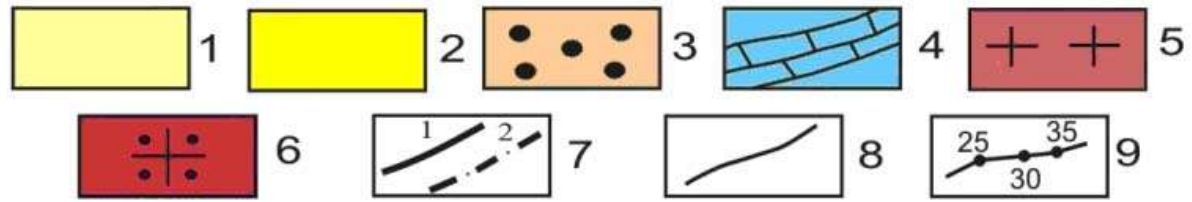
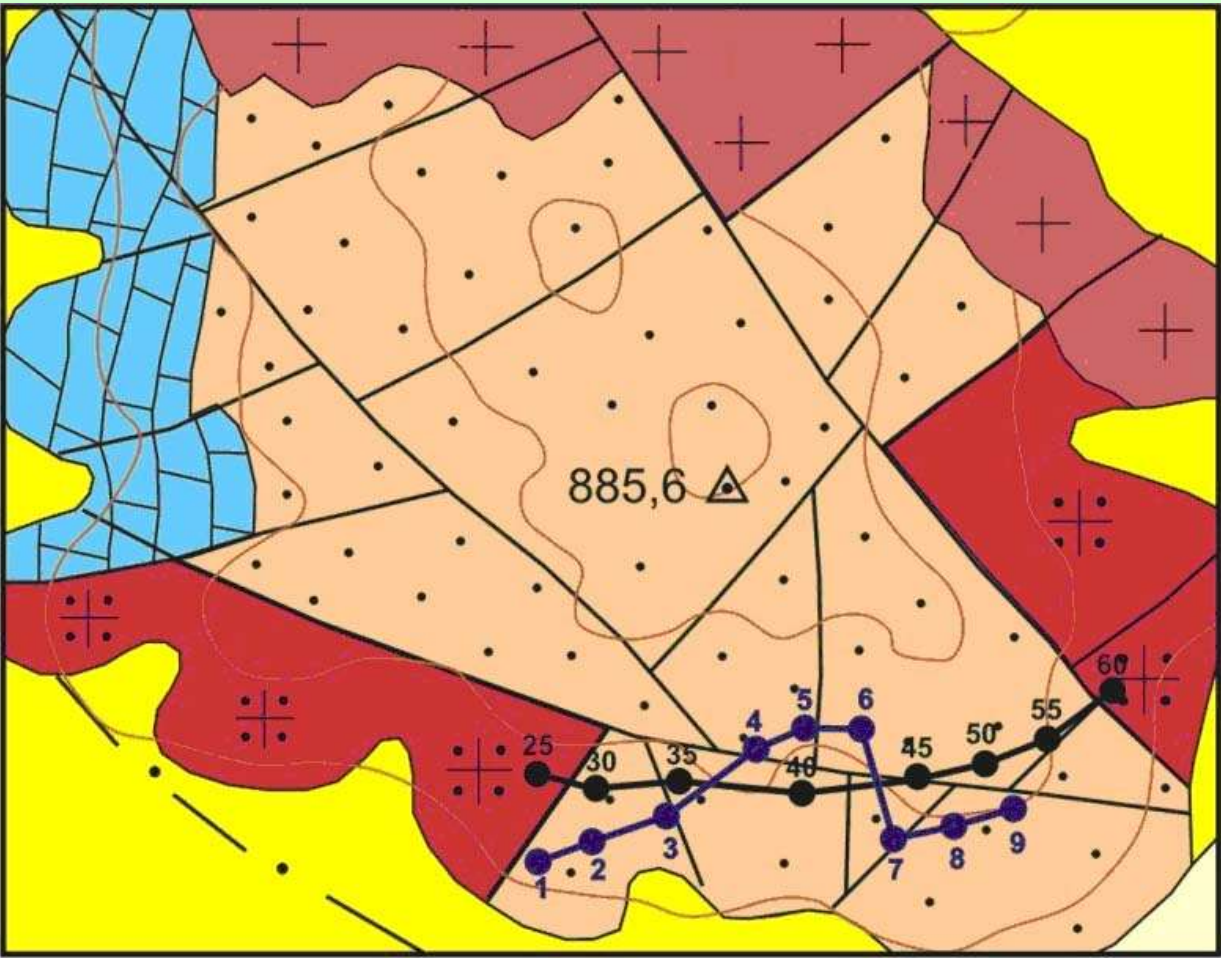
Фото шлифа BUR-596. Поле зрения по горизонтали 4 мм. Николи +.



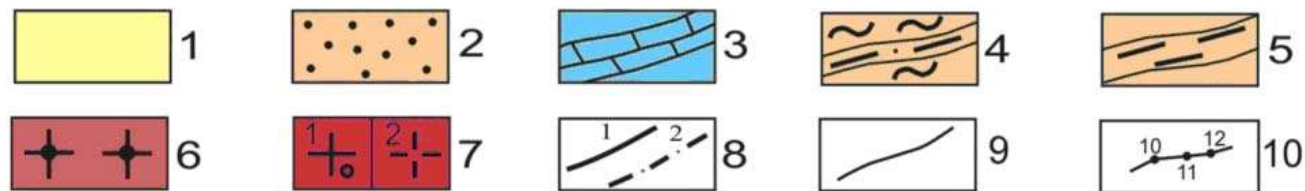
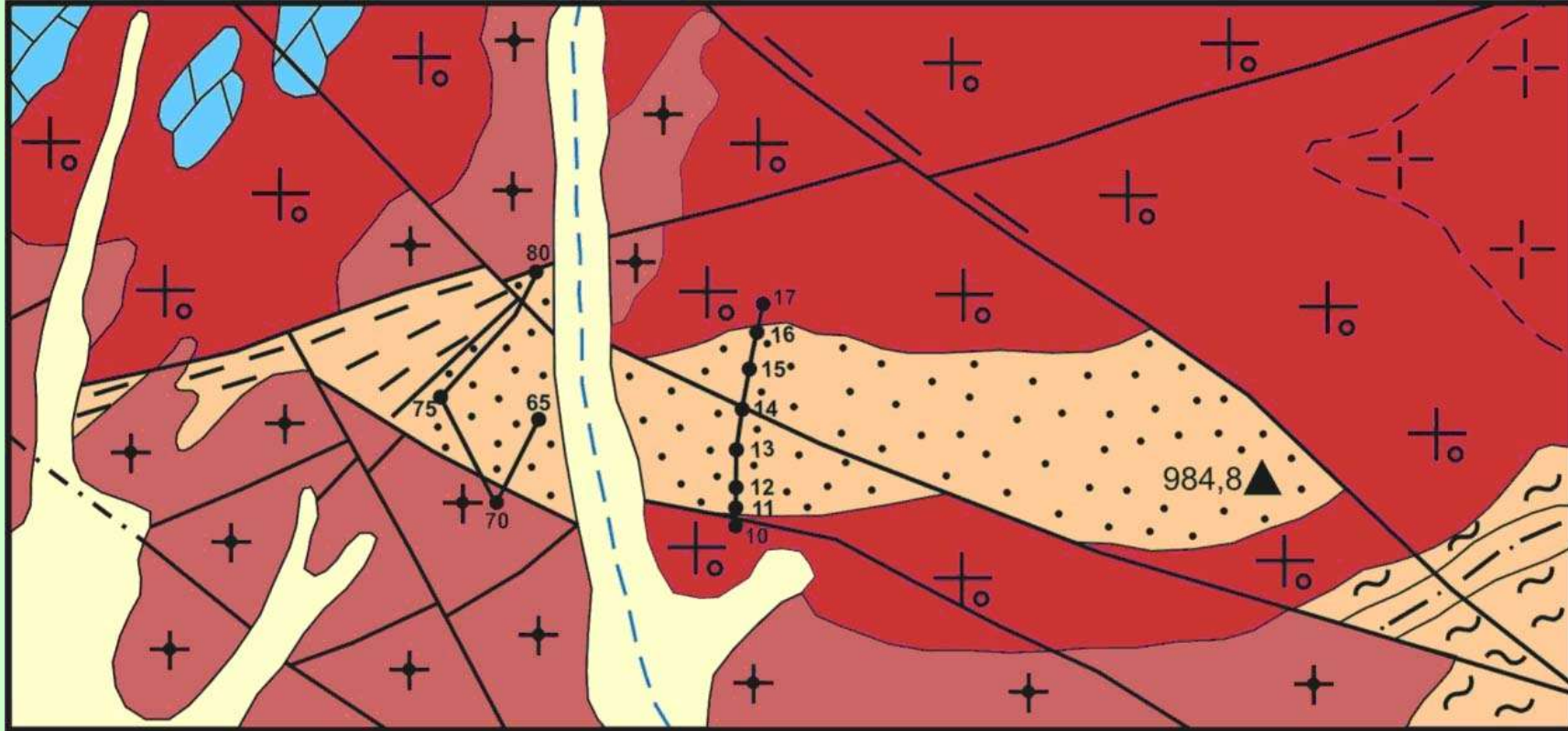
# Хребет Морской (Западное Забайкалье)

## Схематическая геологическая карта уч. Гурулевский.

1 – аллювиальные пески, гравий, галечники, суглинки, старичные илы; 2 – делювиальные и пролювиальные суглинки, супеси, щебни; 3 – кварциты, кварцево-биотитовые сланцы с прослоями и линзами известняков, кварцитовидных песчаников; 4 – доломиты с прослоями и линзами известняков; 5 – граниты микроклиновые средне-мелкозернистые слабопорфировидные, иногда биотитовые; 6- плагиограниты и граниты биотитовые, биотит-роговообманковые среднезернистые; 7 – разрывные нарушения: 1 – достоверные, 2 – предполагаемые; линии нормального и стратиграфического контактов достоверные; 9 – пройденные маршруты с номерами отобранных проб.



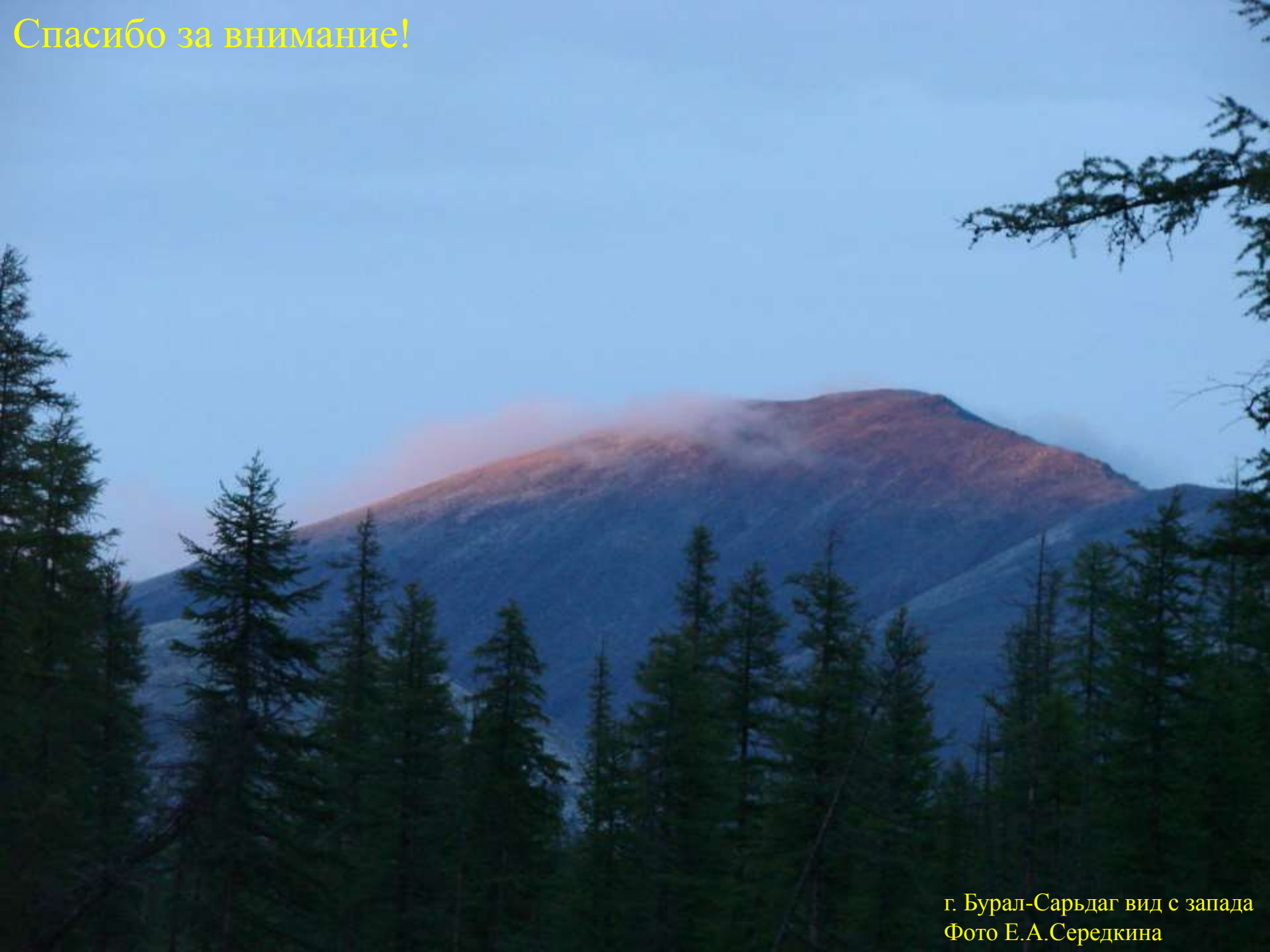




Схематическая геологическая карта уч. Сенной.

1 – аллювиальные пески, гравий, галечники, суглинки, старичные илы; 2 – кварциты, кварцево-биотитовые сланцы с прослоями и линзами известняков, кварцитовидных песчаников; 3 – доломиты с прослоями и линзами известняков; 4 – гнейсы роговообманковые и биотит-роговообманковые, биотитовые сланцы; 5 – углисто-графитовые сланцы; 6 – плагиограниты и граниты среднезернистые меланократовые биотит-роговообманковые; 7 - граниты микроклиновые крупнозернистые, часто порфировидные биотитовые, крупнозернистые морион-граниты; 8 – разрывные нарушения: 1 – достоверные, 2 – предполагаемые; 9 - линии нормального и стратиграфического контактов достоверные; 10 – пройденные маршруты с номерами отобранных проб.

Спасибо за внимание!



г. Бурал-Сарьдаг вид с запада  
Фото Е.А.Середкина

# СПЕКТРОСКОПИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ ВО ФТОРИДЕ КАДМИЯ

Е.А. Раджабов

*Институт геохимии им.А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г.  
Иркутск, ул. Фаворского, 1а, [eradzh@igc.irk.ru](mailto:eradzh@igc.irk.ru)*

*Иркутский государственный университет, 664003, г. Иркутск,  
бульвар Гагарина, 20*

# Outline

- Introduction (Semiconductivity, coloration mechanism, zone scheme)
- Rare-earth ions spectroscopy
  - f-d transitions ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ )
  - f-f transitions, luminescence, decay, light output
- Excitons
- Conclusions

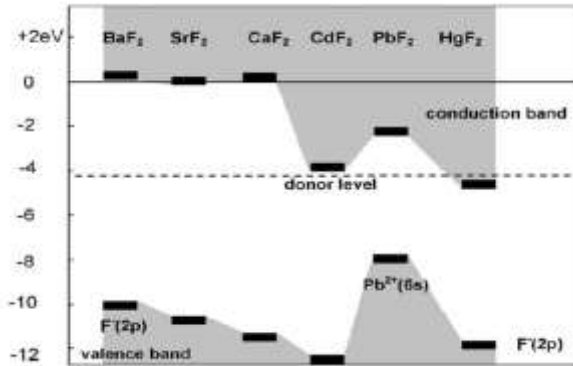
# Introduction

- Cadmium fluoride is known as useful material for gamma-ray spectroscopy in the 100-300 MeV region [1] with density of 6.6 g/cm<sup>3</sup> light output around 1000 ph/MeV [2].
- However the optical properties of rare-earth ions in this material are poorly known.

1. R.V. Jones and J.H. Pollard Proc. Phys. Soc. **79**, 358-365 (1962)

2. S. E. Derenzo, W. W. Moses, J. L. Cahoon, et.al. IEEE Trans. on Nucl. Sci., **37**, 203-208, (1990).

# Zone bands of several fluorite crystals.



Langer J.M. Cadmium fluoride – from physics to applications // Postepy Fiziki. – 1980. – v. 31. – № 5. – p. 435-450.

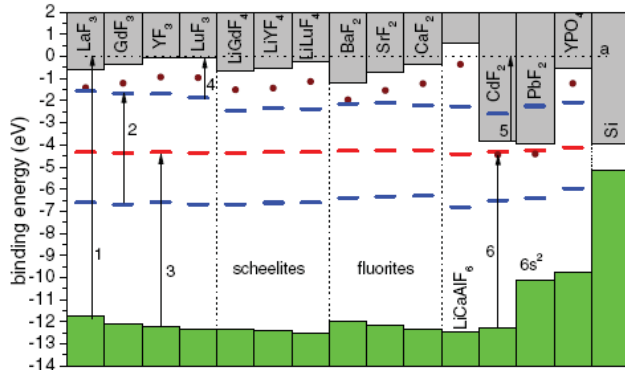
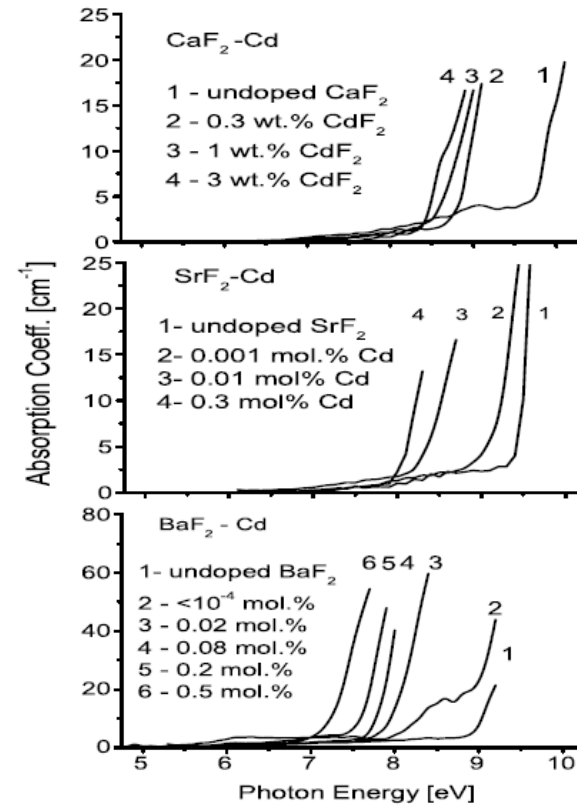


FIG. 3. (Color online) Vacuum referred binding energies in various fluoride compounds. Arrows 1 to 6 indicate the work function  $\Phi$ ,  $E_{fd1}(Ce^{3+})$ ,  $E^{CT}(Eu^{3+})$ ,  $E_{dC}(Ce^{3+})$ , the electron affinity  $\chi(A)$ , and the exciton creation energy  $E^{ex}$ , respectively.  $E_V$  and  $E_C$  for Si are shown for comparison. Dashed horizontal line a is the vacuum level.



Radzhabov et.al. phys. stat. sol. (c) 2, No. 1, 388–391 (2005)

## FREE CHARGE CARRIER EFFECTS IN CADMIUM FLUORIDE

J. D. Kingsley and J. S. Prener

General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York

(Received March 7, 1962)

We have found optical absorption and conductivity due to free electrons in single crystals of CdF<sub>2</sub> doped with several trivalent rare earth ions. CdF<sub>2</sub> has a band gap of<sup>1</sup> 6 eV and the fluorite structure. This is the first observation of a large concentration of conduction electrons in an ionic crystal with such a large band gap.

It was shown by the determination of the crystal field splitting of the low-lying Eu<sup>+3</sup> levels as obtained from an analysis of the fluorescence spectrum of CdF<sub>2</sub>:Eu that, for concentrations of Eu in the range 10<sup>-3</sup> to 10<sup>-5</sup> mole fraction, charge compensation is ordinarily achieved by means of interstitial fluoride ions.<sup>2</sup> Earlier measurements of the x-ray lattice constant and density of CdF<sub>2</sub>:Ce<sup>+3</sup> yielded the same conclusion at larger impurity concentrations.<sup>3</sup> A similar conclusion holds for CaF<sub>2</sub> doped with trivalent ions.<sup>4,5</sup> We have now found that charge compensation can also proceed by means of electrons in the conduction band or in shallow (0.06 eV deep) traps.

When CdF<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup> crystals of about 0.1 cm<sup>3</sup> are

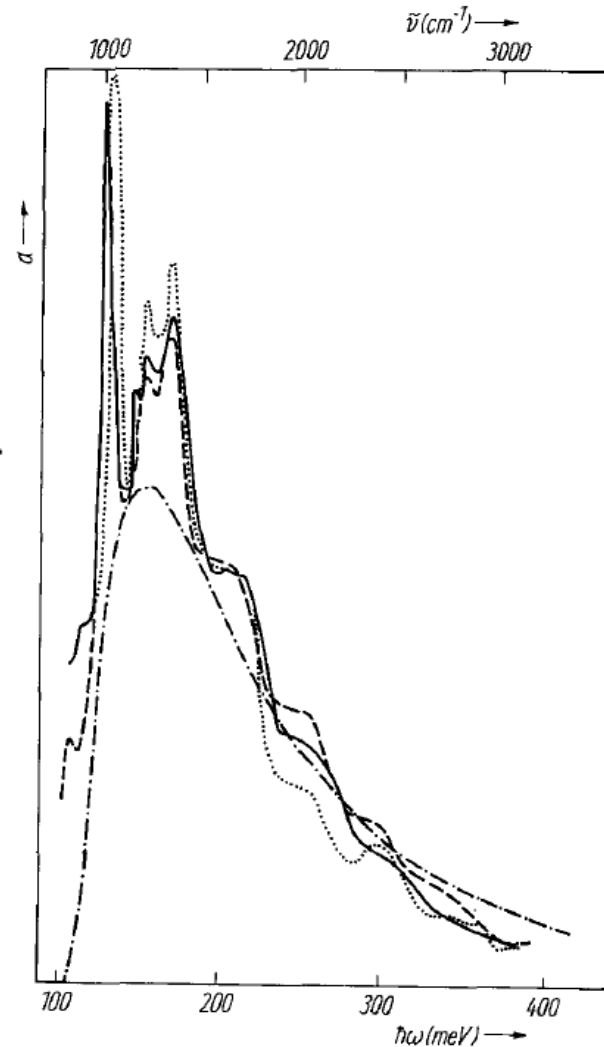
heated in a saturated cadmium metal vapor at 500°C, for times as little as 15 minutes, the originally colorless crystals become colored blue uniformly and transmission measurements from 0.4 μ to 6.0 μ show a continuously rising absorption. In crystals containing 10<sup>-3</sup> Sm the absorption coefficient varied as λ<sup>3.5</sup>, and crystals containing 10<sup>-4</sup> Sm yielded a λ<sup>3.0</sup> dependence.

The resistivities of these crystals, as obtained by a four-point probe method, were about 1 ohm cm. Both thermoelectric power and Hall measurements indicated n-type conductivity with a room-temperature mobility of 7 to 10 cm<sup>2</sup>/volt sec and carrier concentrations from 5×10<sup>17</sup> to 10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>.

We propose that heating in Cd vapor results in the diffusion of the interstitial F<sup>-</sup> ions to the surface and the diffusion of electrons in from the surface. CdF<sub>2</sub> being then formed at the surface. In CdF<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup>, Na<sup>+1</sup>, in which the substitutional Na<sup>+1</sup> ion compensates the charge of the Sm<sup>+3</sup> ion, no coloration was observed nor could pure CdF<sub>2</sub>

# IR absorption

Fig. 3. The superimposed absorption spectra of the lightly doped CdF<sub>2</sub> with Y [6, 8] and Gd [7], as well as the computed photoionization background using (4) with the value  $E_D = 105$  meV. CdF<sub>2</sub>:Y: ———  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> [6], - - -  $1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> [8]; CdF<sub>2</sub>:Gd: ·····  $1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> [7], - · - · - theory

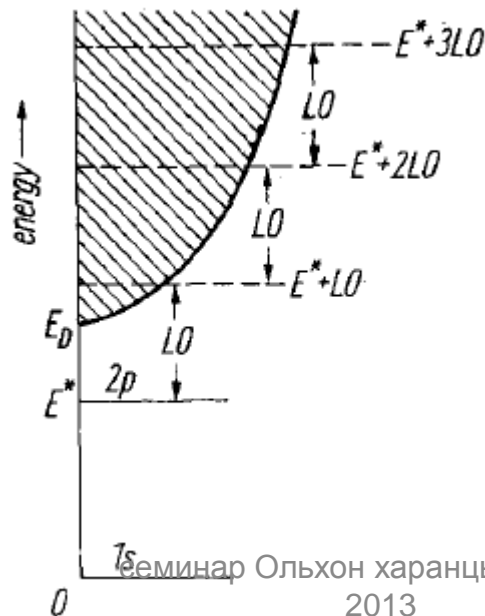


$$\alpha = 2.19 \times 10^{-16} \left[ \left( \frac{\mathcal{E}_{\text{eff}}}{\mathcal{E}_0} \right)^2 \frac{1}{n} \right] a^2 N_0 \frac{E_D^{7/2} (\hbar\omega - E_D)^{3/2}}{\hbar\omega^5}$$

the radius  $a$  of the ground state electron orbit is about 7 Å.

J.M.Langer et al. phys.stat.sol 66,537 (1974)

- The large scale defect ( $\text{Re}^{3+} + e^-$ ) is not usual
- The other known large dimensions defects are - on-centre exciton ( $V_k + e^-$ ) and so called anomalous luminescence centre.





# Положение уровней $Re^{3+}$

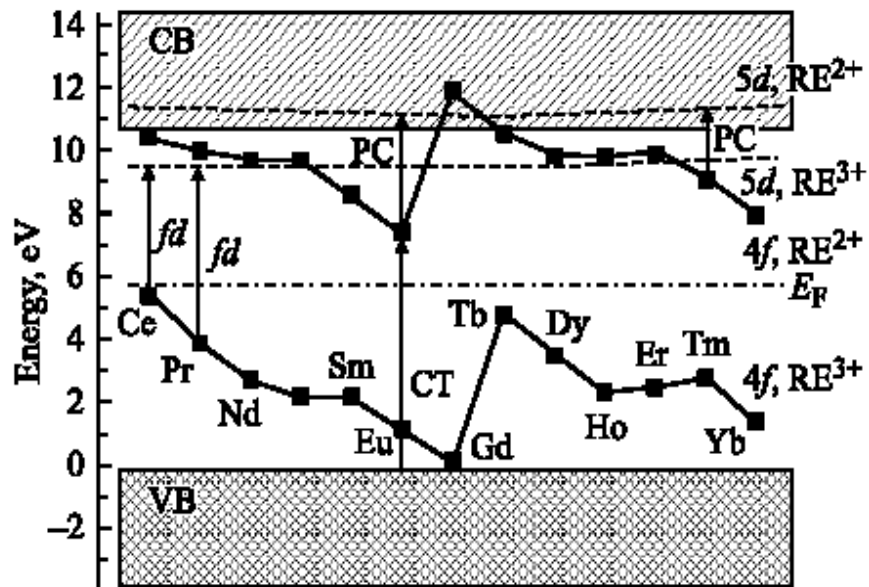


Рис. 2. Схема энергетических уровней редкоземельных ионов в кристалле  $BaF_2$ .  $4f, RE^{3+}$  и  $4f, RE^{2+}$  — основные состояния,  $5d, RE^{3+}$  и  $5d, RE^{2+}$  — нижние возбужденные уровни, штрихпунктирная линия — уровень Ферми  $E_F$ . Обозначения электронных переходов: PC — фотопроводимость, CT — перенос заряда,  $fd$  — низкоэнергетический край полосы поглощения для  $4f-5d$ -переходов.

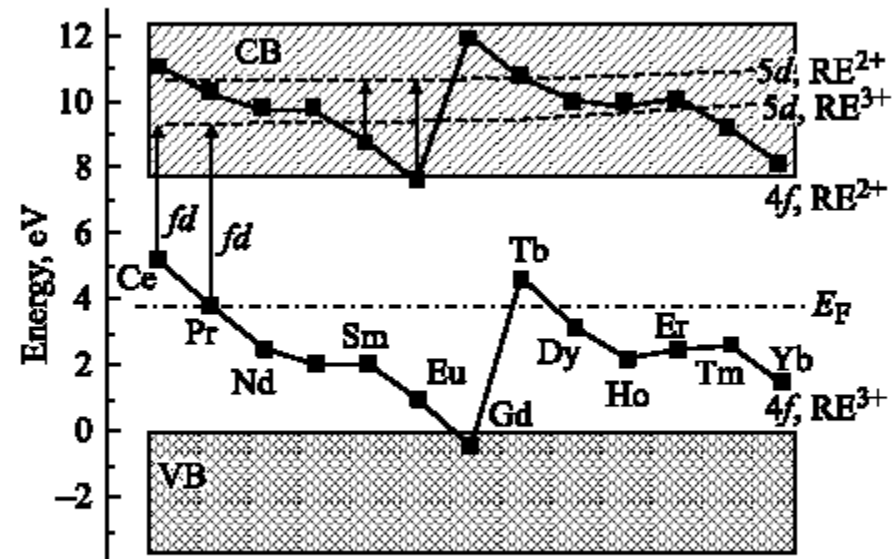


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для кристалла  $CdF_2$ .

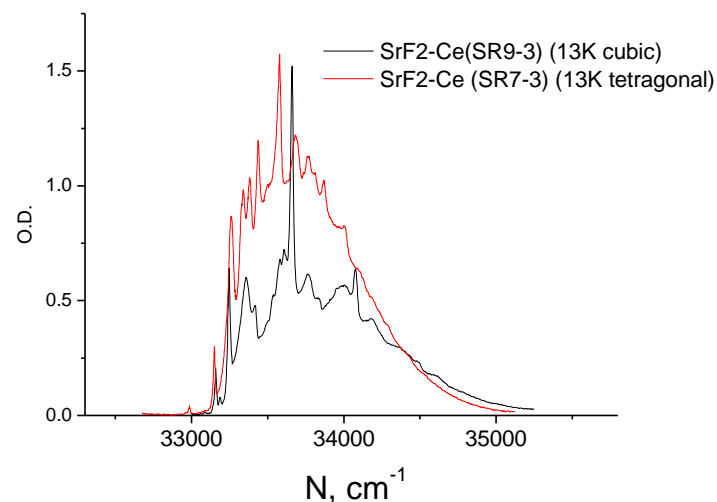
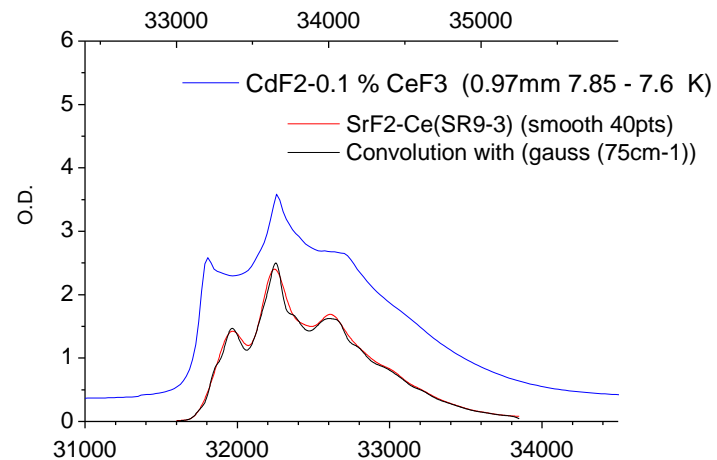
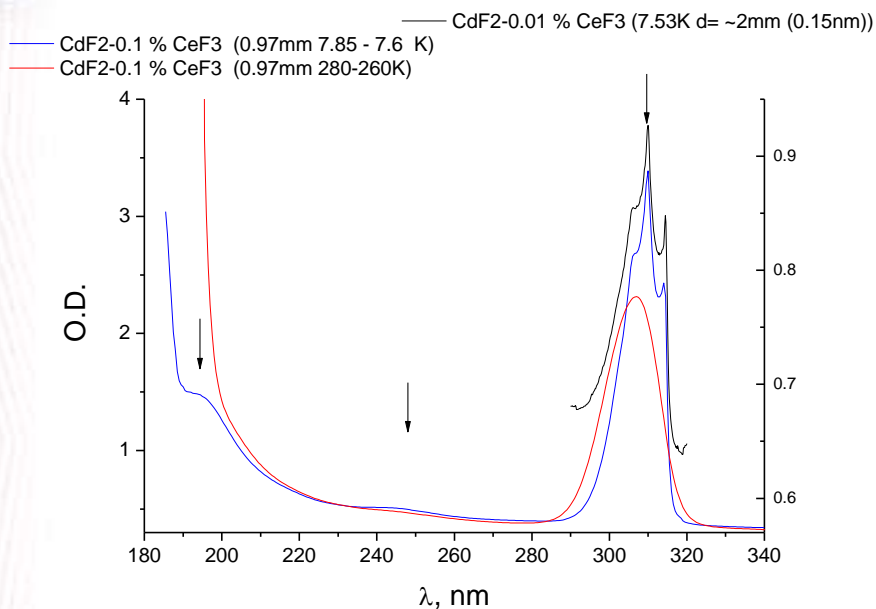
П.А. Родной И.В. Ходюк Г.Б.Стрыганюк ФТТ 2008, 50, 9, 1578-1582

# Эксперимент

Кристаллы  $\text{CdF}_2$  с примесями  $\text{MeF}_3$  (Me - Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Ho, Tm, Yb) с молярными концентрациями 0.01, 0.1, 1 % выращены методом Стокбаргера в графитовых тиглях в вакууме.

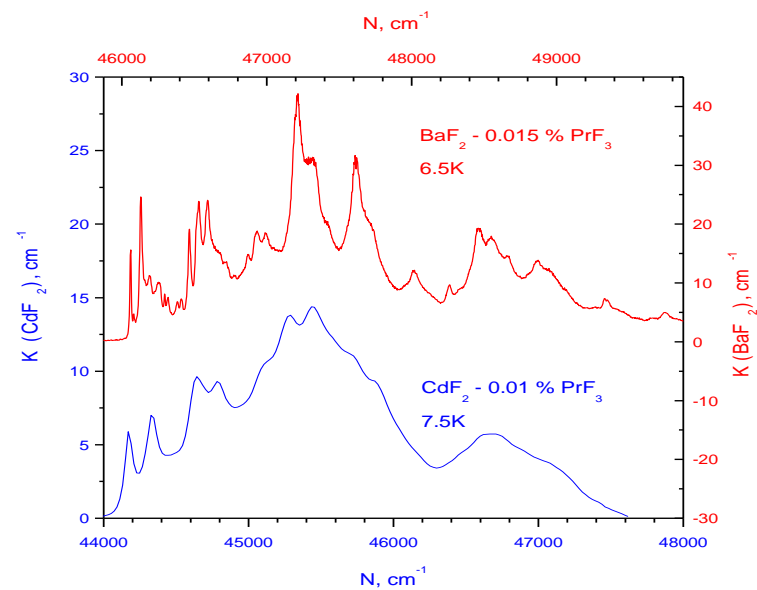
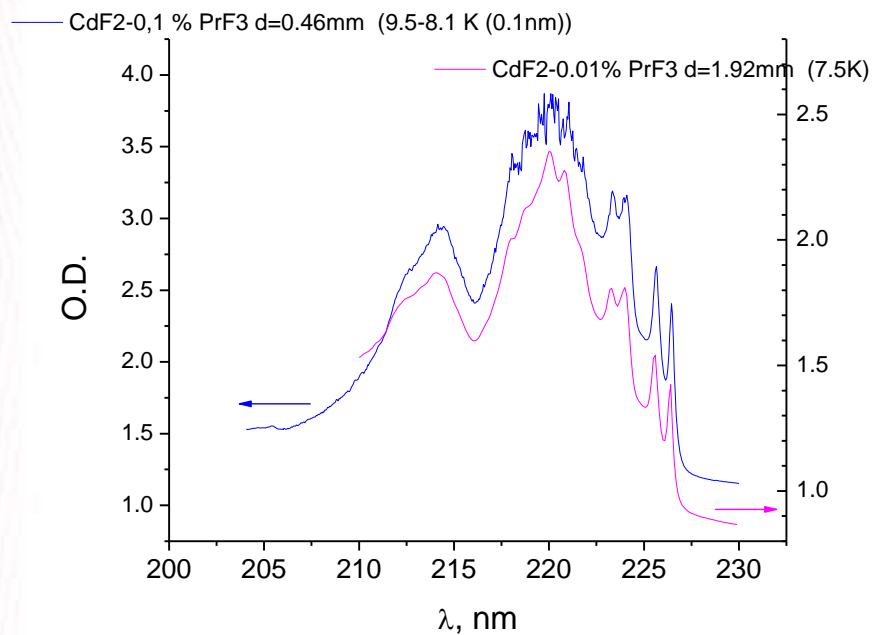
Оптические спектры измерялись на установке с вакуумным ультрафиолетом ВУФ1(100-400 нм), спектрофотометре L950(180-3000 нм), спектрометре LS55(200-900 нм) при температурах 7-300К.

# 4f-5d transitions of $Ce^{3+}$



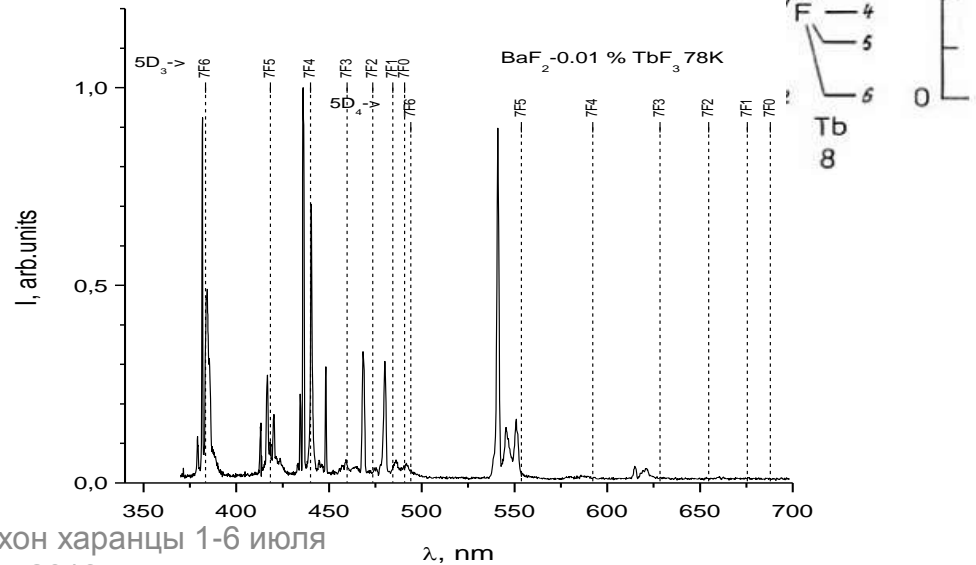
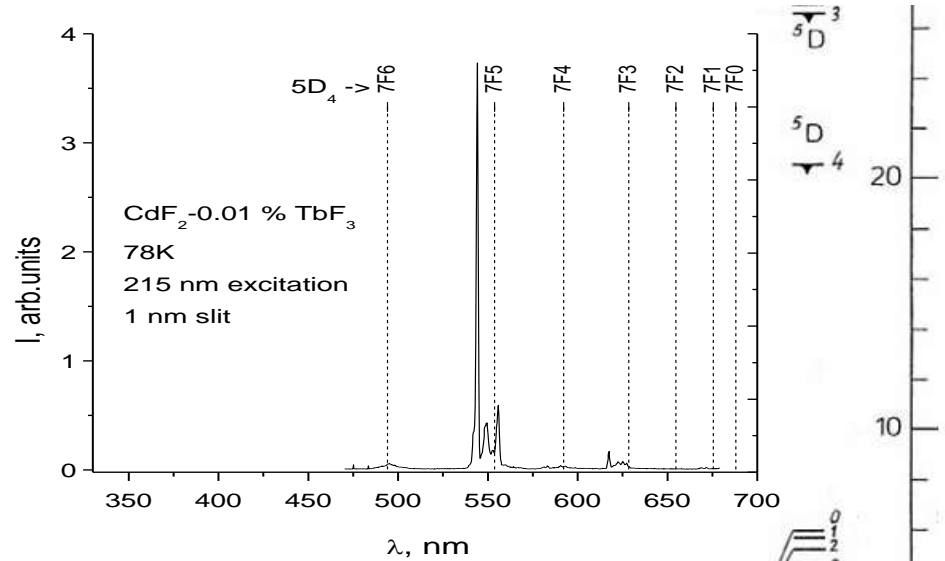
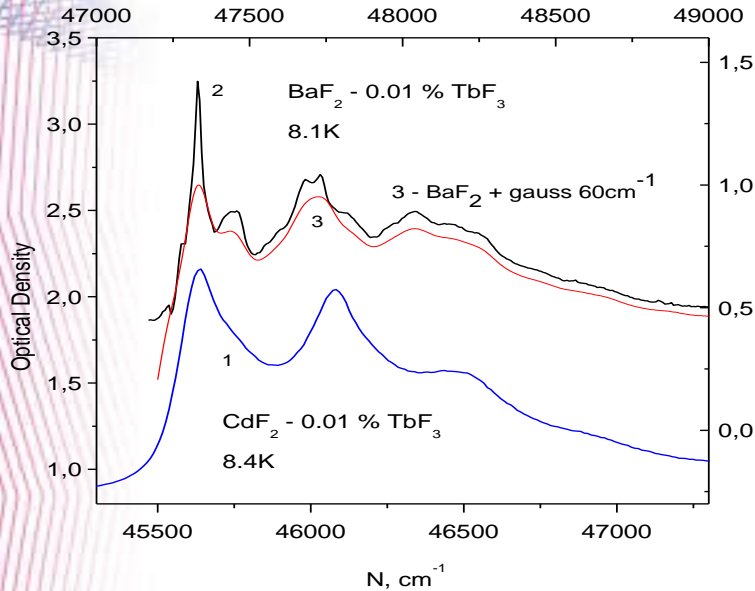
The absorption lines of  $4f^n-5d4f^{n-1}$  bands of  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  ions in  $CdF_2$  were broadened in contrast to the lines in  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ . Due to high electron affinity of  $Cd^{2+}$  the 5d states of rare-earth ions are within the conduction band of  $CdF_2$  host [3]. The interaction of 5d and conduction band states of the same energy is the reason of  $4f^n-5d4f^{n-1}$  line-broadening and absence of the  $5d4f^{n-1}-4f^n$  luminescence

# 4f-5d transitions of Pr<sup>3+</sup>



4f<sup>n</sup>-4f<sup>n-1</sup>5d absorption of Pr<sup>3+</sup> in CdF<sub>2</sub>

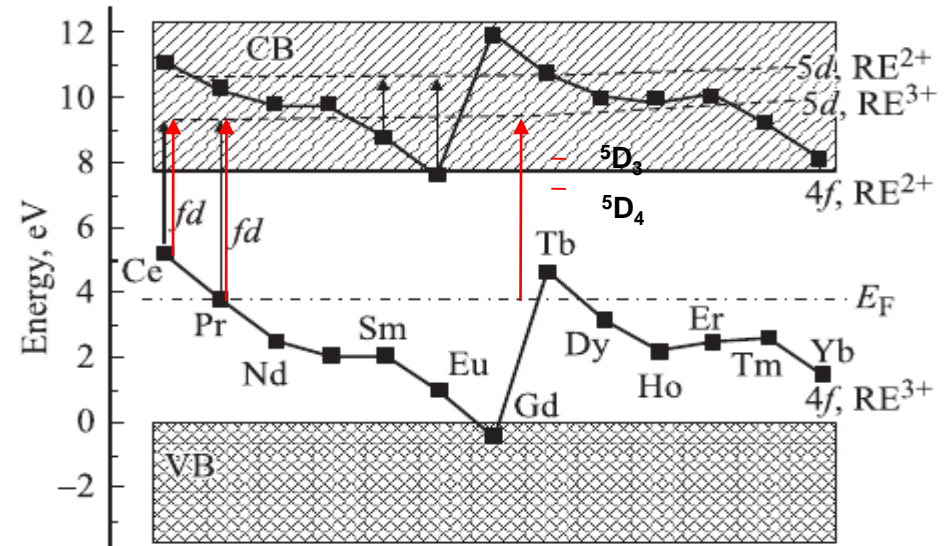
# 4f-5d and 4f-4f transitions of Tb<sup>3+</sup>



The positions of the 4f<sup>n</sup>-4f<sup>n</sup> absorption and luminescence lines of trivalent rare earth ions in CdF<sub>2</sub> are very similar to those in other alkaline-earth fluorides. The striking difference was observed for Tb<sup>3+</sup> luminescence. The two groups of emission lines for transitions <sup>5</sup>D<sub>3</sub> - <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (380-480 nm region) and <sup>5</sup>D<sub>4</sub> - <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (500-650 nm) were observed in alkaline-earth fluorides while only lines for <sup>5</sup>D<sub>3</sub> - <sup>7</sup>F<sub>j</sub> transitions were observed in CdF<sub>2</sub> - Tb<sup>3+</sup>. Therefore the energy distance from ground <sup>7</sup>F<sub>6</sub> level of Tb<sup>3+</sup> to bottom of conduction band should be larger than the <sup>7</sup>F<sub>6</sub> - <sup>5</sup>D<sub>4</sub> transition energy (2.5 eV) but should be less than the <sup>7</sup>F<sub>6</sub> - <sup>5</sup>D<sub>3</sub> (3.2 eV) energy. This result is in line with the value 3 eV estimated in the paper [3].

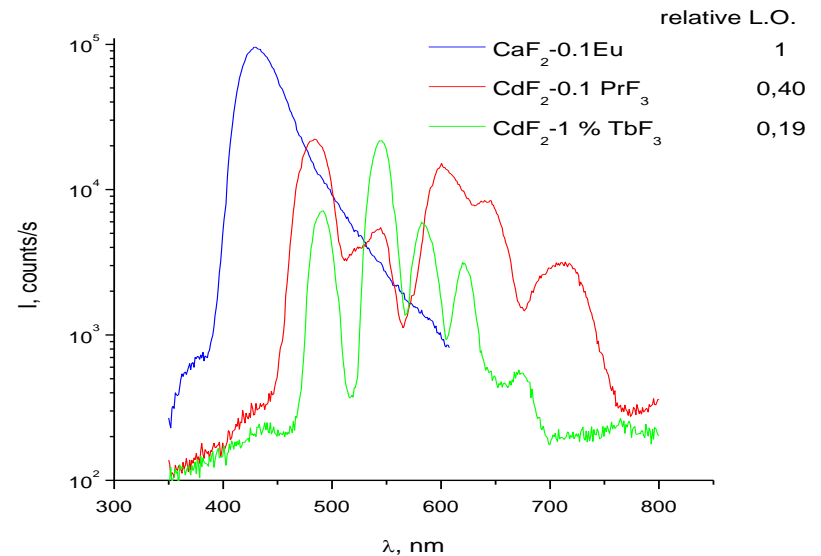
# Comparison

- 4f-5d absorption bands are broadened, obviously due to interaction with conduction band states
- Bottom of conduction band states are within  ${}^5D_4$  –  ${}^5D_3$  interval

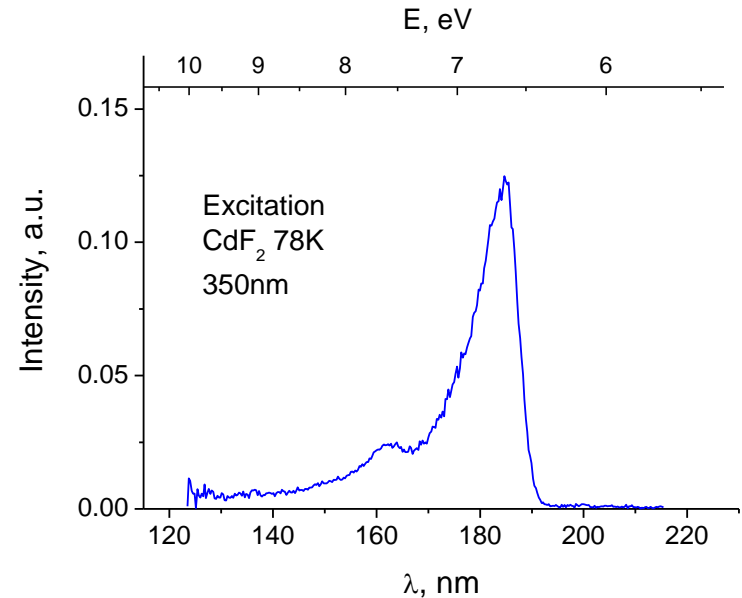
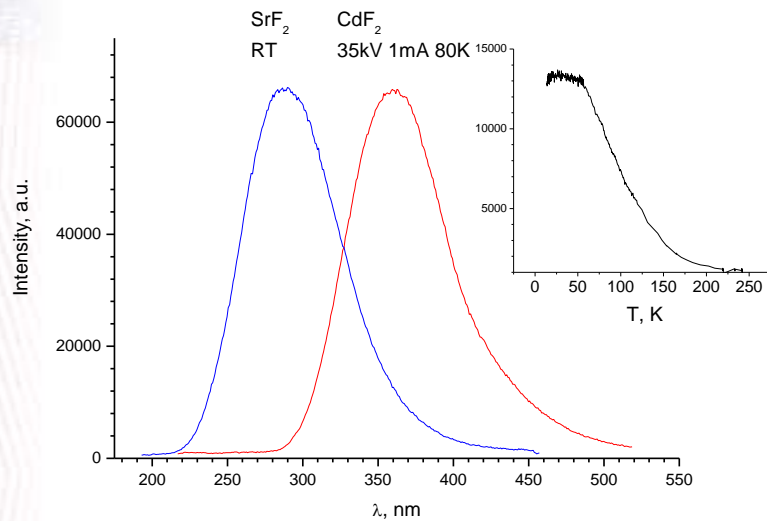


# Light output estimation

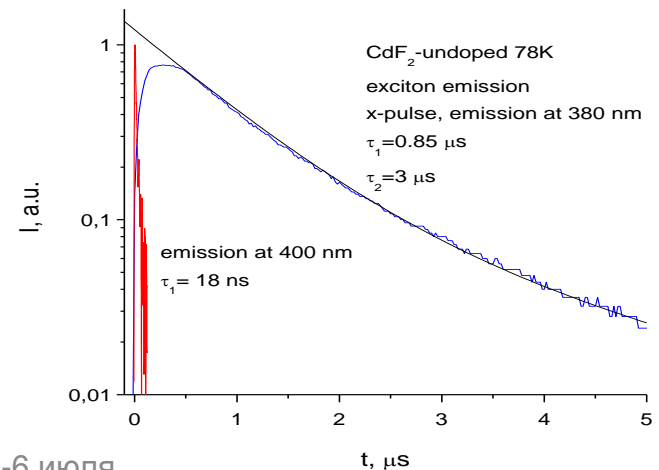
- Light output of  $\text{CdF}_2$  crystals was measured using 30 kV x-ray tube. The largest light output was observed for  $\text{CdF}_2$ -Pr and  $\text{CdF}_2$ -Tb. The light output of  $\text{Pr}^{3+}$  emission (450-770 nm) was comparable with that of BGO.
- However, the decay of 4f-4f emission was very slow – 0.3 ms for  $\text{Pr}^{3+}$  and 9 ms for  $\text{Tb}^{3+}$  at room temperature.



# Excitons



Fast component of decay near 18 ns was observed in all  $\text{CdF}_2$  crystals. The emission spectrum of fast component has maximum near 400 nm and obviously belong to the excitons. Intensity of the exciton emission increases with decreasing temperature and reach the maximum at 60K. At least two components of exciton decay with lifetimes 0.8  $\mu\text{s}$  and 3  $\mu\text{s}$  were observed at 78K.





# Заключение

Уширение 4f-4f5d линий  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  на  $60-75 \text{ см}^{-1}$  (и  $\text{Tb}^{3+}$ ) вызвано взаимодействием 5d состояний редкоземельного иона и состояний зоны проводимости кристалла. Для остальных редкоземельных ионов эти полосы попадают в область экситонных и межзонных переходов и не могут быть измерены.

Наибольшая эффективность переноса возбуждения решетки под действием рентгеновского излучения наблюдалась для ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Интегральный световыход f-f линий  $\text{Pr}^{3+}$  в диапазоне 450-800 нм оценен в  $\sim 10000$  фот/МэВ. Длительность затухания была 0.3 мс как при оптическом возбуждении так и при возбуждении рентгеновским излучением.

Влияние катионных примесей на  
образование дефектов в анионной  
подрешетке в кристаллах  
щелочноземельных фторидов

Егранов А.В.

*Институт геохимии им. А.П.  
Виноградова СО РАН, Иркутск*

# План

Введение

Сравнение процессов образование радиационных дефектов в ЩГК и ЩЗФ

Образование радиационных дефектов в кристаллах ЩЗФ, активированных катионными примесями

Образование центров, в состав которых входит анионная вакансия

Фотохромные центры

Аномальное свечение

Заключение

# Введение

Создание радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) и кристаллов щелочноземельных фторидов (ЩЗФ) связано с распадом экситона

с образованием нейтральных пар дефектов



возможно также образование пары заряженных дефектов



При этом первичными радиационными дефектами считаются нейтральная пара дефектов (F - H пара), перезарядка которой приводит к образованию заряженной пары дефектов ( $\alpha - I$  - пары).

В щелочно-галогидных кристаллах разделение  $\alpha - I$  - пары энергетически невыгодно. Сначала происходит разделение нейтральной F - H пары на небольшое расстояние и затем ее перезарядка с созданием заряженной  $\alpha - I$  - пары.

# Введение

- Все кристаллы щелочноземельных фторидов достаточной чистоты радиационно устойчивы при комнатной температуре
- При 77 К в кристаллах фтористого кальция и стронция радиационное окрашивание создает по крайней мере на порядок меньше дефектов, чем в большинстве щелочных галоидах, при этом наиболее радиационно-устойчивыми показали себя кристаллы фтористого кальция
- Основные стабильные радиационными дефекты в щелочноземельных фторидах – *заряжены*. (это  $V_k$ -центры и возмущенные F – центры, при этом возмущающим дефектом для F - центров считается междоузельный ион фтора  $F_i^-$ . Это существенно отличает щелочноземельные фториды от щелочно-галоидных кристаллов в которых основные радиационные дефекты – *нейтральны* (F и H - центры)
- Низкая радиационная окрашиваемость щелочноземельных кристаллов связана с малоэффективным разделением нейтральной пары дефектов (F и H - центров)

- Активация щелочно-галогидных кристаллов катионными примесями не приводит к явному изменению эффективности создания радиационных дефектов в этих кристаллах. Она обычно участвует во вторичных процессах стабилизации дырочных и электронных центров.
- Совсем к иному эффекту приводит активация катионными примесями щелочноземельных фторидов. Они начинают окрашиваться с эффективностью сравнимой с эффективностью радиационного окрашивания щелочно-галогидных кристаллов.

## Влияние катионных примесей на образование собственных дефектов в анионной подрешетке можно свести к двум существенно различным процессам:

- Образования центров включающих примесный ион и анионную вакансию идет *при температурах выше начала движения анионных вакансий* и температурный диапазон образования этих центров довольно широк – от 200 К до комнатной температуры и даже выше. В этом случае образование анионных вакансий, по-видимому, связано с безызлучательным распадом автолокализованного, релаксированного экситона, т.е. с обычным процессом радиационного дефектообразования наблюдаемым в неактивированных щелочно-галогидных кристаллах.
- Образования центров включающих примесный ион и анионную вакансию идет *при температуре кипения жидкого азота* и образование не связано с термически активационным процессом движения анионных вакансий. По-видимому, образование связано с конфигурационной неустойчивостью примеси при захвате электрона (а может быть и дырки). И хотя второй тип процессов встречается значительно реже, чем первый, тем не менее, он не ограничен только фотохромными центрами, которые образуются в щелочноземельных фторидах, активированных рядом редкоземельных ионов.

## Центры, в состав которых входит анионная вакансия в кристаллах щелочноземельных фторидов

- -фотохромные центры в кристаллах активированных некоторыми трехвалентными ионами редких земель
- Образование  $\text{Cd}^+$  и  $\text{Zn}^+$  центров с более низкой симметрией, чем кубическая
- $\text{F}_{2\text{A}}^+$ -центры в кристаллах ЩЗФ активированных одновалентными ионами Na или K

Для всех примесей наиболее эффективно эти процессы протекают в кристаллах фтористого кальция. Наименее эффективно - в кристаллах фтористого бария.



- Тот факт, что стабильные радиационные дефекты в щелочноземельных фторидах – заряжены требует учета влияния локальных электрических полей на радиационное дефектообразование в этих кристаллах.
- Электрическое поле понижает энергетический барьер через которых заряженный дефект должен перескочить чтобы достичь стабильного состояния.

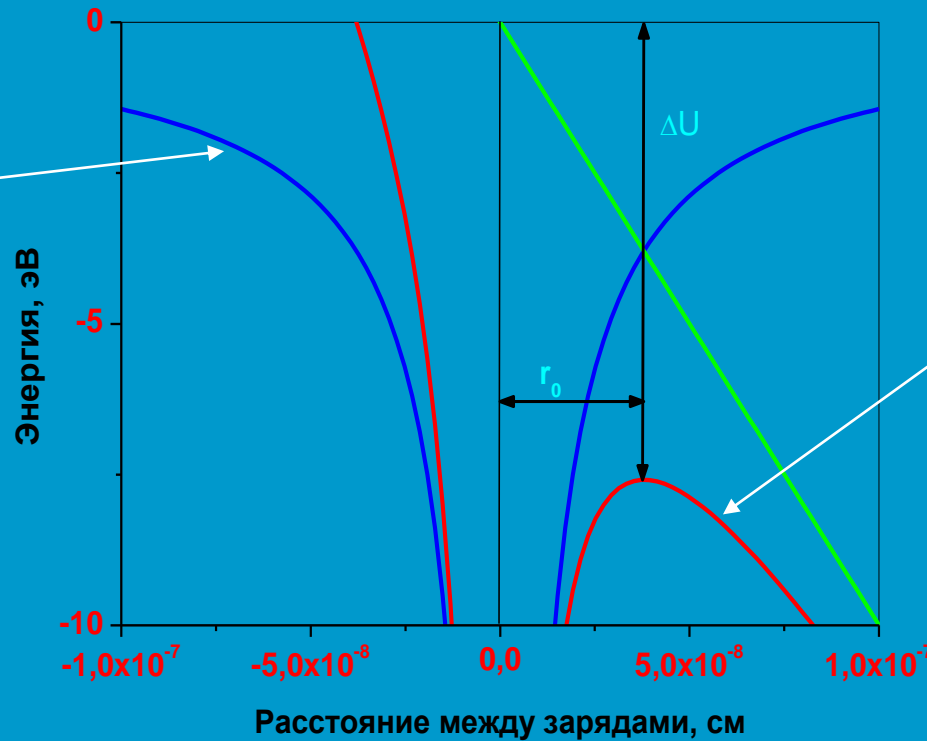
# Понижение энергетического барьера для разделения $\alpha$ – I пар в элетрическом поле

$$U = -\frac{e^2}{\epsilon r}$$

$$\Delta U = 2\sqrt{\frac{e^3 E}{\epsilon}}$$

$$r_0 = \sqrt{\frac{e}{\epsilon E}}$$

$$\epsilon = 10$$



$$U_1 = -\frac{e^2}{\epsilon r} - eEr$$

$E$ , в/см	$r_0$ , Å	$\Delta U$ , эВ
$10^5$	40	0.076
$10^6$	12	0.25
$10^7$	4	0.76

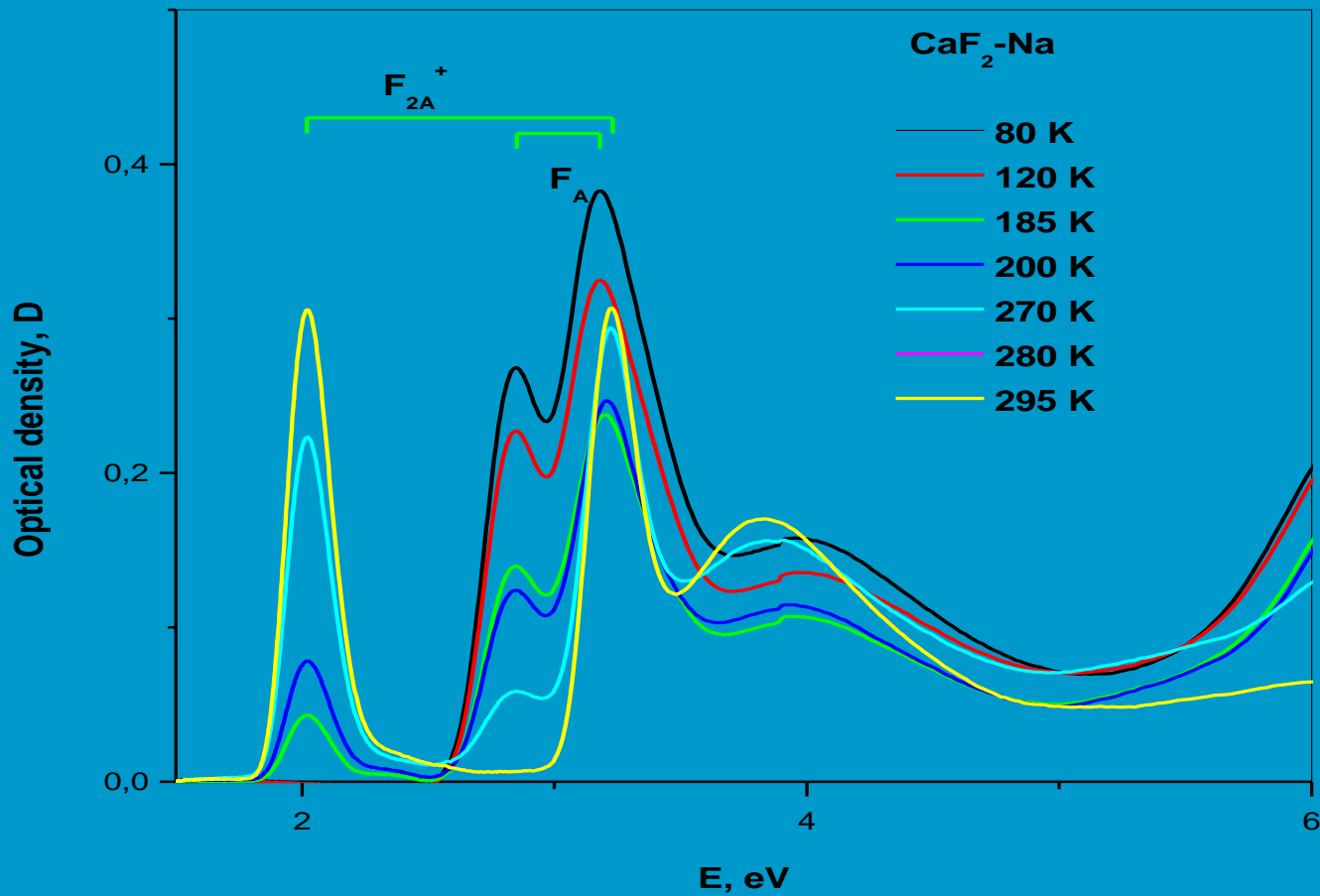
В отсутствие электрического поля  
(синяя кривая)

В электрическом поле (красная кривая)

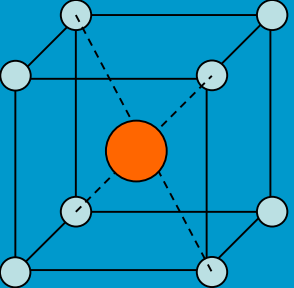
J. Frenkel, 1938 *Phys.Rev* **54** 647

# Источники электрических полей в ионных кристаллах

- Оптические колебания решетки ( $10^5$ - $10^7$  В/см)
- Заряженные точечные дефекты ( $10^4$ - $10^6$  В/см)
- Оборванные связи, дислокации и другие нарушения решетки

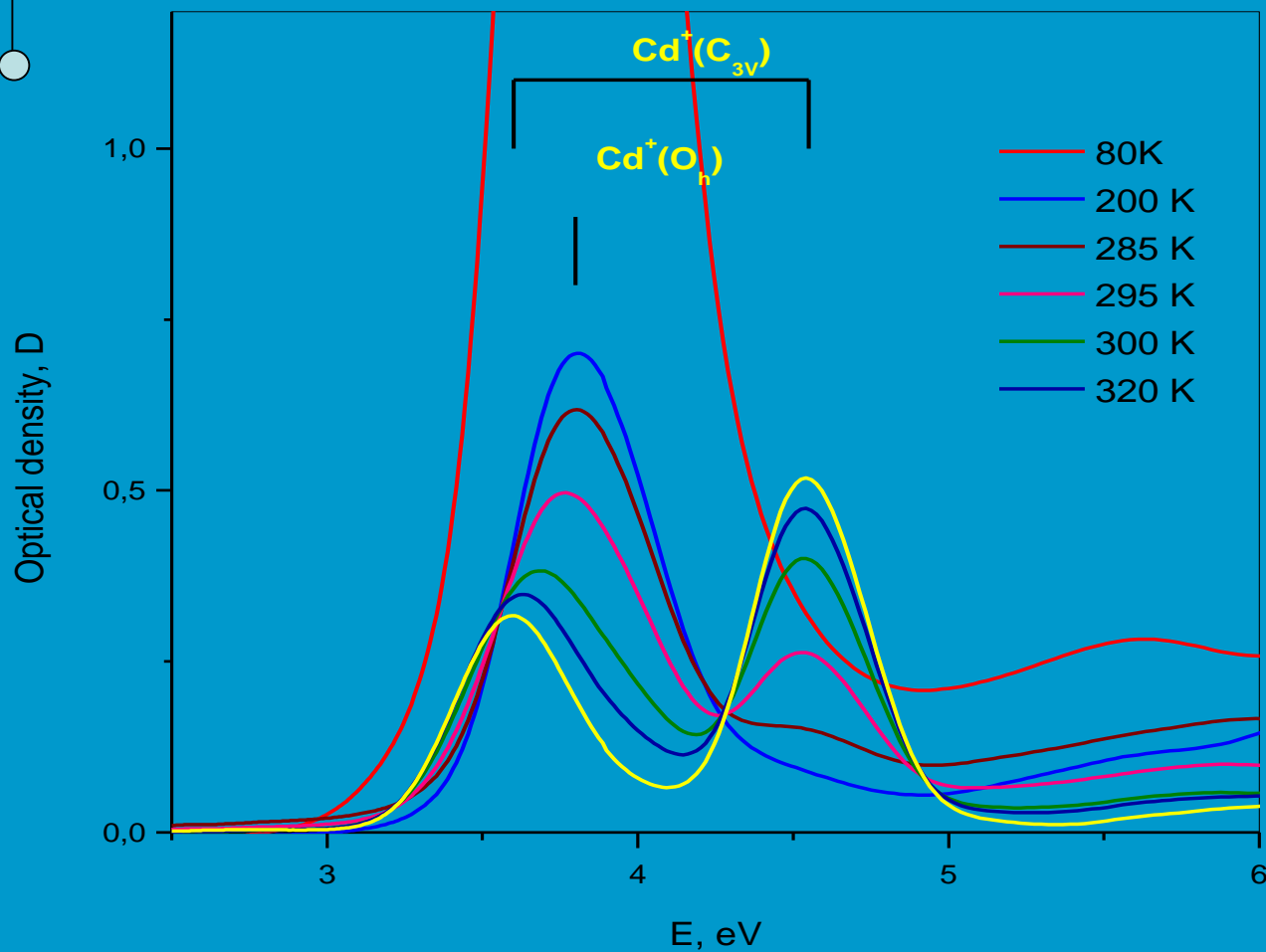
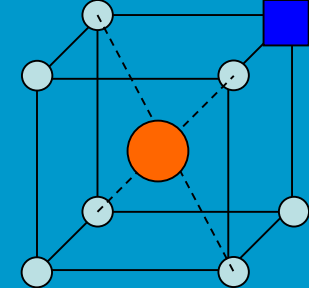


Температурная зависимость образования  $F_{2A}^+$  центров из  $F_A$  путем присоединения анионной вакансии в кристаллах фтористого кальция, активированных натрием



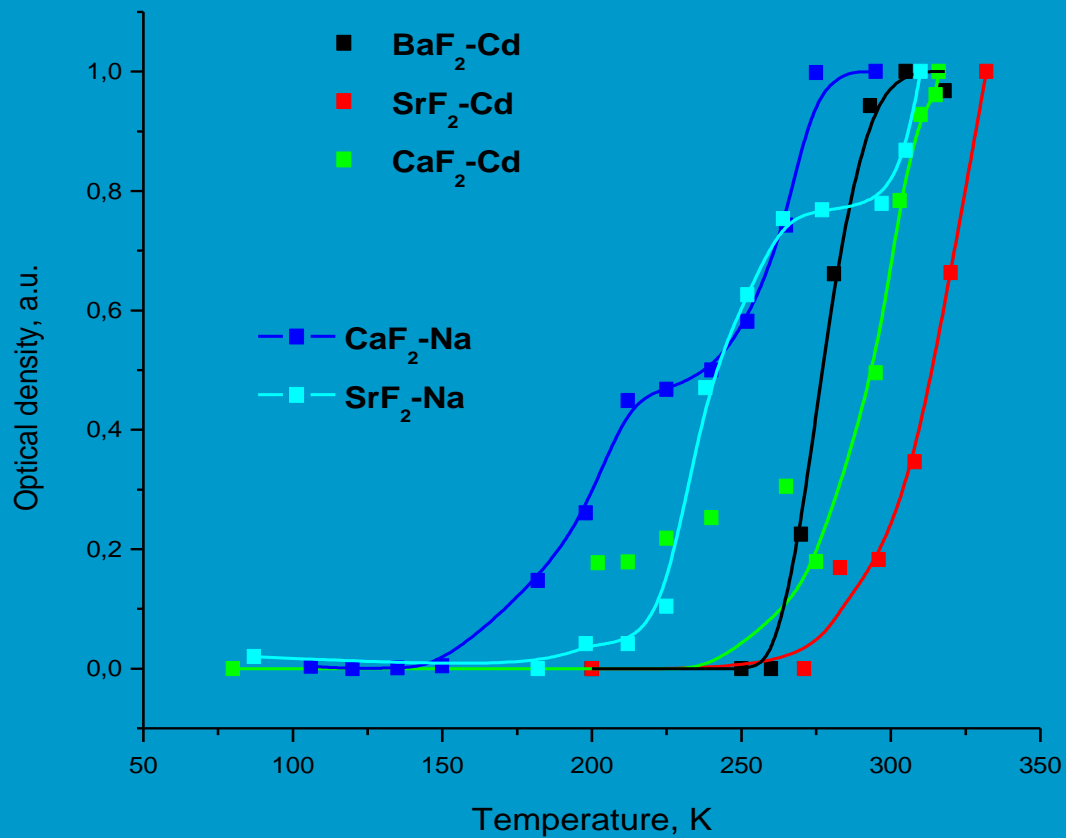
$\text{Cd}^+(\text{O}_h)$

$\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$



Температурная зависимость образования  $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центров путем присоединения анионной вакансии к  $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$

# Температурные зависимости образования $F_{2A}^+$ и $Cd^+(C_{3V})$ центров, имеющих в своем составе анионную вакансию в кристаллах щелочноземельных фторидов



- Электрические поля создаваемые заряженными дефектами, распространяются на несколько постоянных решетки
- Анионные вакансии создаются вблизи заряженных дефектов и испытывают их влияние, так как из этих вакансий не удастся создать F-центры, т.е. они не захватывают электрон
- Структура релаксированного экситона в щелочноземельных фторидах F-Н (анионная вакансия, захватившая электрон – междоузельный атом фтора), в то время как в стабильных дефектах реализуются  $\alpha$ -I пары, т.е происходит перезарядка дефектов еще до их разделения. Для щелочно-галогидных кристаллов все наоборот – сначала разделение – потом перезарядка. По-видимому, перезарядка осуществляется также за счет электрических полей создаваемых заряженными дефектами

# Влияние распределение примеси по кристаллу на радиационное дефектообразование

<p>равномерное (uniform)</p>	<p><math>E_u = 0</math> By symmetry, the electric field is zero everywhere</p>	<p>При 300 К образуются только центры в кубическом окружении <b>SrF<sub>2</sub>-1% Zn Zn<sup>+</sup>(O<sub>h</sub>)</b> <b>SrF<sub>2</sub>-Na</b></p>
<p>случайное (random)</p>	<p><math>E_r \neq 0</math> Low concentrations of charged defects in crystals generate random electric fields characterized by Holtsmark distributions</p>	<p>При 300 К образуются Cd<sup>+</sup> и Zn<sup>+</sup> центры по соседству с анионной вакансией в кристаллах фтористого кальция и фтористого стронция и не образуются в кристаллах фтористого бария <b>CaF<sub>2</sub> Cd<sup>+</sup>(C<sub>3v</sub>), Zn<sup>+</sup>(C<sub>3v</sub>)</b> <b>SrF<sub>2</sub> Cd<sup>+</sup>(C<sub>3v</sub>), Zn<sup>+</sup>(C<sub>3v</sub>)</b> <b>BaF<sub>2</sub> Cd<sup>+</sup>(O<sub>h</sub>)</b></p>
<p>неравномерное (non-uniform)</p>	<p><math>E_n \neq 0</math> <math>E_n &gt; E_r</math></p>	<p>При 300 К образуются Cd<sup>+</sup> центры по соседству с анионной вакансией в кристаллах фтористого бария <b>BaF<sub>2</sub> Cd<sup>+</sup>(C<sub>3v</sub>)</b></p>



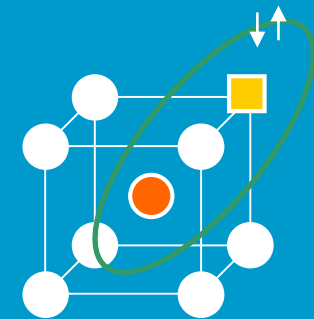
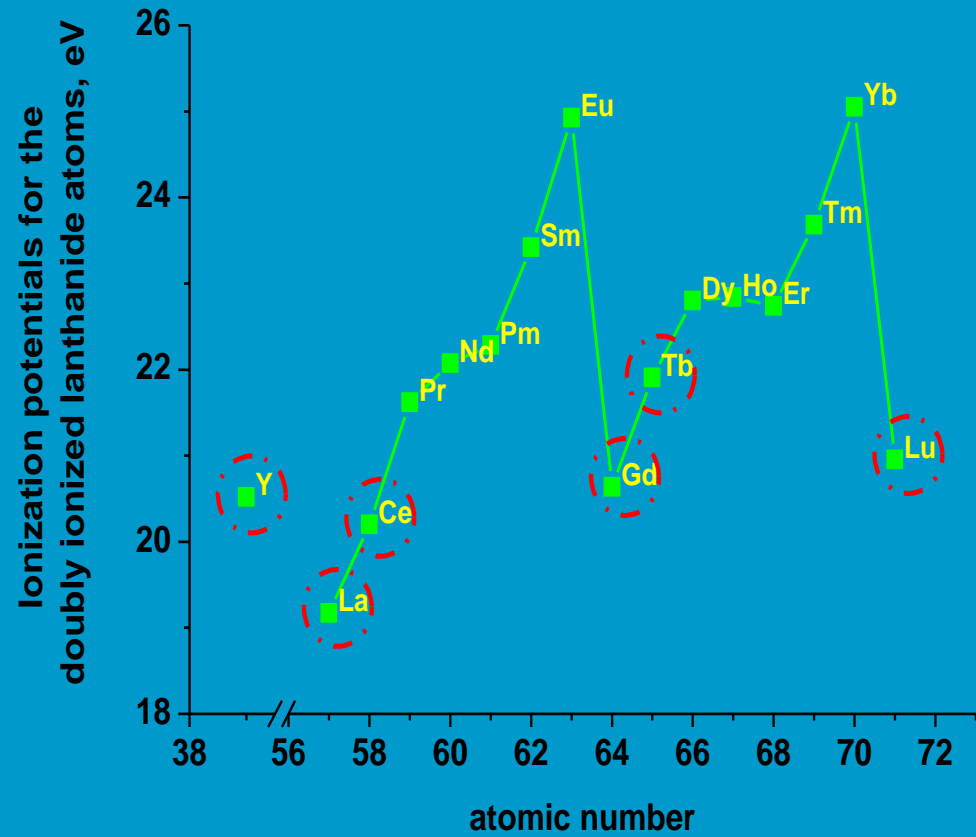
1. Рентгеновское окрашивание при 80 К кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , активированных трехвалентными ионами (Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu), которые создают фотохромные центры, приводит к образованию  $\text{PC}^+$  и  $\text{V}_k$ - центров
2. Фотохромные центры эффективно образуются в  $\text{CaF}_2$  менее эффективно в  $\text{SrF}_2$  и не образуются в  $\text{BaF}_2$




Бугаенко Т.Ю. (Сизова Т.Ю.), Раджабов Е.А., Ивашечкин В.Ф. Термическое разрушение фотохромных центров окраски в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных примесями La и Y ФТТ, 2008, том 50, выпуск 9 1607

# Фотохромные центры

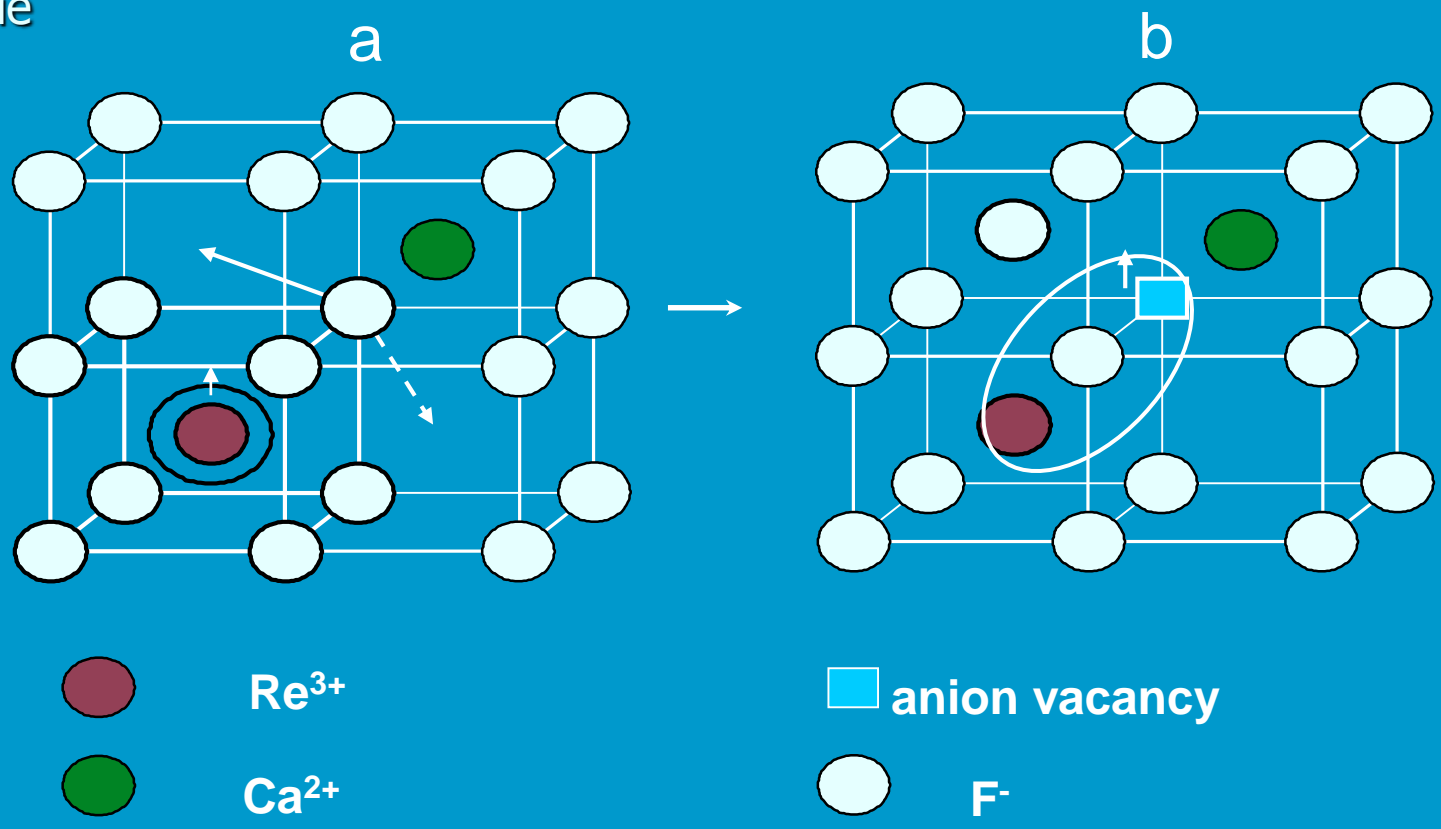
Трехвалентные ионы редких земель в решетке флюорита замещают двухвалентные ионы щелочноземельного металла. Компенсатором избыточного заряда служит междуузельный ион фтора, которых может занимать несколько положений.

Трехвалентные ионы Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu, имеющие низкий третий потенциал ионизации, не восстанавливаются в процессе радиационного окрашивания до двухвалентного состояния, а образуют фотохромные центры, состав которых входит трехвалентный ион, **анионная вакансия** и один (PC<sup>+</sup> -центр) или два электрона (PC<sup>-</sup> -центр).



-  Редкоземельный ион
-  Анионная вакансия
-  Ион фтора

# Фотохромные центры



Образование  $\text{PC}^+$  центра. (a) Захват электрона трехвалентным редкоземельным ионом, имеющим симметрию  $O_h$ , приводит к образованию двухвалентного иона в возбужденном вырожденном d состоянии. Это состояние неустойчиво по отношению к Ян-Теллеровскому искажению решетки. Это искажение приводит к образованию  $\text{PC}^+$  центра, которое включает в себя смещение одного из ближайших ионов фтора в междоузельную позицию и релаксацию электрона из возбужденного состояния в анионную вакансию. (b) в результате образуется  $\text{PC}^+$  центр, возмущенный междоузельным ионом фтора, что предотвращает последующий захват электрона этим центром

# Фотохромные центры

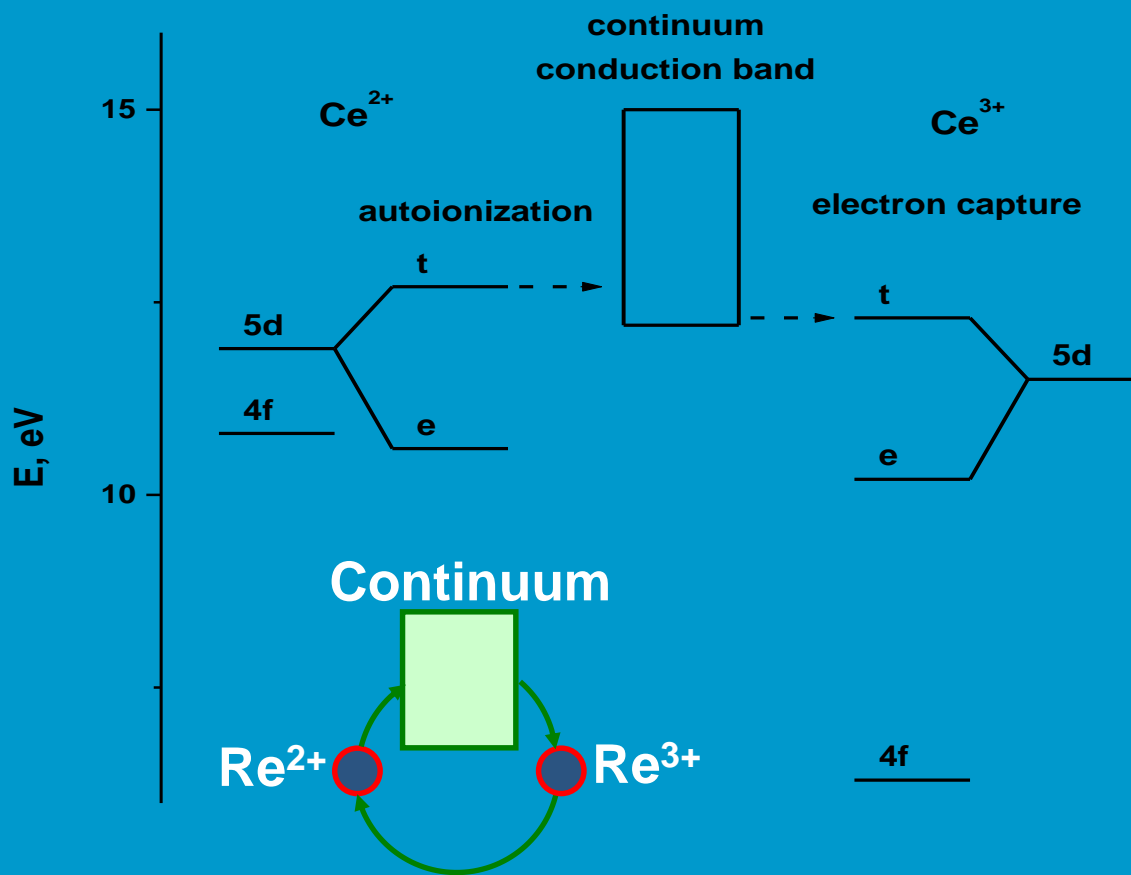
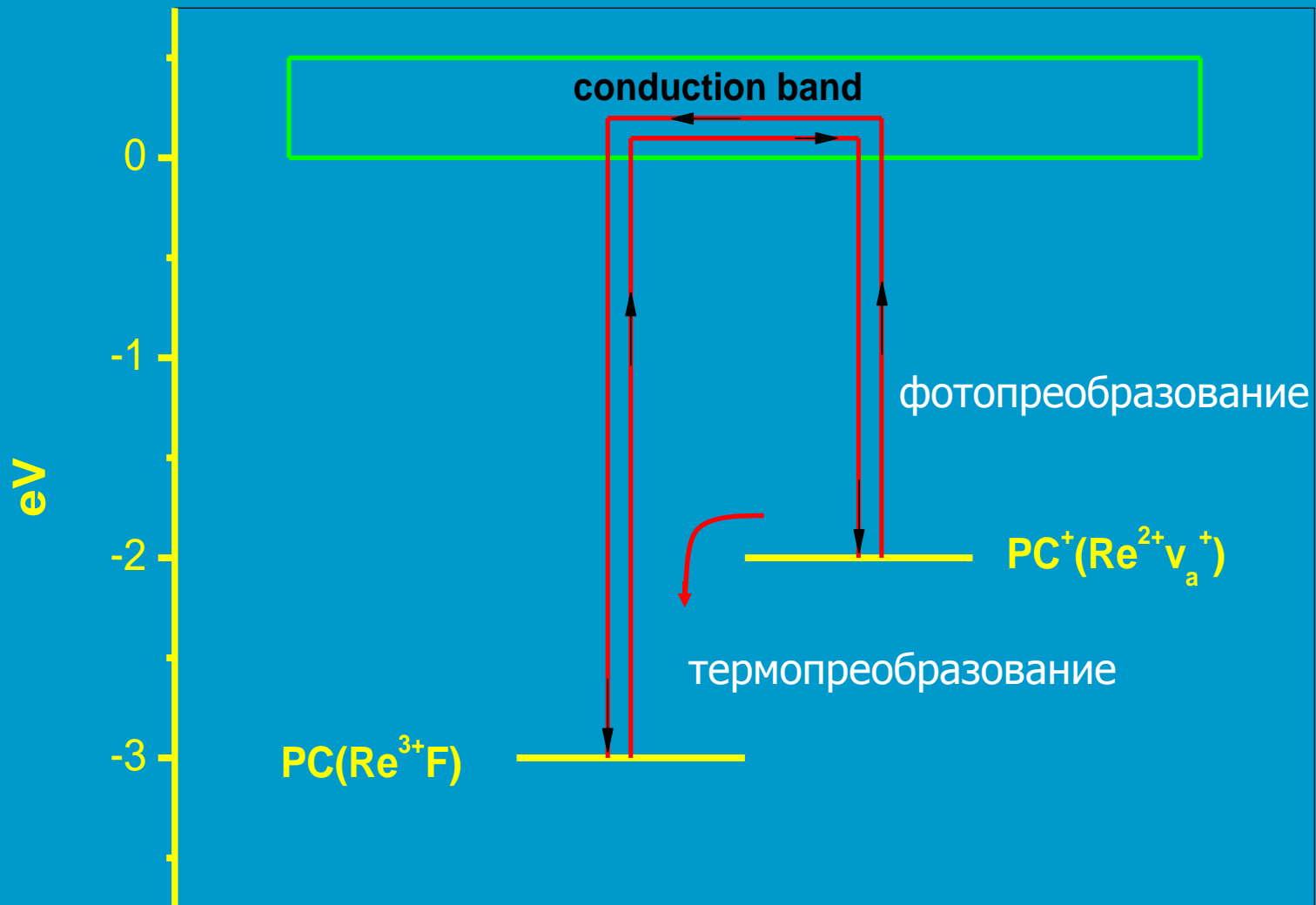


Схема энергетических уровней ионов церия в двухвалентном и трехвалентном состоянии в кристаллах фтористого кальция. На вставке показан цикл связанный с флуктуацией валентности церия.



## Аномальное свечение

В щелочноземельных фторидах при фотовозбуждении  $d \rightarrow f$  свечение наблюдается только для  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ , для остальных в свечении наблюдаются  $f \rightarrow f$  переходы.

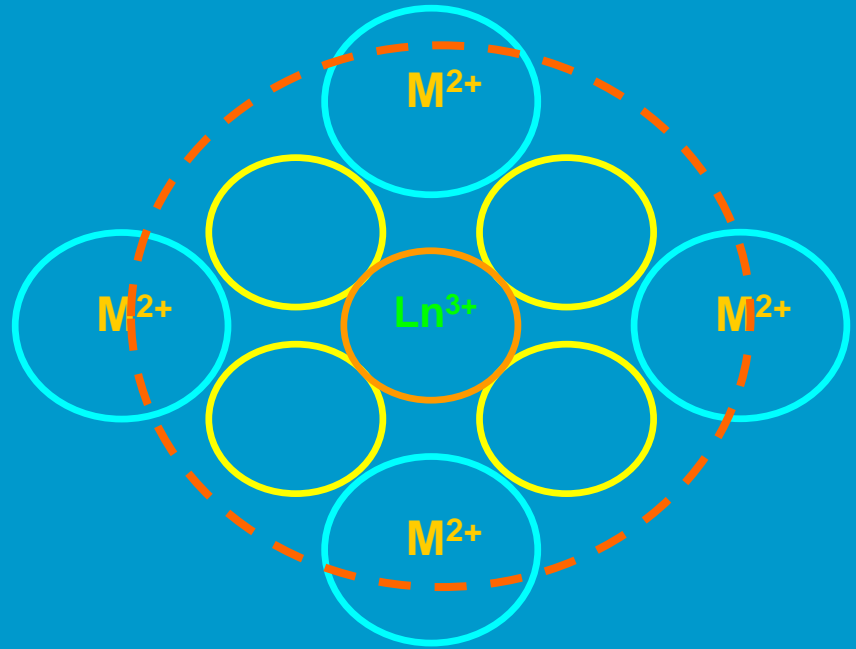
Для  $\text{Yb}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{BaF}_2$  наблюдается свечение с большим Стоксовым сдвигом, связанное с сильным искажением ближайшего окружения и это свечение получило название «**аномального**».

Свечение возникает, когда дважды вырожденный  $d$  ( ${}^2E_g$ ) уровень находится в зоне проводимости

# Аномальное свечение

	Normal, nm	Anomalous, nm
$\text{CaF}_2$	424	-
$\text{SrF}_2$	416	-
$\text{BaF}_2$	403	590

В настоящее время для объяснения этого свечения принята модель получившая название **Impurity-trapped exciton**



# Аномальное свечение

Что не так с этой моделью?

- Искажения решетки, которые возникают в этой модели за счет разницы ионных радиусов двухвалентного и трехвалентного состояний редкоземельного иона имеют кубическую симметрию. Эксперимент дает симметрию ниже, чем кубическая.
- Аномальное свечение возникает, если d состояние, с которого происходит свечение локализовано в зоне проводимости, но не возникает если это состояние f ( $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ ).



- Процессы протекающие при образовании фотохромных центров и аномальном свечении – похожи.
- В обоих случаях необходимо искажение анионной подрешетки около катионной примеси (эффект Яна-Теллера), которое возникает при локализации вырожденного  $d$  состояния катионной примеси в зоне проводимости.
- Различие в процессах – для мелких ловушек (Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu) – энергетически выгодно образование более глубоких фотохромных центров, для глубоких ловушек (Eu, Yb) – двухвалентное состояние более энергетически выгодно.
- Локализация  $d$  состояния катионной примеси в зоне проводимости предполагает взаимодействие дискретного состояния катионной примеси с континуумом зоны проводимости (эффект Фано), в результате которого возникает резонанс в электрон-фононном взаимодействии, что и усиливает Ян-Теллеровское искажение.

Alexander Egranov, Tat'yana Sizova

Configurational instability at the excited impurity ions in alkaline earth fluorites  
arXiv:1204.0256v1 [cond-mat.mtrl-sci] (2012)

# Заключение

Образование центров, имеющие в своем составе анионную вакансию

	300 K	77 K
CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , – Re <sup>3+</sup>		PC <sup>+</sup>
CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> - Na	F <sub>2A</sub> <sup>+</sup> (Na)	
CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> – Cd, Zn	Cd <sup>+</sup> (C <sub>3v</sub> ), Zn <sup>+</sup> (C <sub>3v</sub> )	
CaF <sub>2</sub> -Mn	Mn/F	
CaF <sub>2</sub> -Co		Co <sup>2+</sup> -F
CaF <sub>2</sub> -Ni		Ni <sup>+</sup> (off-center)-defect Ni <sup>+</sup> (off-center)
Mg -impurity		

A scenic view of a rocky coastline. A large, dark grey rock face dominates the right side of the frame, with some orange-brown lichen or mineral deposits. The water in the foreground is a deep greenish-blue, reflecting the sky and the rocks. In the background, a forested hillside is visible under a clear sky. The text "Thanks for your attention!" is overlaid in a blue, cursive font in the center of the image.

*Thanks for your  
attention!*



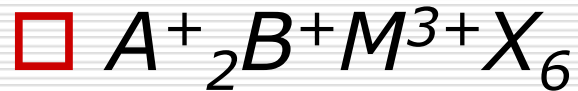
# Люминесценция редкоземельных ионов в моноклинных эльпасолитах

---

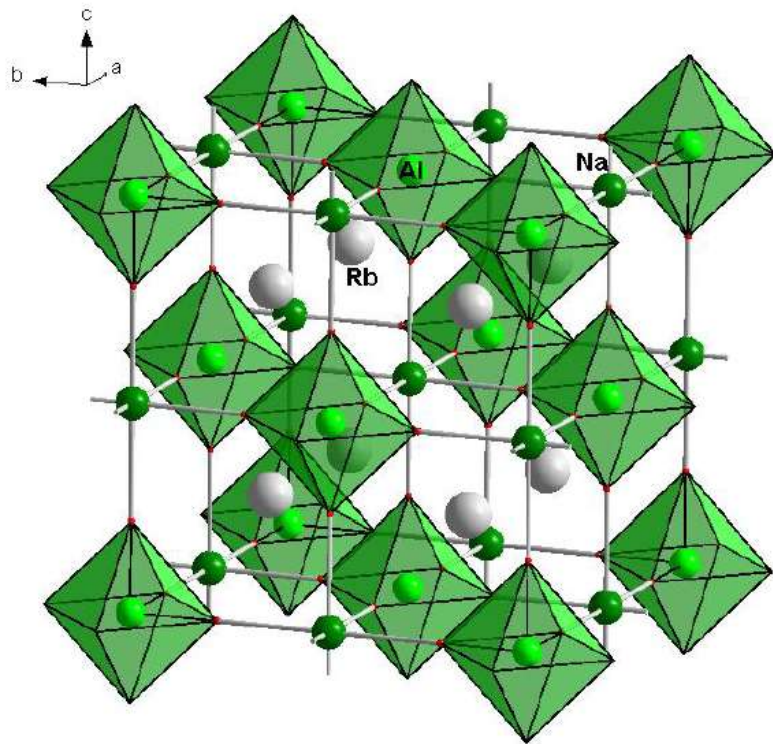
Александровский А.С., Крылов А.С., Малаховский А. В.,  
Воронов В.Н., Молокеев М.С.

<sup>a</sup>Kirensky Institute of Physics, Akademgorodok 50/38, 660036,  
Krasnoyarsk, Russian Federation

# Эльпасолиты



где  $A = K, Rb, Cs,$   
 $Tl, NH_4;$   $B=Na, Li,$   
 $K, Rb, Tl$  и  $M =$   
 $Al, Ga, Sc, In,$   
атомы  
переходных и  
редкоземельных  
элементов



Кирюхина Г. В., МГУ

# Люминесценция редкоземельных ионов в эльпасолитах

---

.....  
P.A.Tanner, M.D.Faucher, X.J.Zhou, J.Phys.Chem.A115(2011)2557.

C.-K. Duan, P.A.Tanner, J.Phys.Chem.A114(2010)6055.

H.L.Wen, P.A.Tanner, Chem.Phys.Lett.508(2011)49.

C.-K. Duan, C.C.Ko, G.H.Jia, X.Y. Chen, P.A.Tanner, Chem.Phys.Lett.506(2011) 179.

A.V.Malakhovskii, I.S.Edelman, A.L.Sukhachev, V.V.Markov, V.N.Voronov, Opt. Mater. 32 (2009)243.

Luminescence and Scintillation Characterization of Cs<sub>2</sub>NaGdBr<sub>6</sub>: Ce<sup>3+</sup> Single Crystal In Press, Accepted Manuscript, Available online 6 November 2011

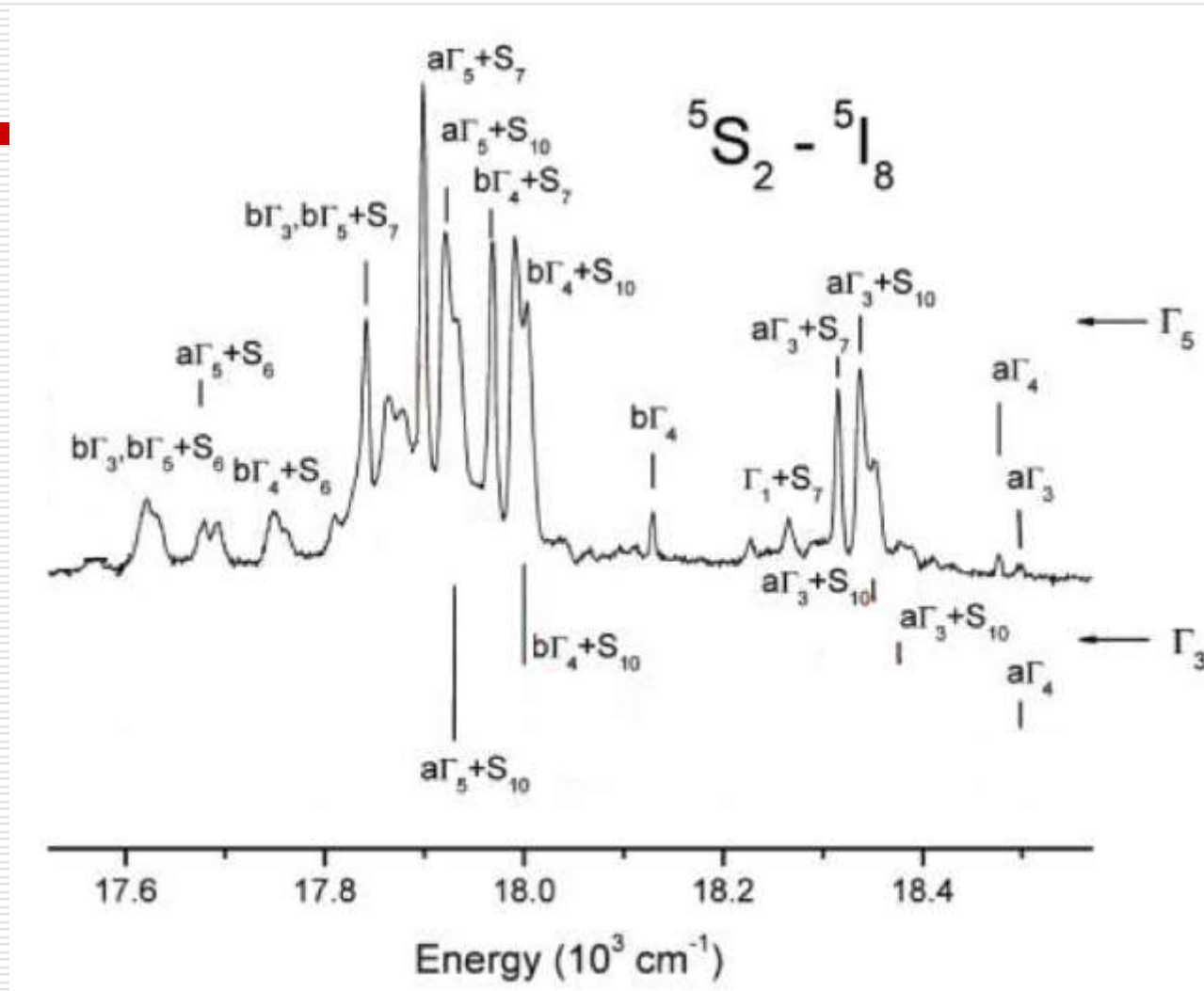
Gul Rooh, H.J. Kim, H. Park, Sunghwan Kim

Enhanced Luminescence in transparent Glass Ceramics Containing BaYF<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> Nanocrystals In Press, Accepted Manuscript, Available online 6 November 2011

Shiming Huang, Qingchun Gao, Mu Gu

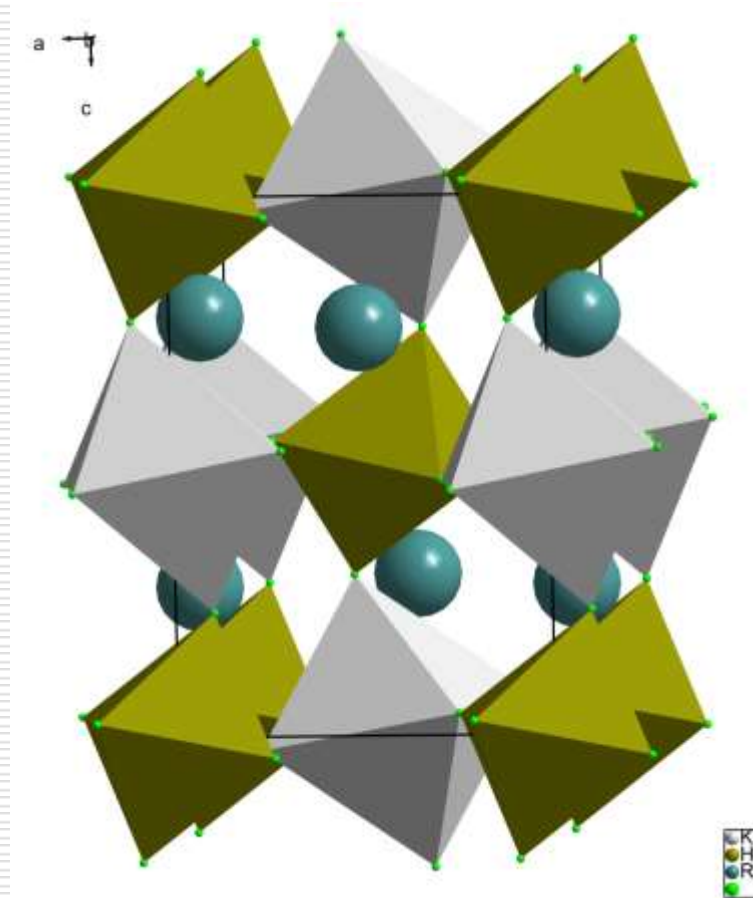
# Люминесценция $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$ (10 К)

Р.А.Таннер,М.Д.Фаучер,Х.Ж.Чжоу,Ж.Физ.Хим.А115(2011)2557



# Моноклинные эльпасолиты: $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6 - P 1 2_1/n 1$

Высокотемпературная  
Фаза –  $Fm\bar{3}m$   
Моноклинная фаза  
(на рисунке) –  
 $P 1 2_1/n 1$



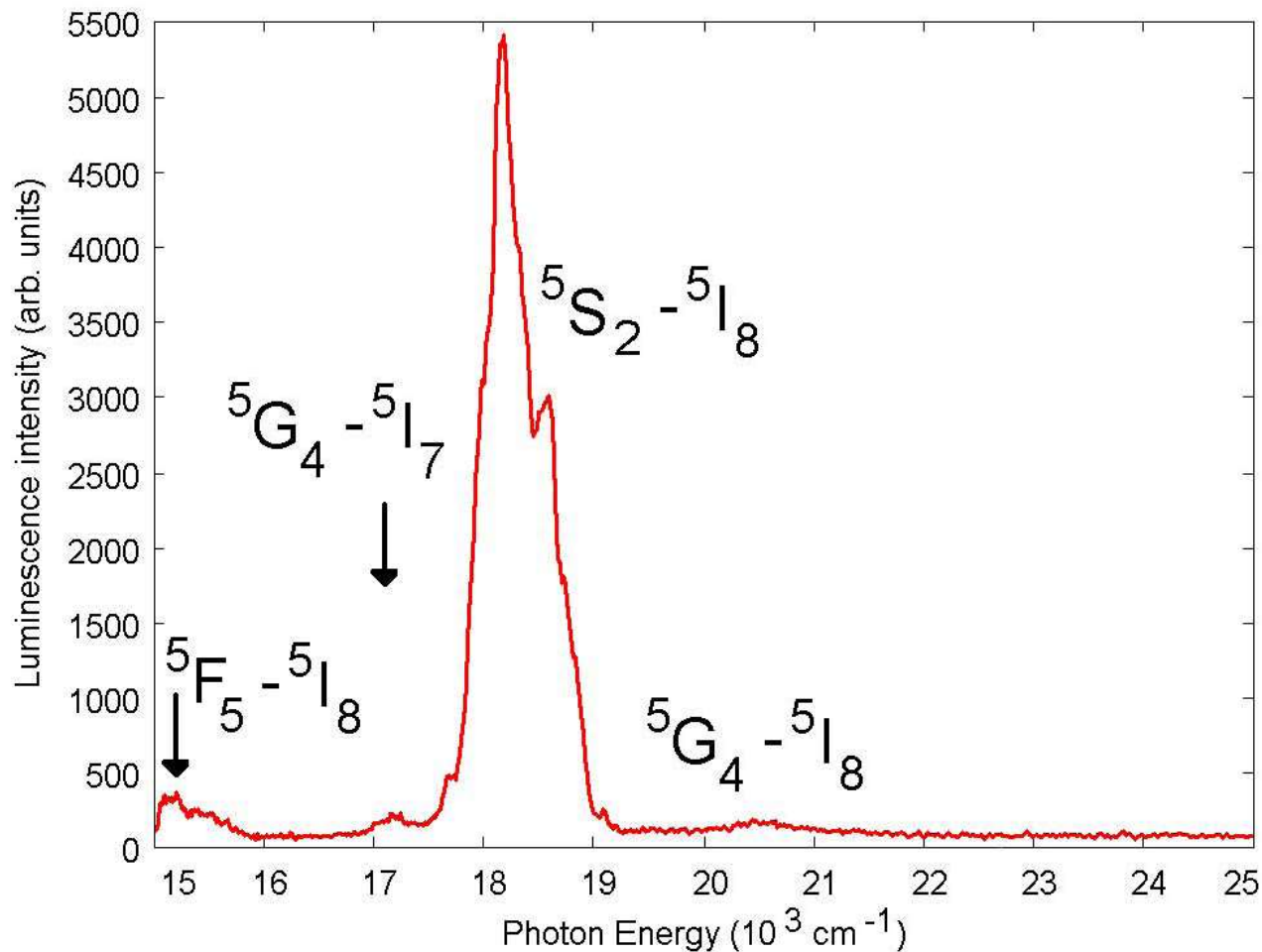


# Моноклинные эльпасолиты

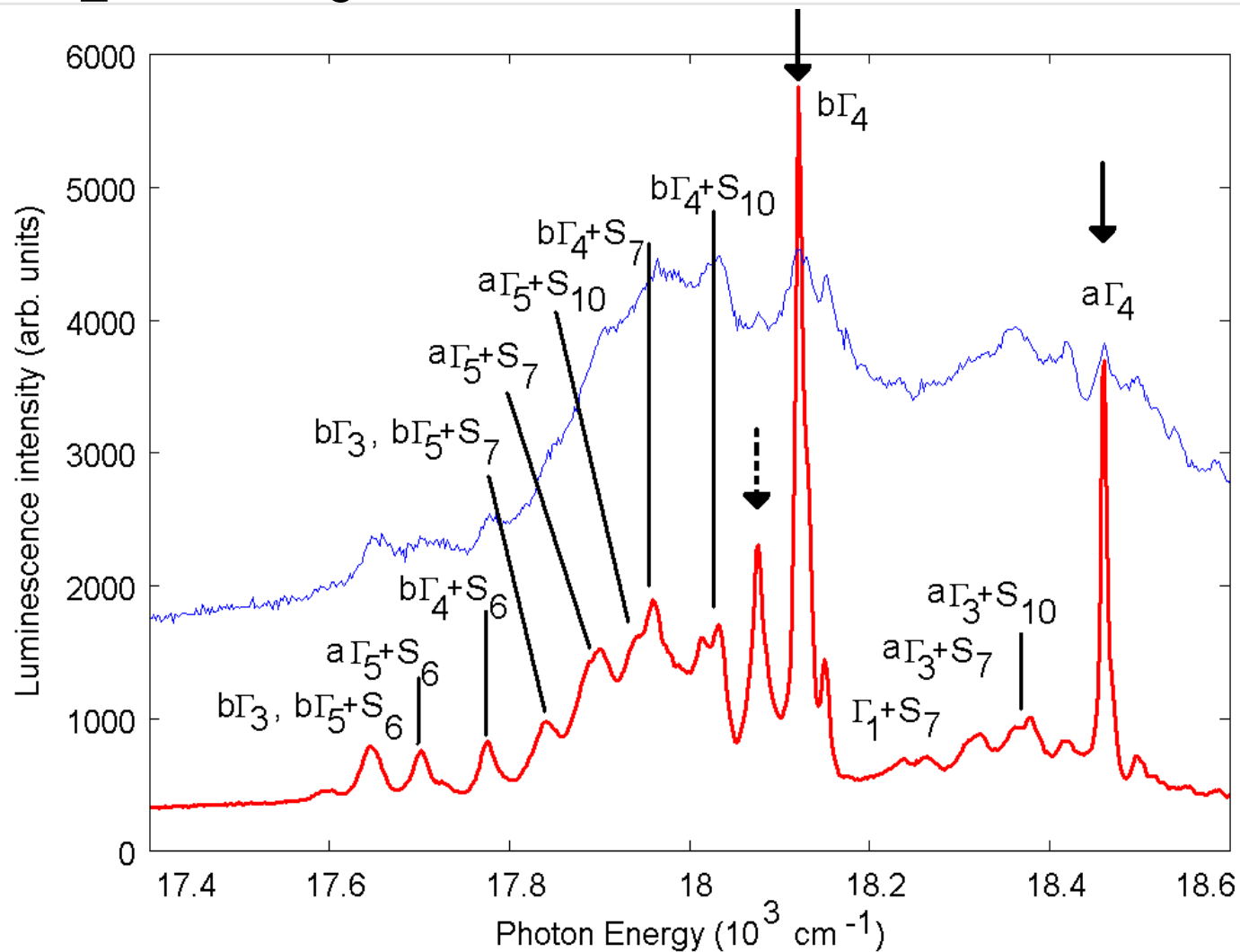
---

- $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$
- Температура синтеза  $\sim 900\text{ C}$
- $\text{Fm}\bar{3}m$  M.V. Gorev, I.N.Flerov, V.N.Voronov, S.V.Misyul, *Fiz. Tverd. Tela* 35(1993) 1022.
- При комнатной т-ре  $P12_1/n1$
- Локальная симметрия иона гольмия при гелиевых температурах - центр инверсии совпадает с ионом гольмия
- Эксперимент: Рамановский спектрометр T64000 с гелиевым криостатом  
Разрешение  $2\text{ см}^{-1}$
- Лазер LaserCompact LCS-DTL-374QT, 355 нм, 30 мВт

# Спектр люминесценции $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$ при комнатной темп-ре



# Спектры люминесценции $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$ при 7 К и при 100 К



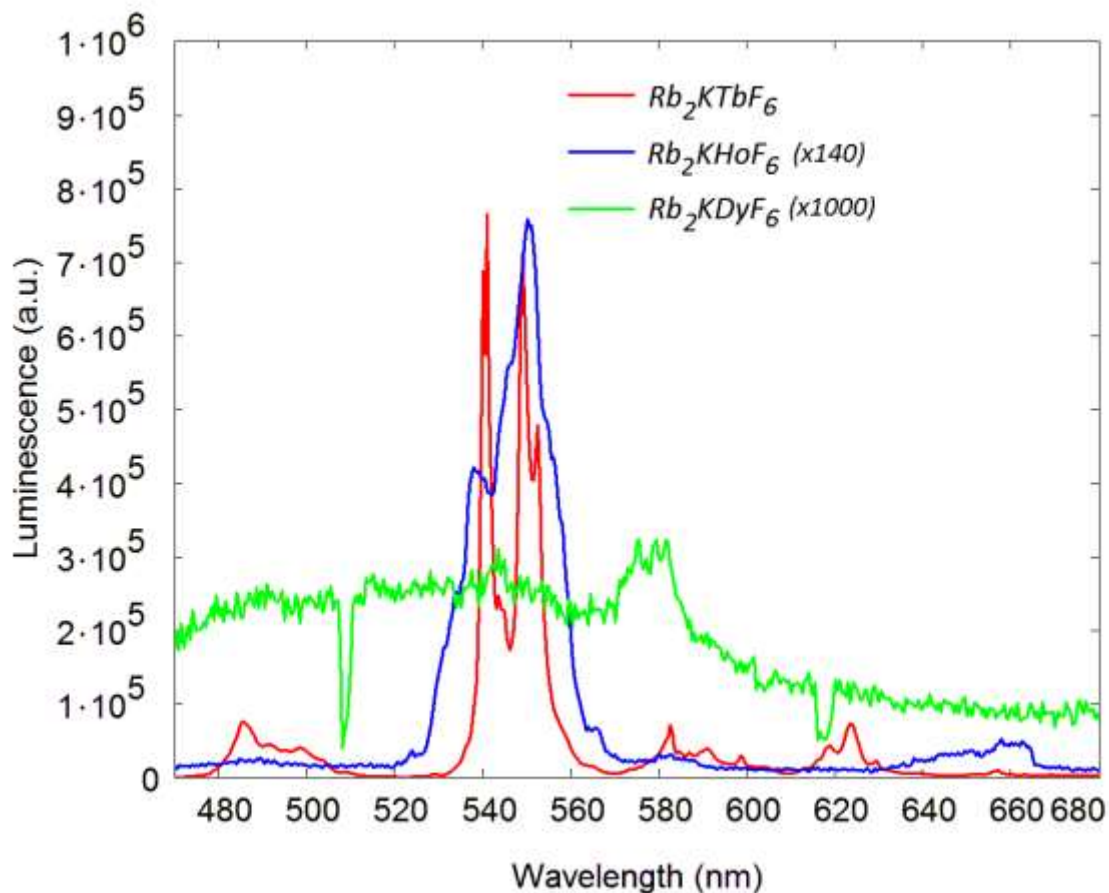


# Сравнение спектров кубического и моноклинного гольмиевых эльпасолитъв

**Table 1**  
Energies of transitions from  $^5S_2 \Gamma_5$  to the sublevels of  $^5I_8$  in 7 K spectrum (Fig. 2).

Peak position of bands in distorted octahedra ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energies of transitions in undistorted octahedra [4] ( $\text{cm}^{-1}$ )	Origin of terminal sublevels in undistorted octahedra	Average value of vibrational frequency of the band in distorted octahedra ( $\text{cm}^{-1}$ )
17,647	17,578–17,645	$^5I_8 \text{ b}\Gamma_3 + S_6$ and $^5I_8 \text{ b}\Gamma_5 + S_6$	
17,702	17,624–17,691	$^5I_8 \text{ a}\Gamma_5 + S_6$	374 (S6)
17,775	17,694–17,761	$^5I_8 \text{ b}\Gamma_4 + S_6$	346 (S6)
17,840	17,811–17,849	$^5I_8 \text{ b}\Gamma_3 + S_7$ and $^5I_8 \text{ b}\Gamma_5 + S_7$	170 (S7)
17,902	17,857–17,895	$^5I_8 \text{ a}\Gamma_5 + S_7$	174 (S7)
17,943	17,915–17,929	$^5I_8 \text{ a}\Gamma_5 + S_{10}$	133 (S10)
17,959	17,927–17,965	$^5I_8 \text{ b}\Gamma_4 + S_7$	162 (S7)
18,015–18,031	17,985–17,999	$^5I_8 \text{ b}\Gamma_4 + S_{10}$	106, 90 (S10)
18,076	18,060	$^5I_8 \text{ a}\Gamma_5$ or crystal field split $^5I_8 \text{ b}\Gamma_4$	
18,121	18,130	$^5I_8 \text{ b}\Gamma_4$	
18,130	Absent	Crystal field split $^5I_8 \text{ b}\Gamma_4$	
18,150	Absent	Crystal field split $^5I_8 \text{ b}\Gamma_4$	
18,248–18,264	18,229–18,267	$^5I_8 \Gamma_1 + S_7$	173, 157 (S7)
18,324	18,297–18,335	$^5I_8 \text{ a}\Gamma_3 + S_7$	174 (S7)
18,360–18,377	18,355–18,369	$^5I_8 \text{ a}\Gamma_3 + S_{10}$	138 (S10)
18,421	18,432	$^5I_8 \Gamma_1$	
18,461	18,482	$^5I_8 \text{ a}\Gamma_4$	
18,468	Absent	Crystal field split $^5I_8 \text{ a}\Gamma_4$	
18,498	18,500	$^5I_8 \text{ a}\Gamma_3$	

# Сравнение люминесценции $\text{Rb}_2\text{KTbF}_6$ , $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$ и $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6$ (при комнатной температуре)



# ИТОГИ

---

- ❖ Люминесценция гольмиевого моноклинного альпасолита с centrosymmetric окружением иона гольмия имеет спектр, который хорошо согласуется с концепцией возникновения электродипольных переходов, индуцированных кристаллическим полем.
- ❖ Наиболее вероятная причина - нарушение симметрии на доменных границах.
- ❖ В тербиевом, гольмиевом и диспрозиевом альпасолитах интенсивность люминесценции коррелирует с углом моноклинности.
- ❖ Концентрационное тушение является умеренным.

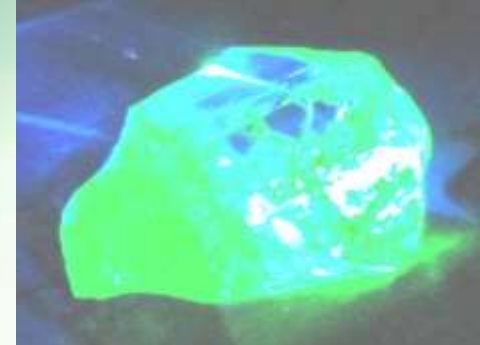
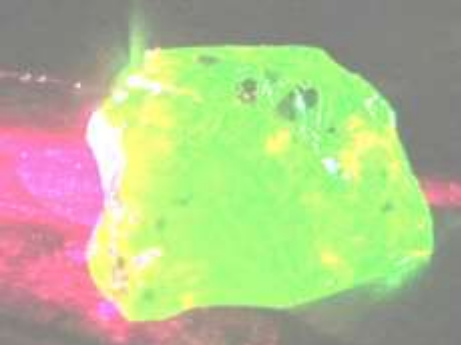
# Acknowledgment

We would like to thank Dr. M. Molokeev and Professors I.N. Flerov and S.V. Misyul for valuable discussion. The work has been supported by **Ministry of Education and Science of Russian Federation** (Contract 16.740.11.0150), by **Russian Foundation for Basic Research** (Grant no. 11-02-98002-r-sibir-a), by **Grant of President of Russian Federation** for support of leading scientific schools No. SS-4645.2010.2, Grant No. **RNP.2.1.1.3455**, Project 3.9.1 of PSB RAS, and Projects No. 21.1 and No. 5 of SB RAS.



---

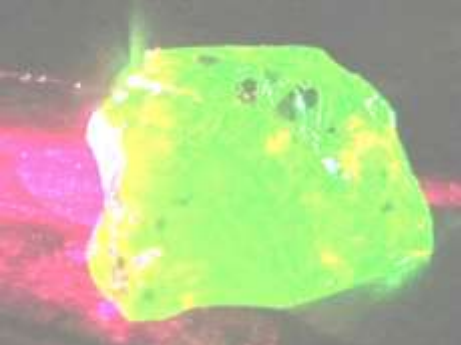
Journal of Luminescence 132  
(2012) #3, pp. 690-692



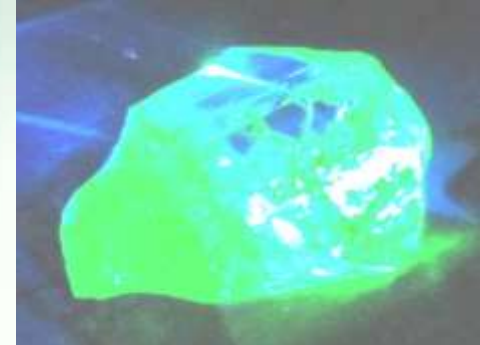
# Люминесценция редкоземельных элементов в тройных молибдатах

М.Д. Зимин, Милютина Е.В., Н.М. Кожевникова, Е.Ф. Мартынович.

Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН,  
Байкальский институт природопользования СО РАН



## Задача работы:

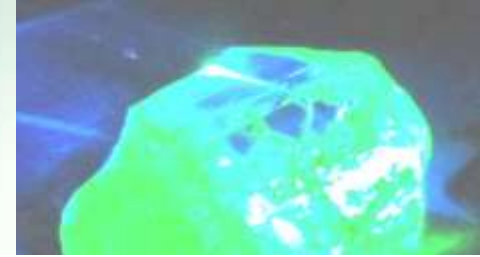
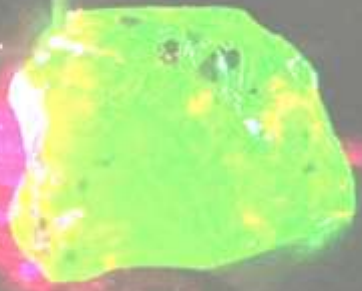


Наблюдение и интерпретация люминесценции в образцах, легированных редкоземельными ионами, и проектирование лазерного элемента

## Исследуемый материал

Образцы представлены десятью порошками и тремя монокристаллами, синтезированными в Байкальском институте природопользования СО РАН.

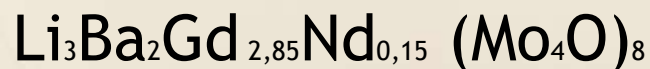
# Состав образцов



Матрицей всех образцов являются молибдаты, в состав матрицы входят Li, Ba (кроме 05), и в зависимости от образца Gd, Sr, La, Ce, Lu, Gd, Er, Yb, Y и Nd.

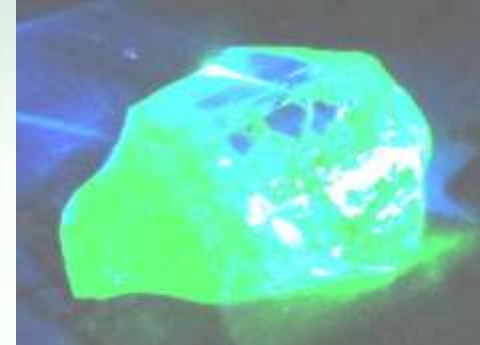
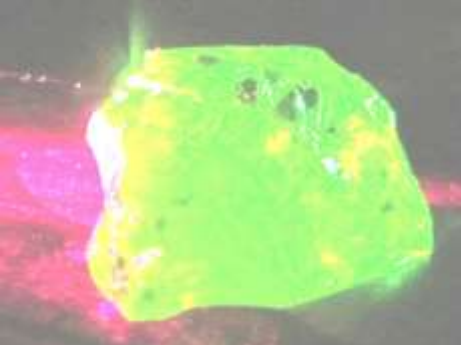
В прошлой работе было выяснено что люминесцируют ионы Er и Nd, а также Yb в одном из образцов, также они используются в лазерных средах

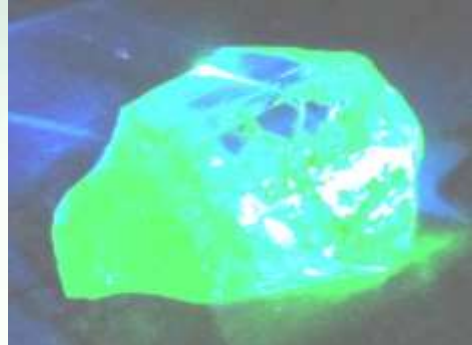
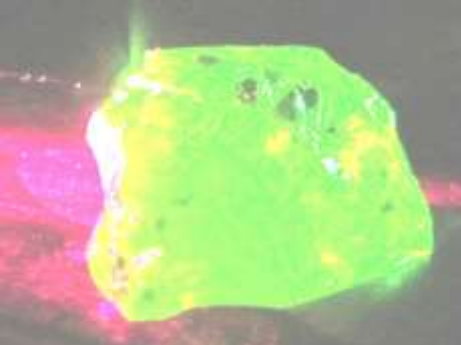
Химический состав кристалла:



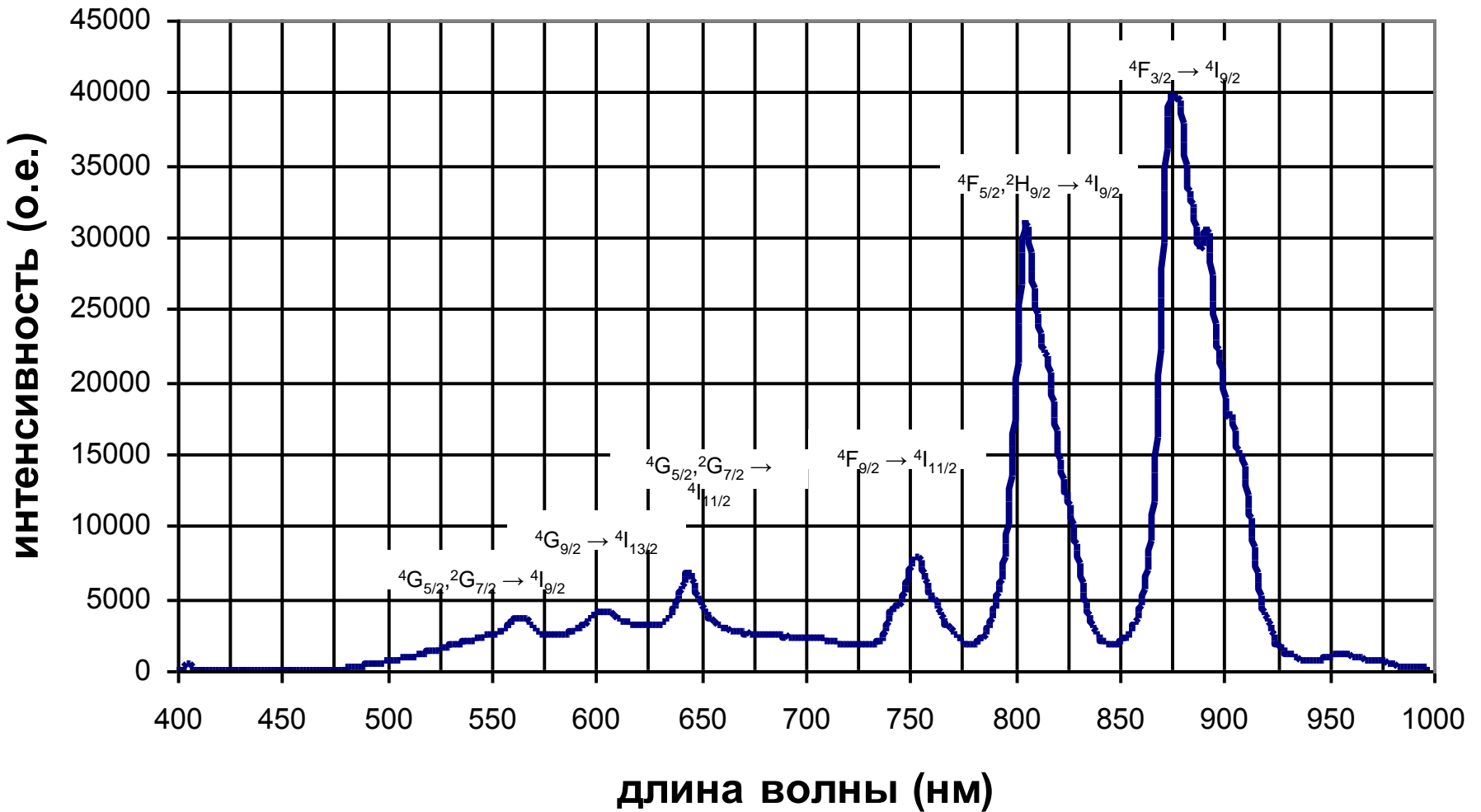
80	$\text{Li}_3\text{BaSrGd}_{2,60(8)}\text{Er}_{0,20}\text{Yb}_{0,20} (\text{MoO}_4)_8$
85	$\text{Li}_3\text{BaSrY}_{2,74}\text{Er}_{0,24} \text{Ce}_{0,02} (\text{MoO}_4)_8$
74	$\text{Li}_3\text{SrBaLa}_{2,85}\text{Nd}_{0,15} (\text{MoO}_4)_8$
86	$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2,74}\text{Nd}_{0,24}\text{Ce}_{0,02}$
88	$\text{Li}_3\text{BaSrY}_{2,83}\text{Nd}_{0,15}\text{Ce}_{0,02} (\text{MoO}_4)_8$
81	$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2,5}\text{Er}_{0,45}\text{Ce}_{0,03} (\text{MoO}_4)_8$
87	$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2,83}\text{Nd}_{0,15}\text{Ce}_{0,02} (\text{MoO}_4)_8$
05	$\text{Li}_3\text{SrLu}_{2,60}\text{Er}_{0,20}\text{Yb}_{0,20} (\text{MoO}_4)_8$
82	$\text{Li}_3\text{BaSrY}_{2,5}\text{Er}_{0,45}\text{Ce}_{0,03} (\text{MoO}_4)_8$
75	$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Yb}_{2,75}\text{Er}_{0,25} (\text{MoO}_4)_8$

Внешний вид подготовленных образцов

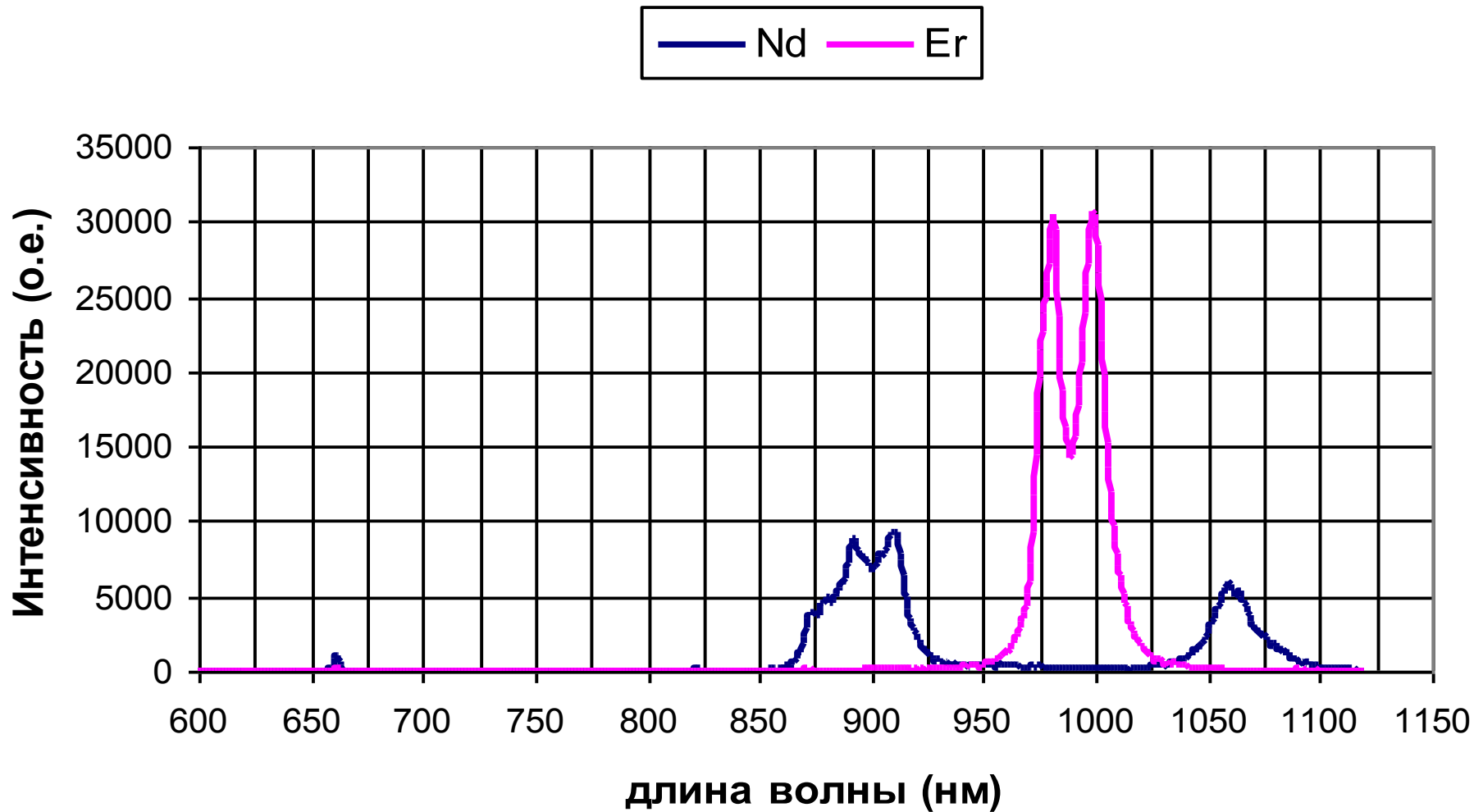
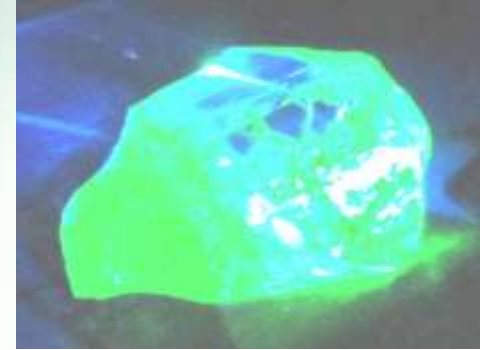
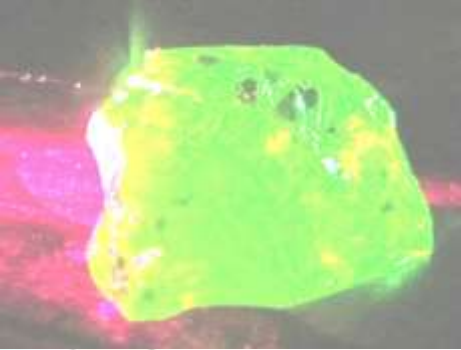




# Люминесценция порошков

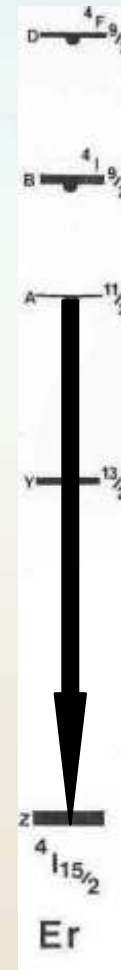
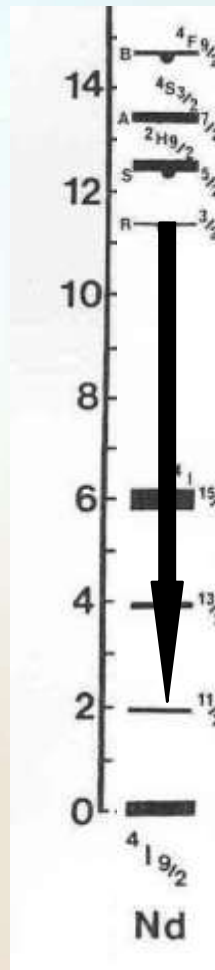
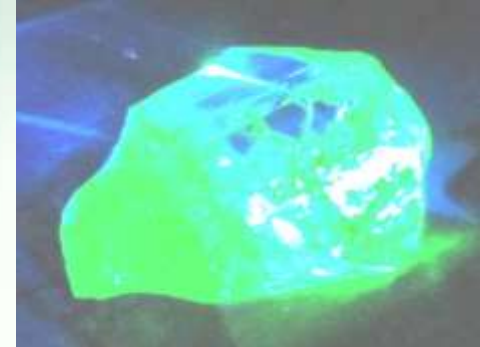
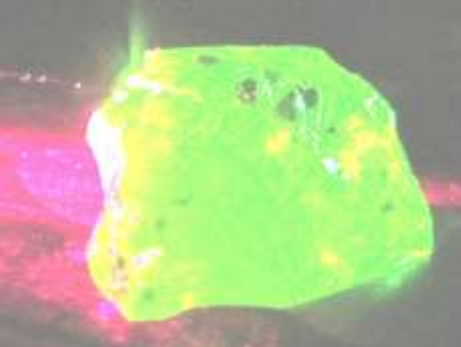


# Люминесценция порошков

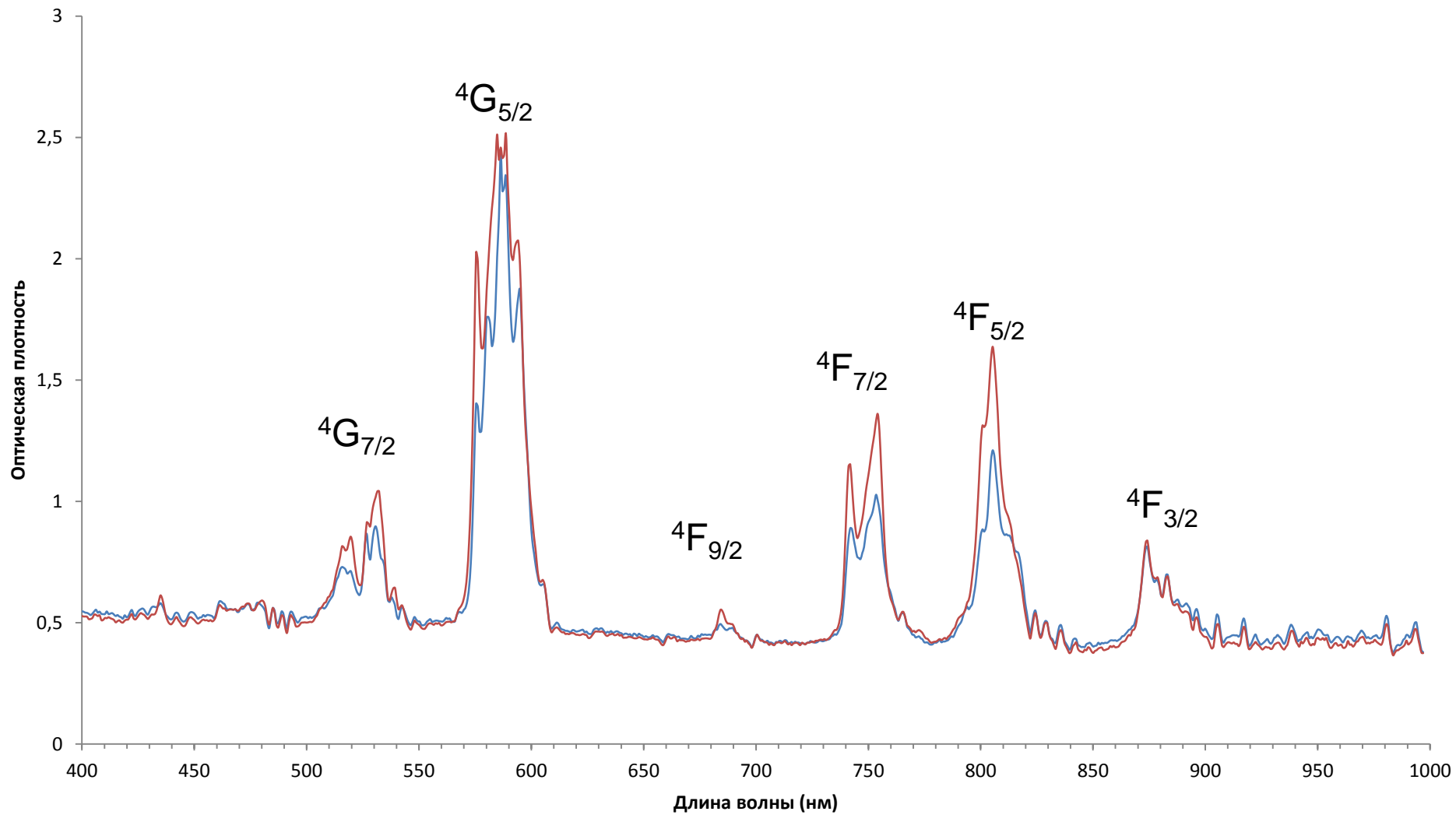
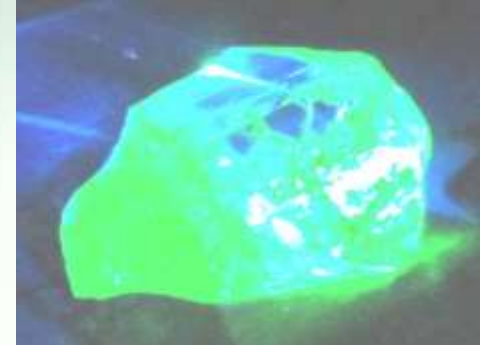
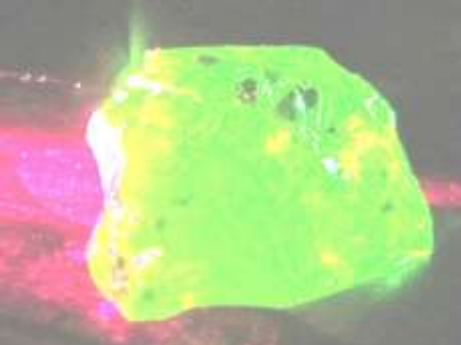


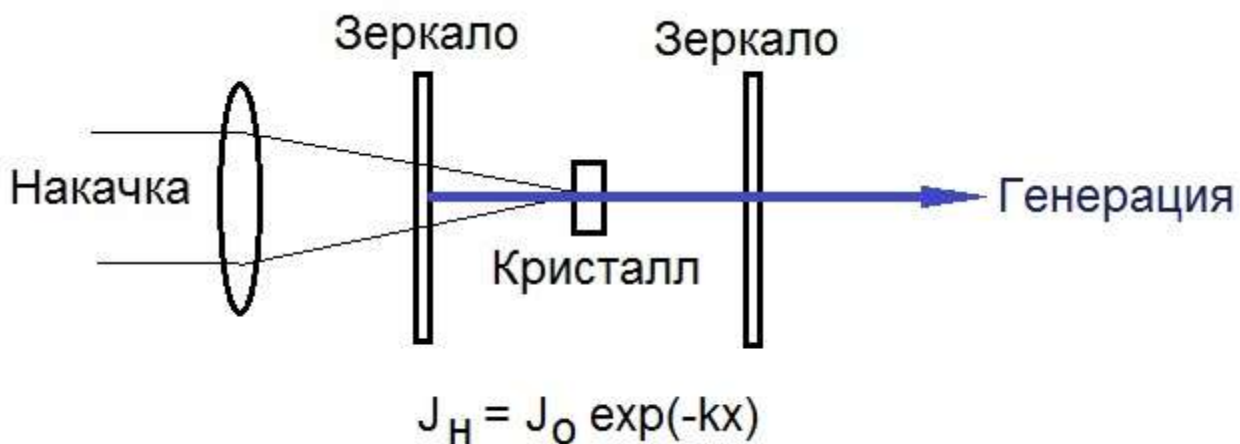
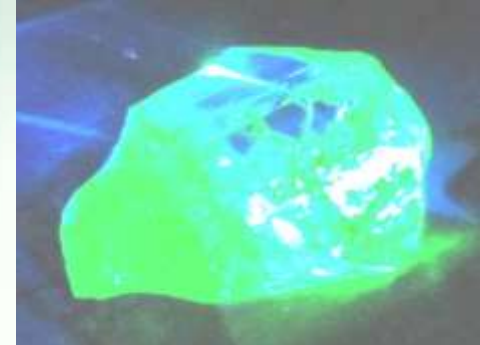
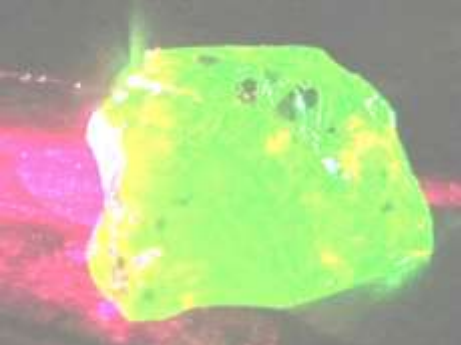


# Лазерные переходы



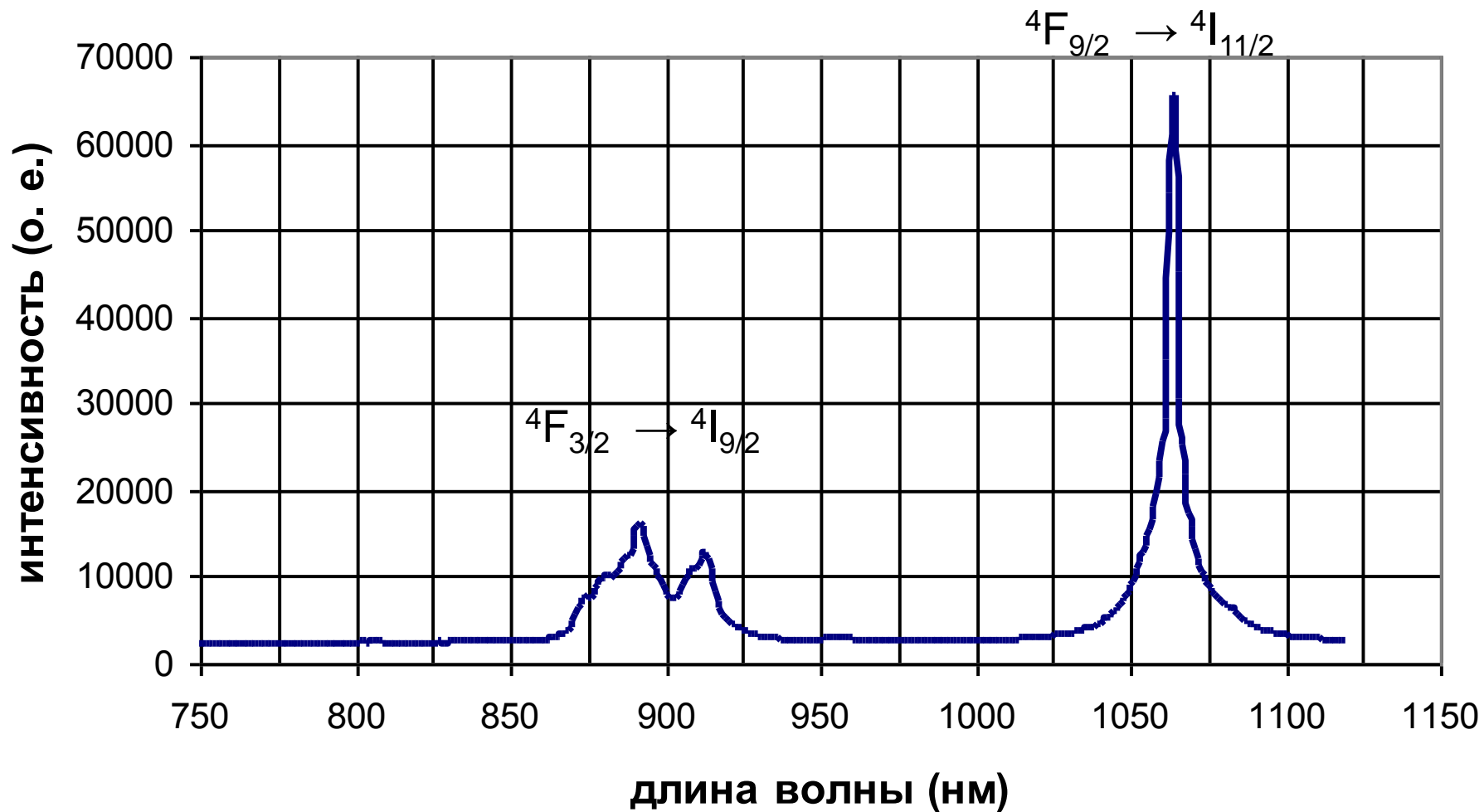
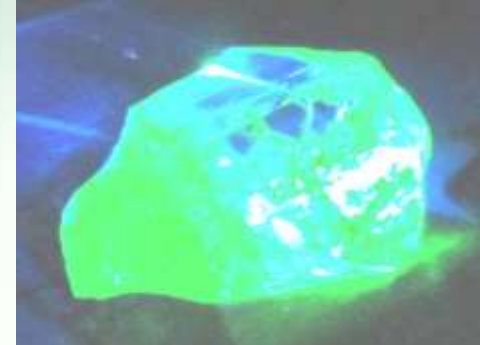
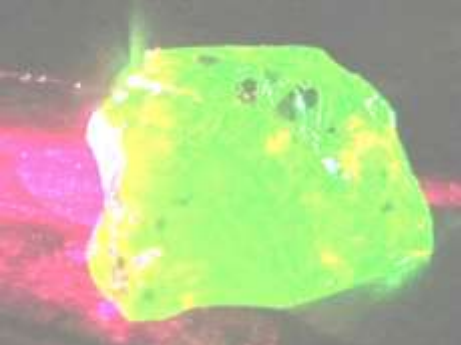
# Поглощение





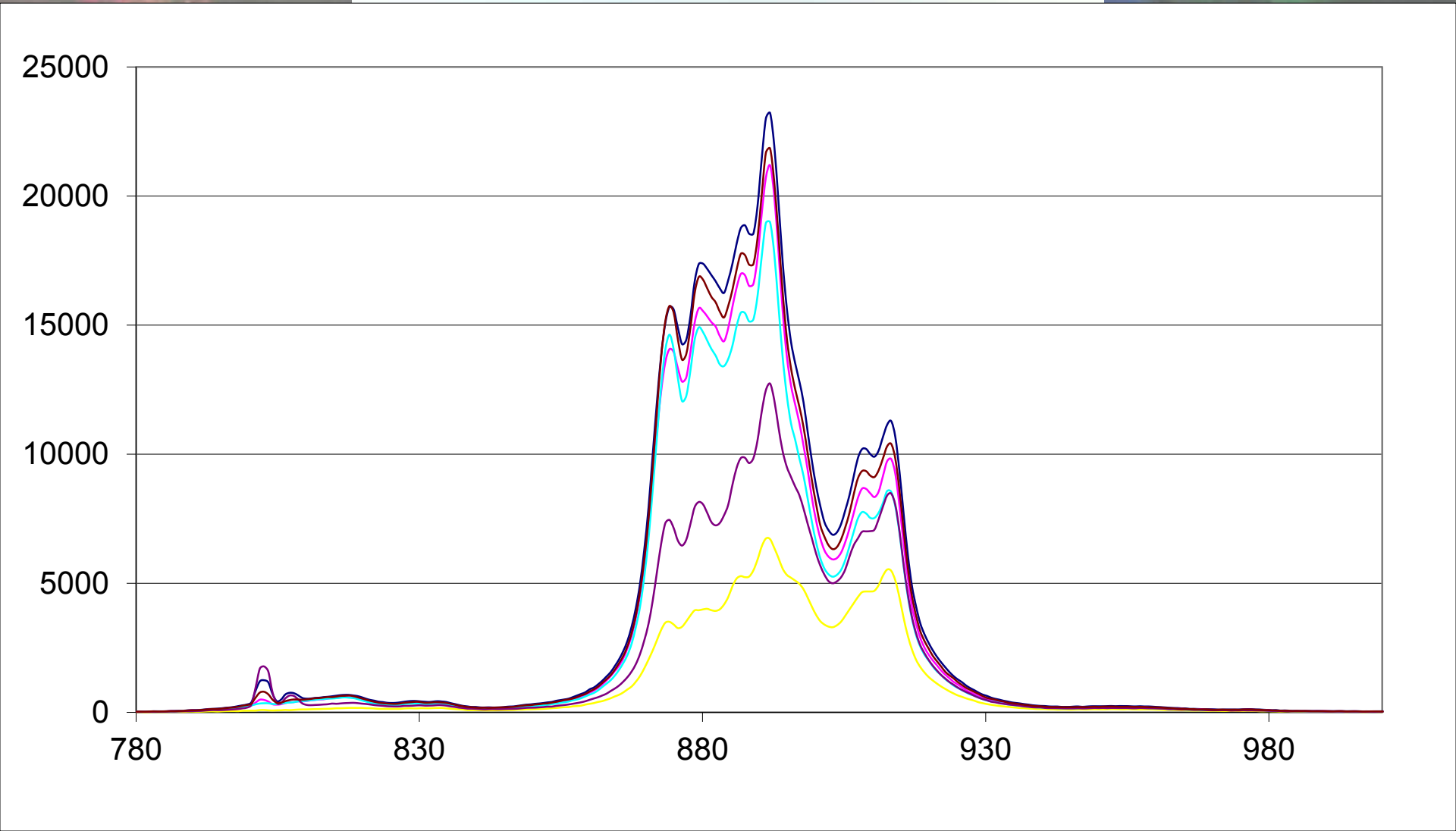
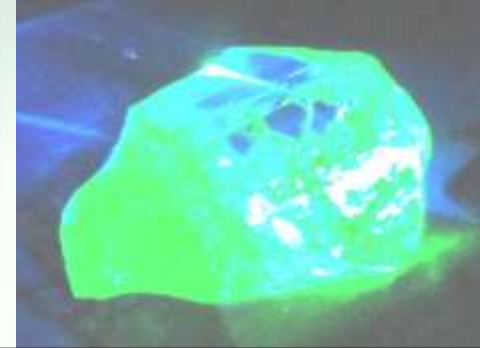
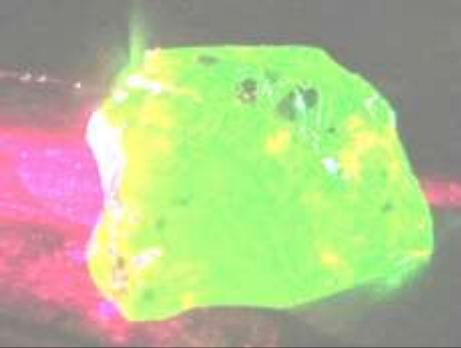
Измерение оптической плотности, вырезанного образца, показало что при ширине 3 мм, поглощается 90% света на длине волны 810 нм. следовательно ширины 3-5 мм будет достаточно, для эффективного поглощения при накачке.

# Люминесценция кристаллов Nd

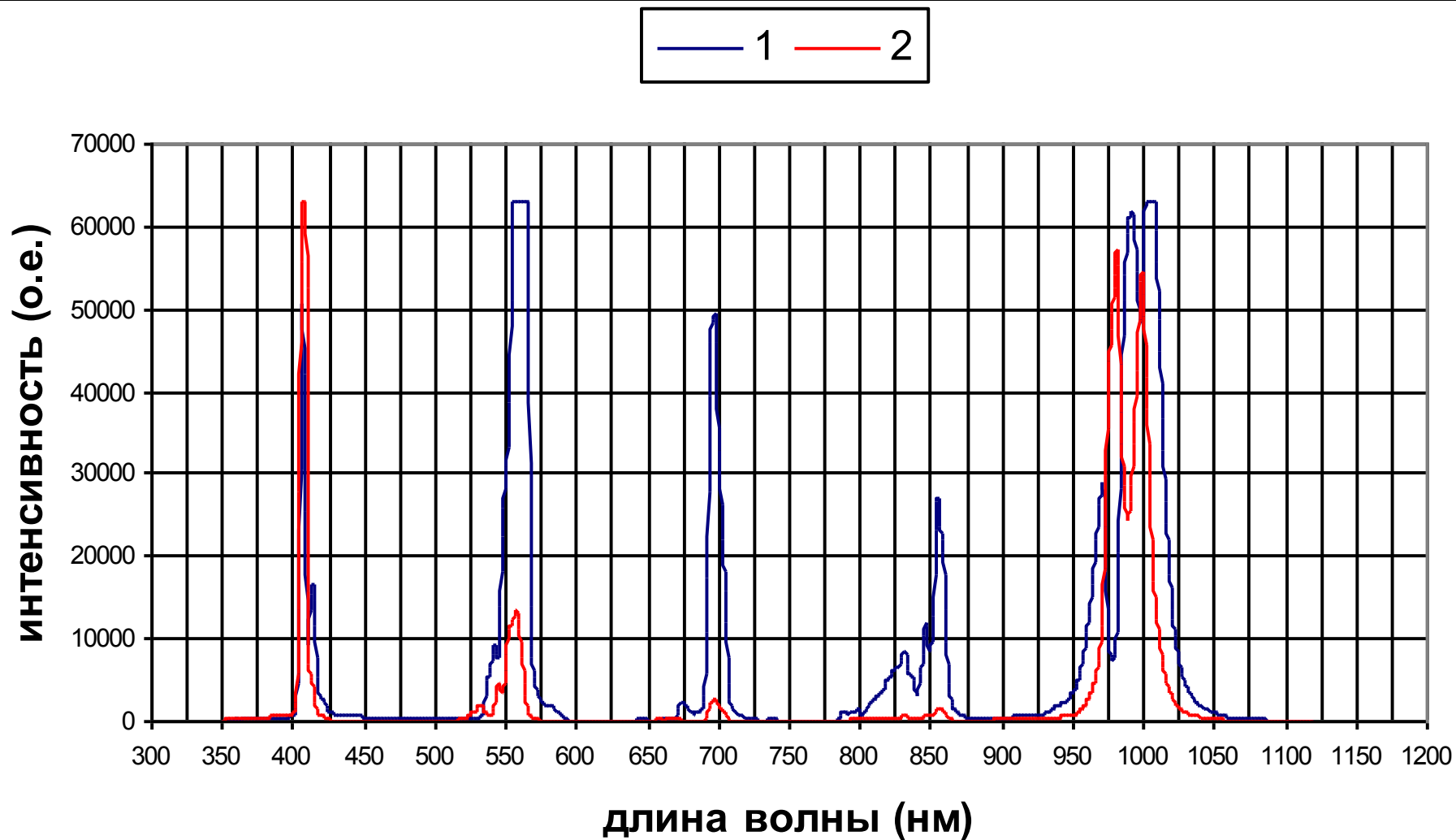
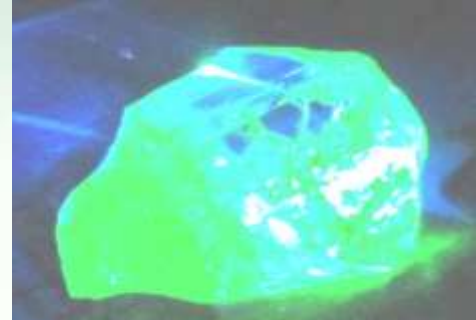
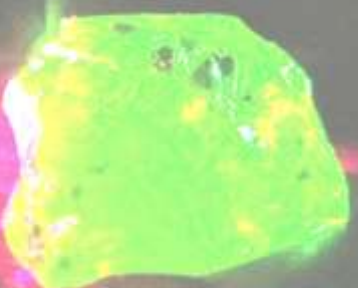


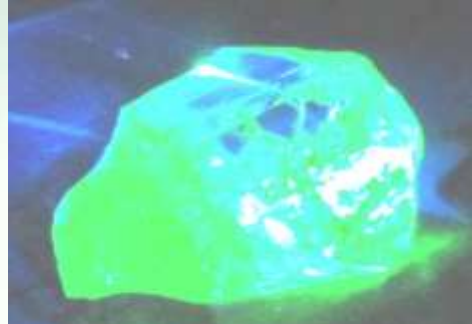
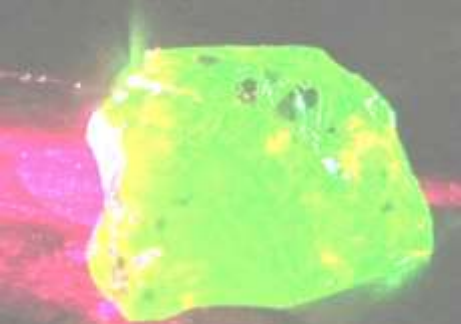
# Полученные данные

Люминесценция Nd

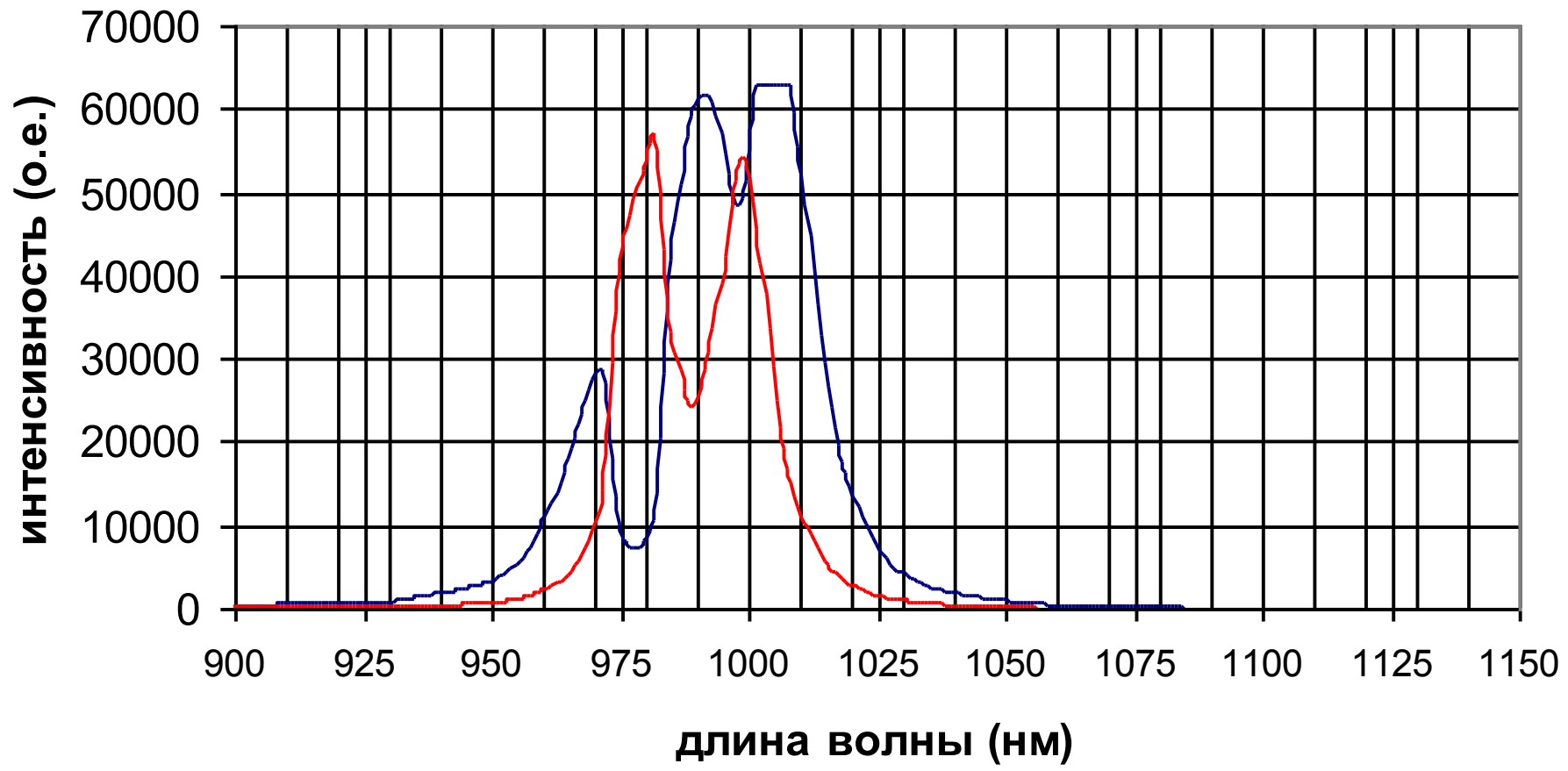


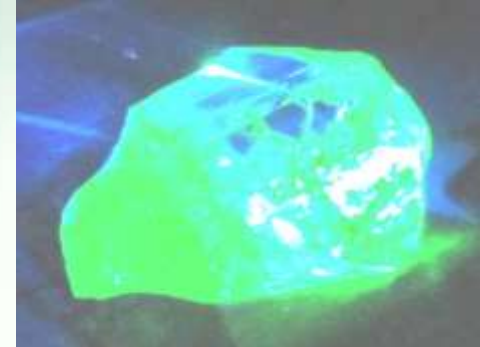
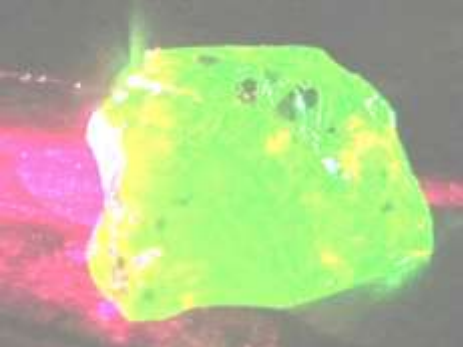
Люминесценция кристалла,  
легированного эрбием.





— 1 — 2





**Спасибо за внимание!**



# Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов

Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и  
структурные фазовые переходы в эльпасолитах  $A_2BMeF_6$  –  
сравнительный анализ

А. Н. Втюрин

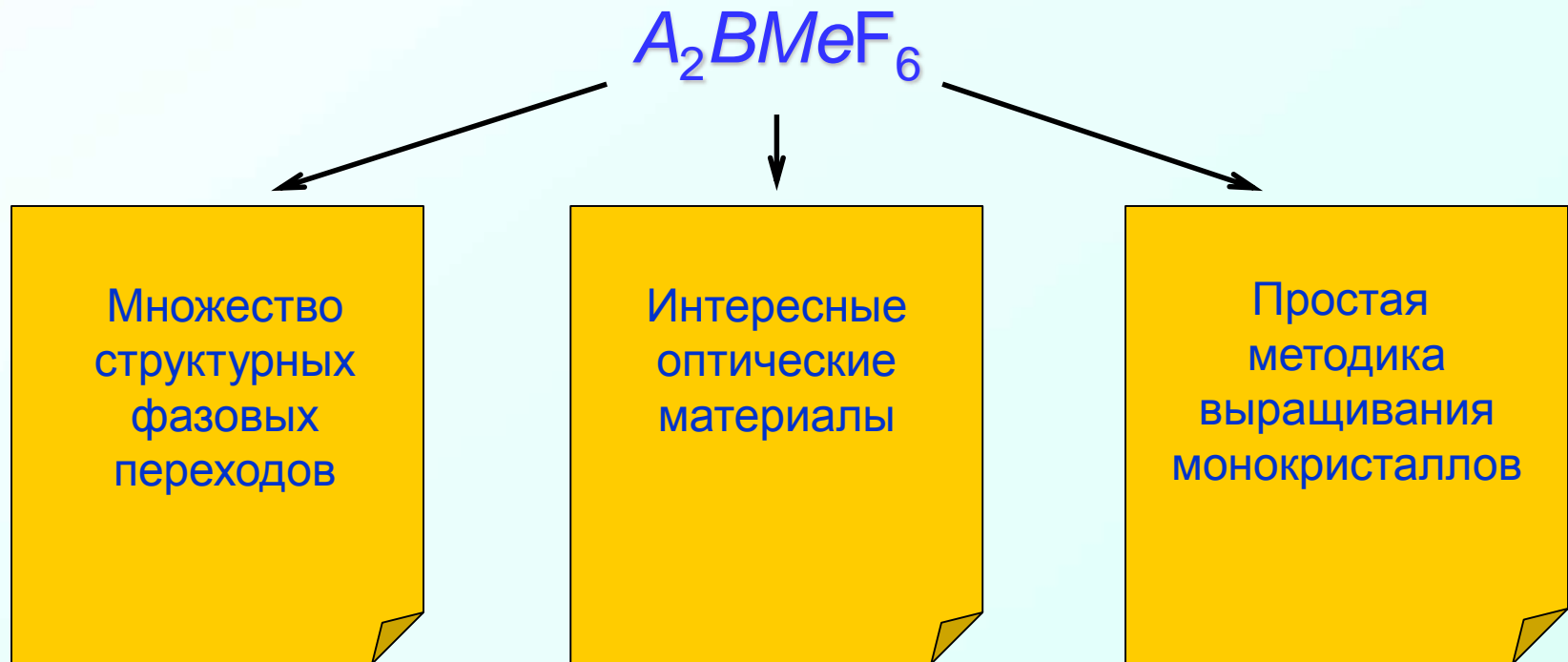
*Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН  
Красноярск*

# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

## Содержание

- **Колебательный спектр при нормальных условиях.**
  - Общая интерпретация.
  - Методы численного моделирования.
- **Влияние температуры.**
  - Спектроскопия высокочастотных (жестких) мод.
  - Низкочастотные колебания решетки.
- **Влияние давления.**
  - Новые фазовые переходы.
  - Фазы высокого давления.

# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ



# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ



$T_1 = 283 K : Fm3m \rightarrow I114/m$ ,

$T_2 = 264 K : I114/m \rightarrow P12_1/n1$

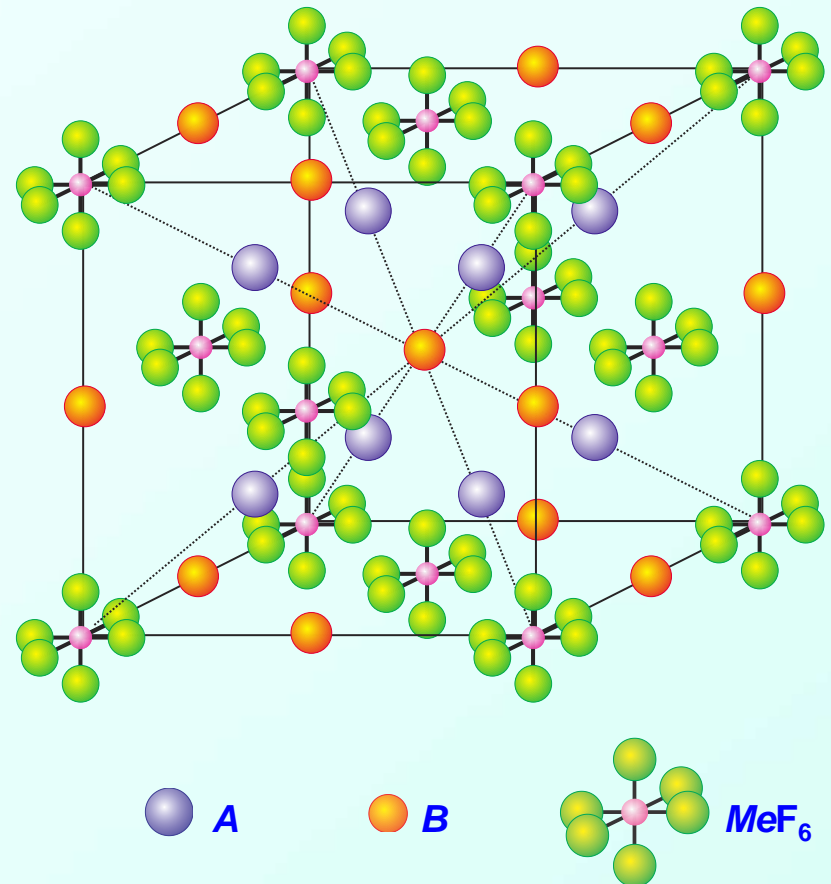


$T_1 = 252 K : Fm3m \rightarrow I114/m$ ,

$T_2 = 223 K : I114/m \rightarrow P12_1/n1$

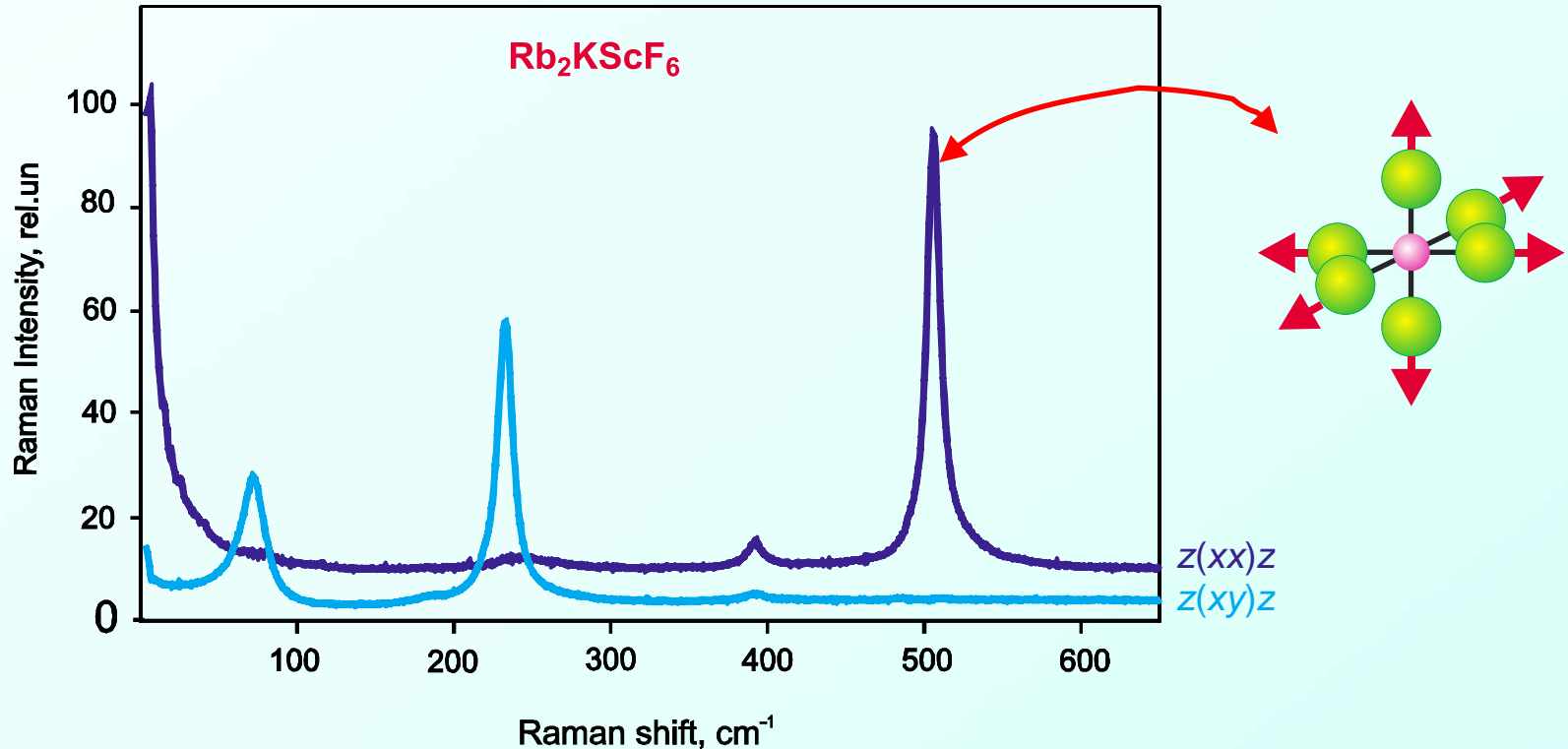


$T? : Fm3m \rightarrow ?$



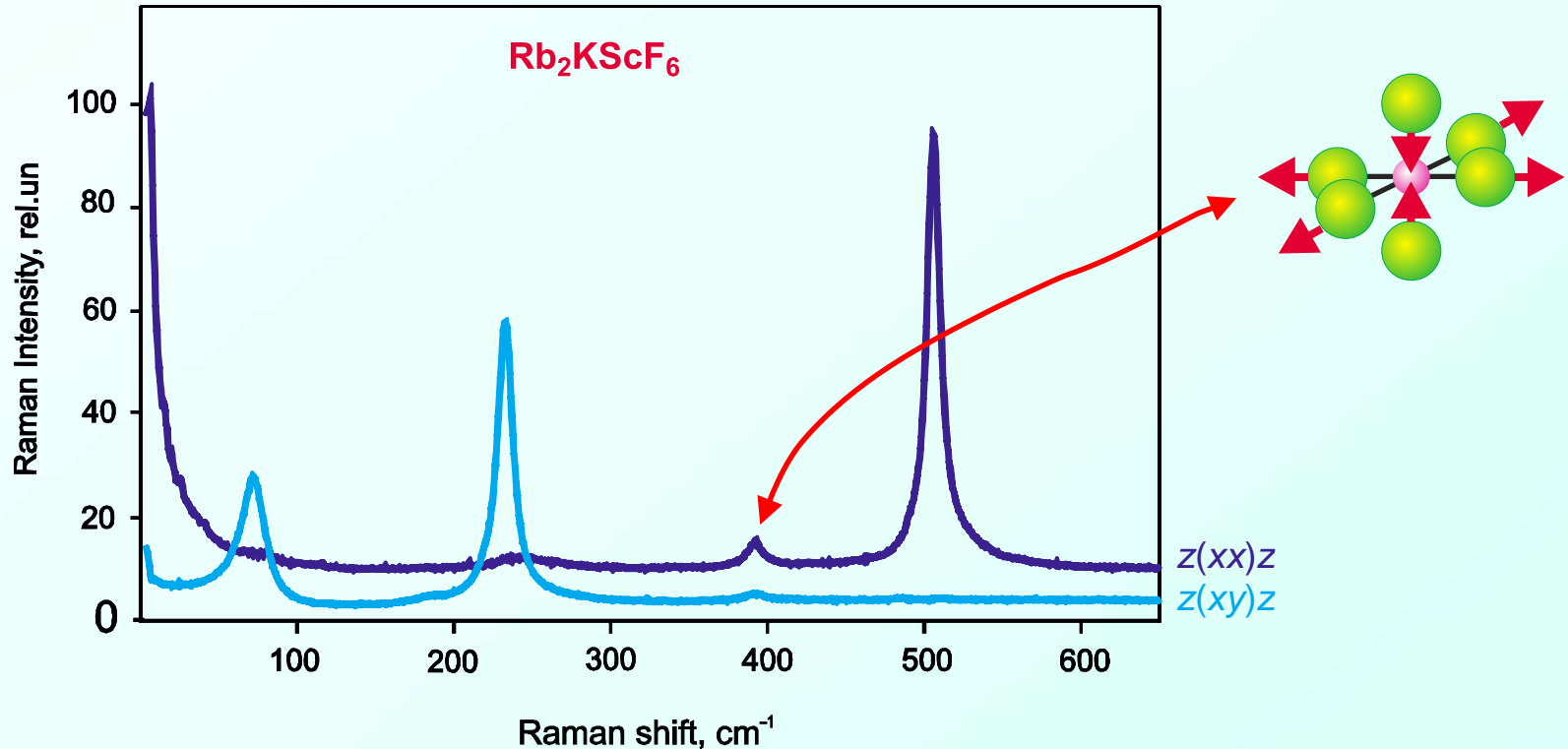
# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

$$\Gamma_{\text{vibr}} = \mathbf{A}_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5F_{1u} + F_{2u}$$



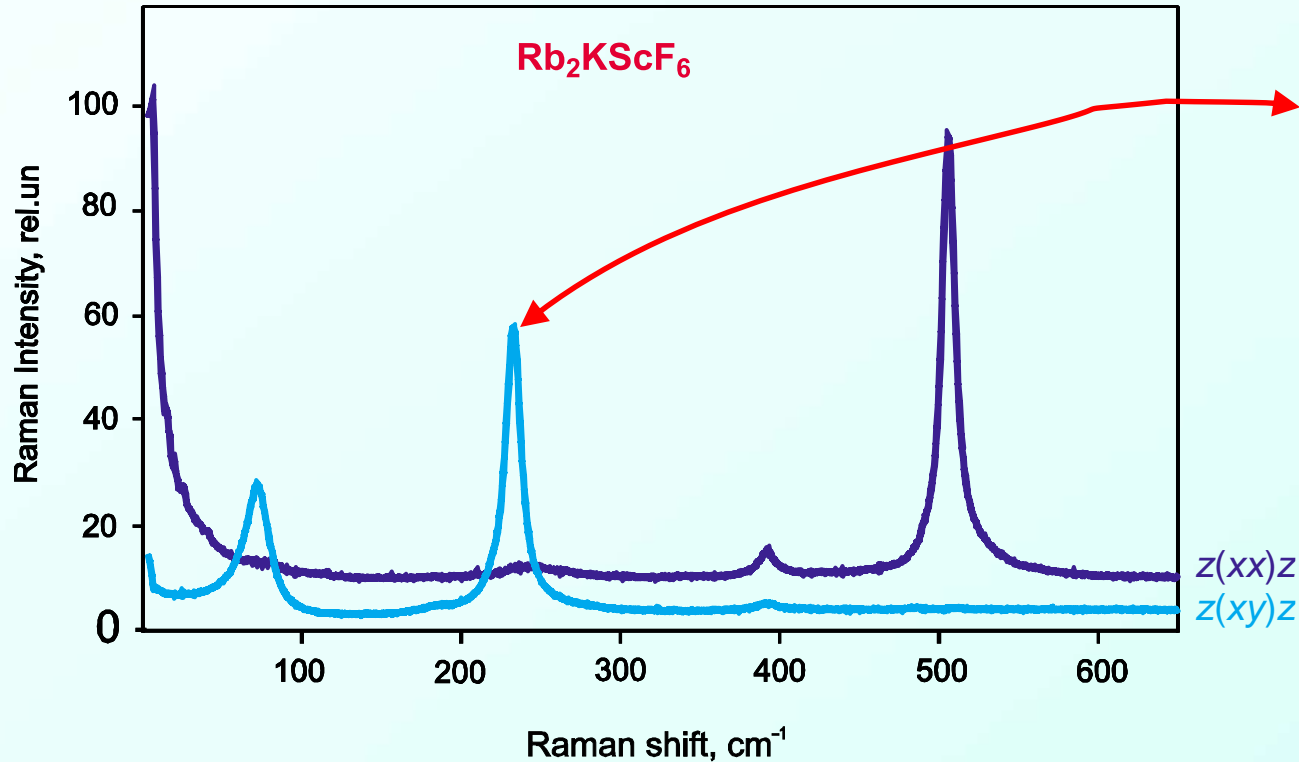
# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

$$\Gamma_{\text{vibr}} = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5F_{1u} + F_{2u}$$



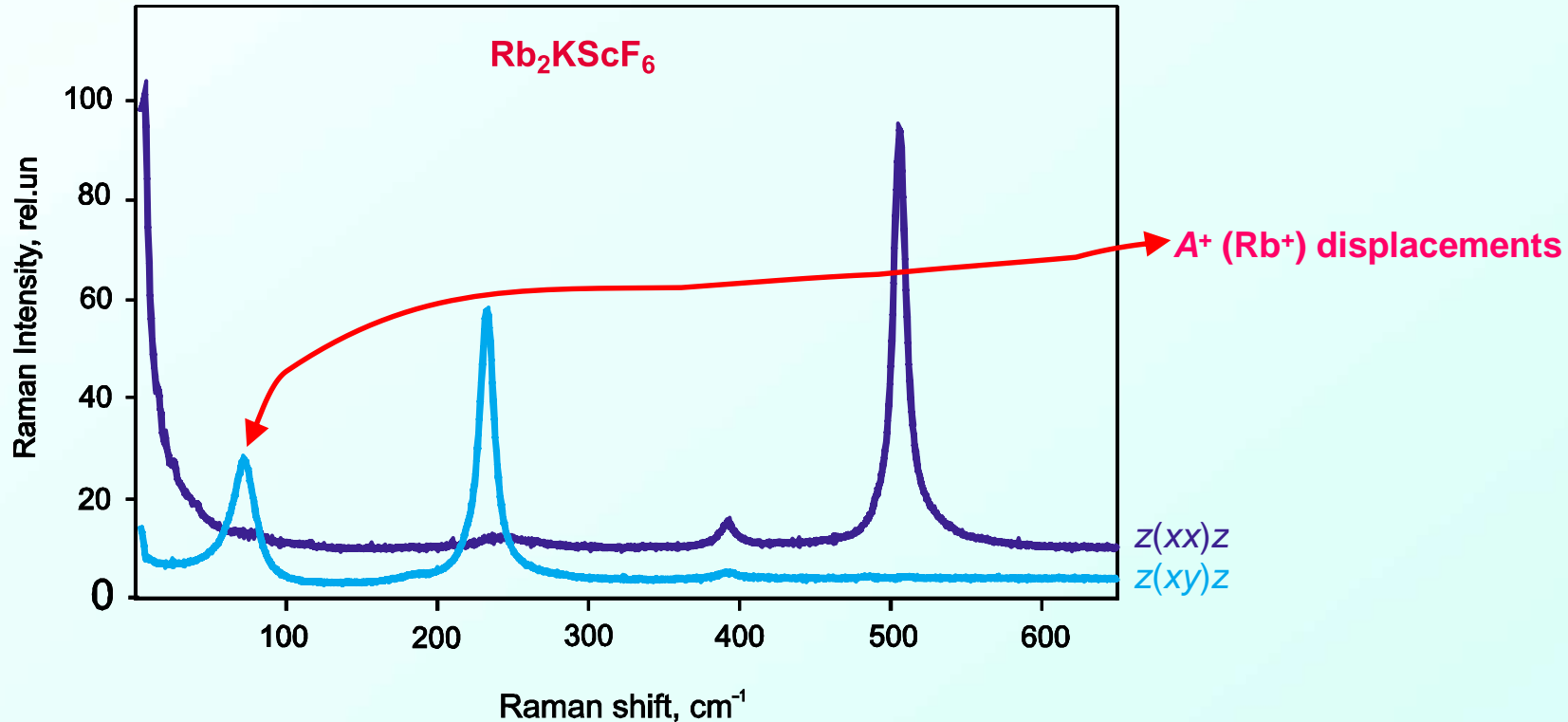
# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

$$\Gamma_{\text{vibr}} = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5F_{1u} + F_{2u}$$



# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

$$\Gamma_{\text{vibr}} = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5F_{1u} + F_{2u}$$

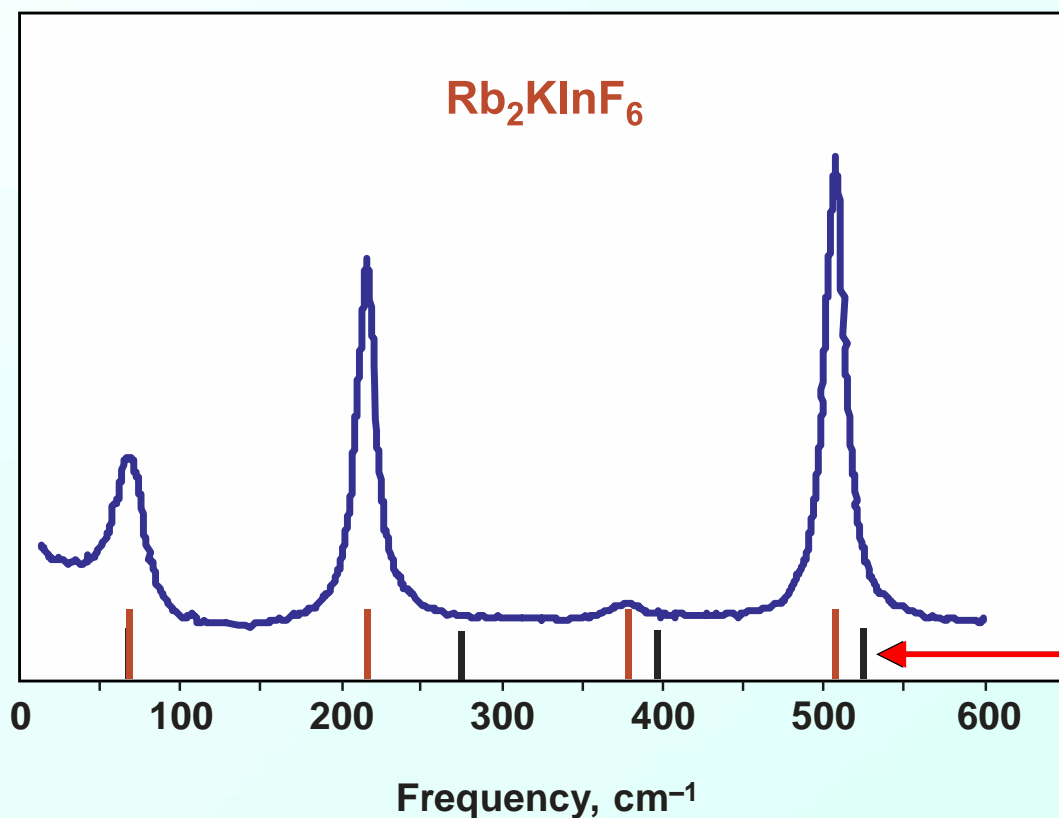




# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

Неприводимое представление	Частота, $\text{cm}^{-1}$		
	$\text{Rb}_2\text{KScF}_6$	$\text{Rb}_2\text{KInF}_6$	$\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$
$A_{1g}$	505	507	493
$E_g$	390	379	385
$F_{2g}$	230	218	209
$F_{2g}$	89	69	73

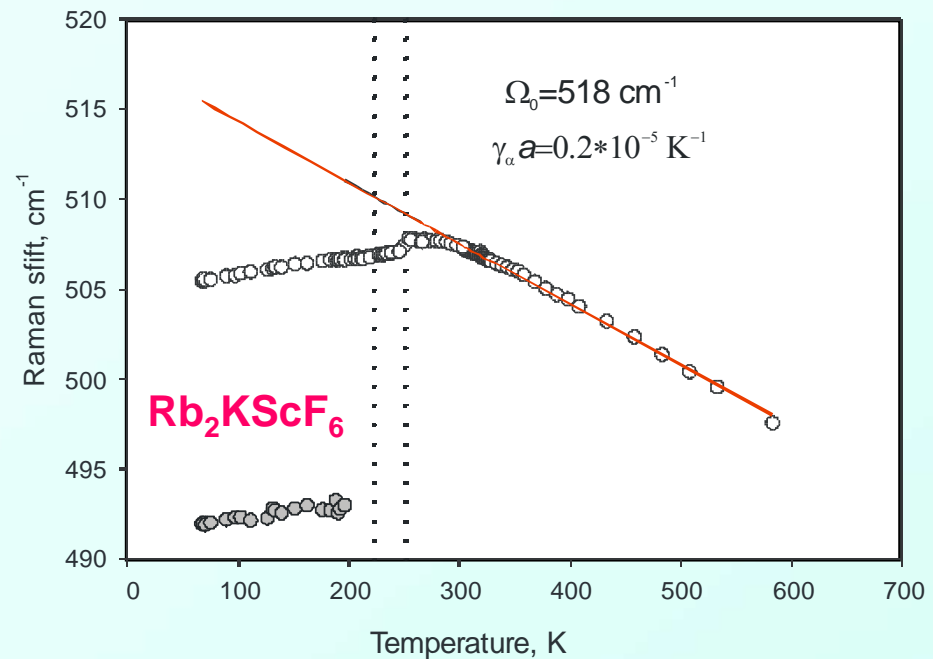
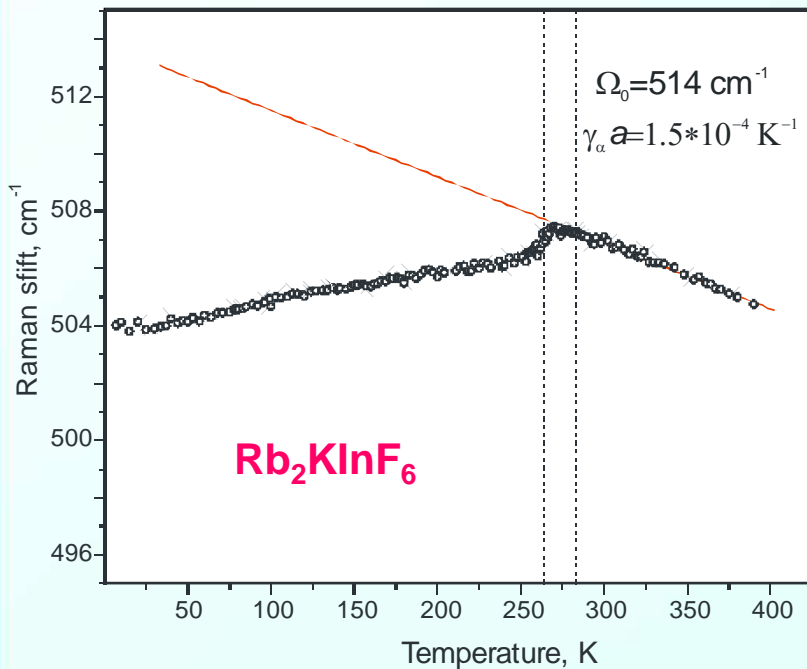
# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ



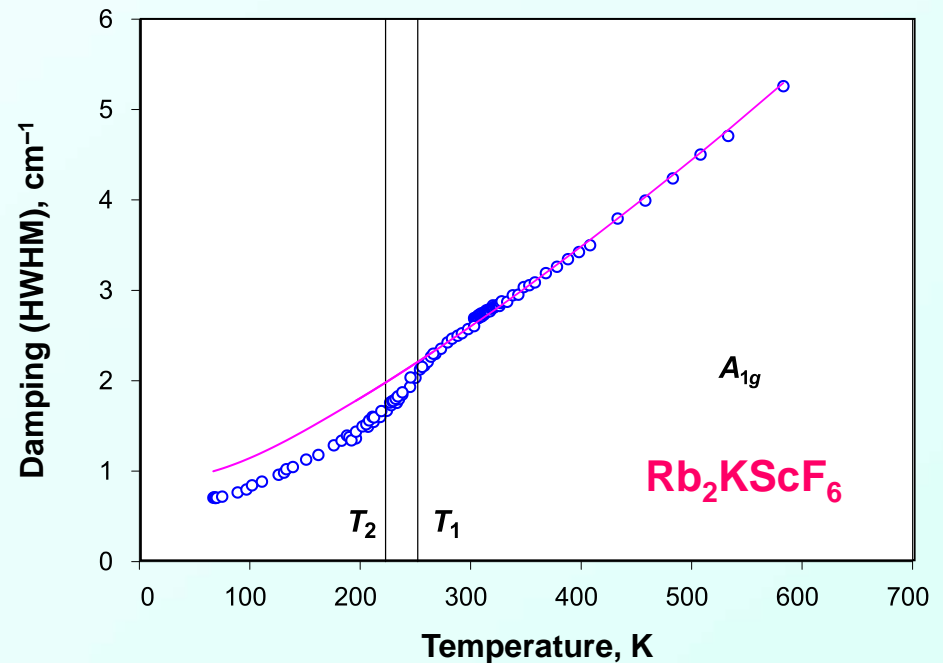
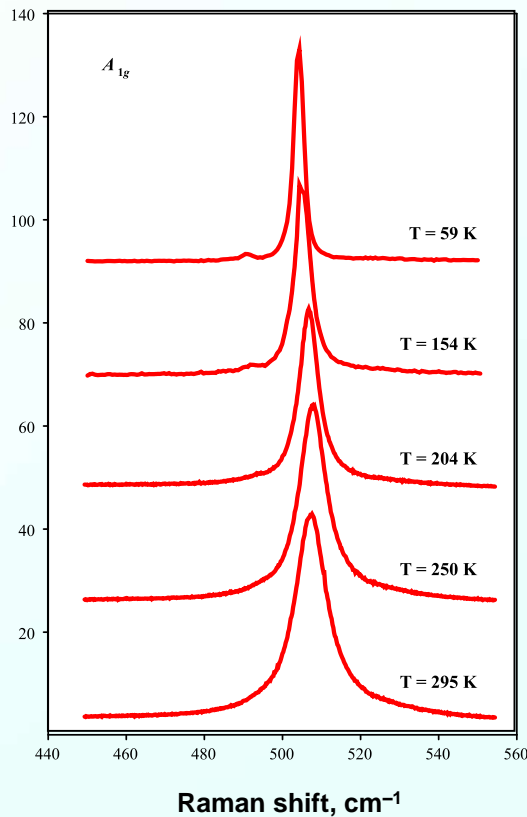
RFF+RIM  
RIM

# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

$$\Omega(T) = \Omega_0 \exp(-3\gamma_\alpha aT)$$



# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

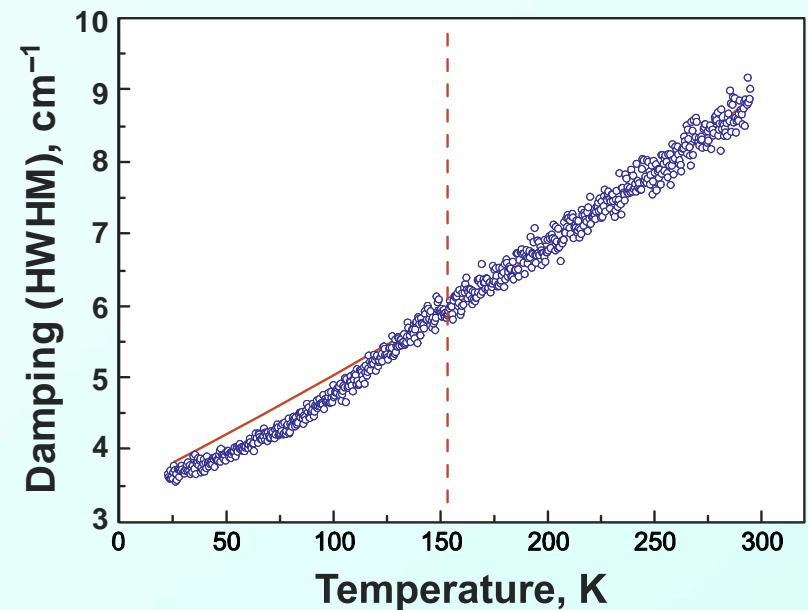
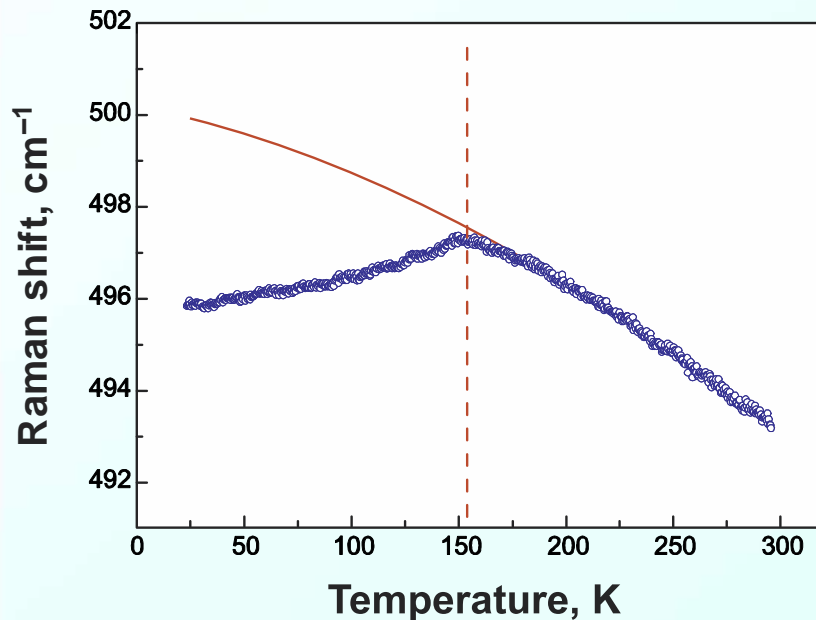


$$\sigma(\Omega_\alpha, T) = \sigma(\Omega_\alpha, 0) \left( 1 + \frac{1}{\exp(\hbar\Omega_{\beta 1} / k_B T) - 1} + \frac{1}{\exp(\hbar\Omega_{\beta 2} / k_B T) - 1} \right)$$

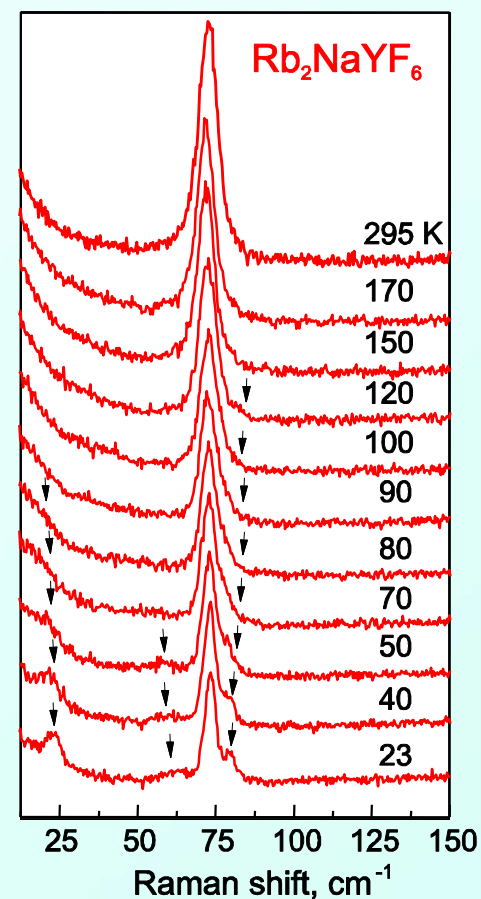
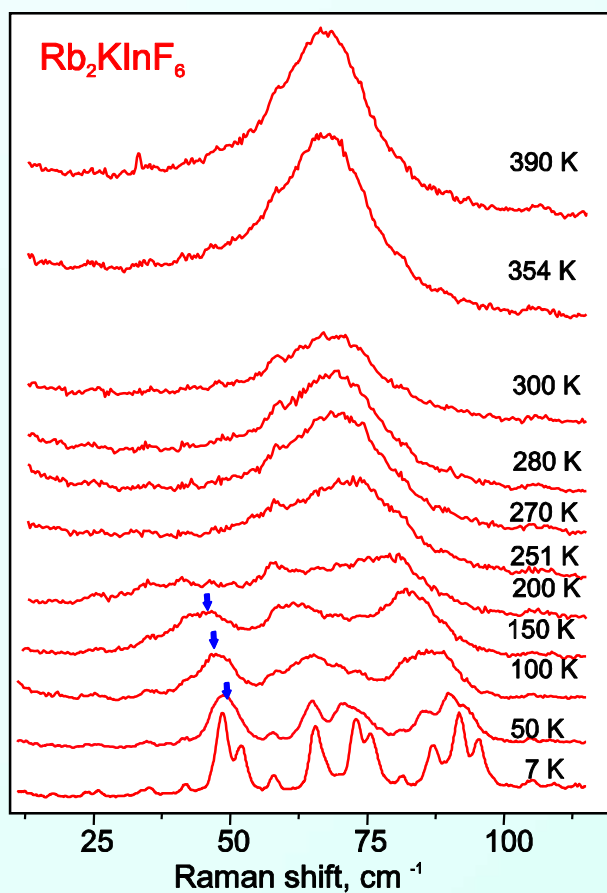
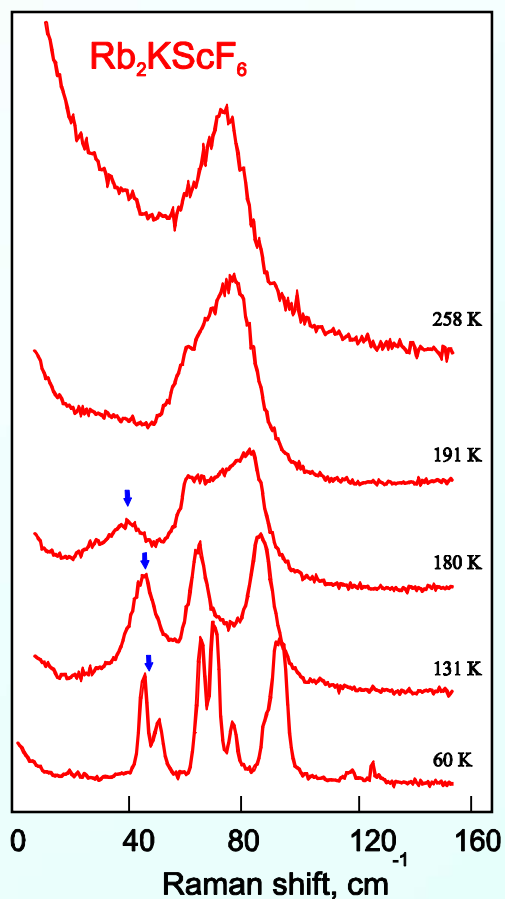
$$510 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 410 \text{ cm}^{-1} + 100 \text{ cm}^{-1}$$

# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

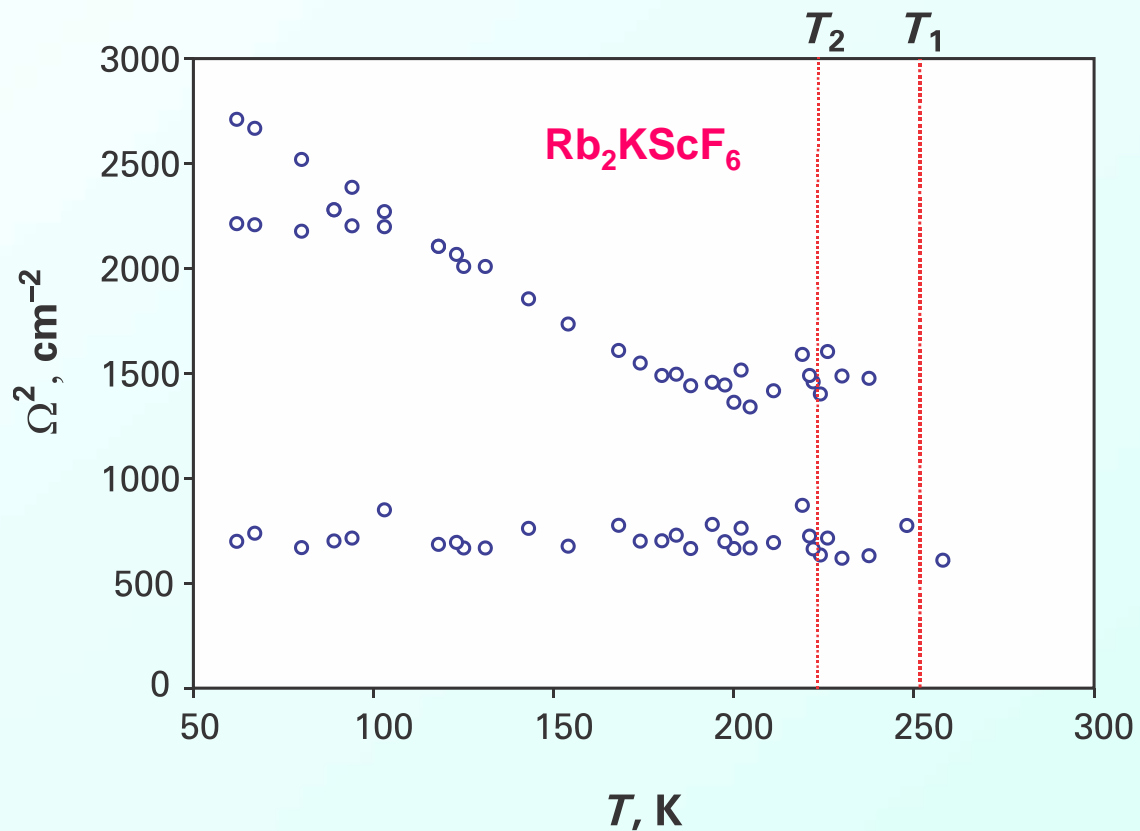
$Rb_2NaYF_6$



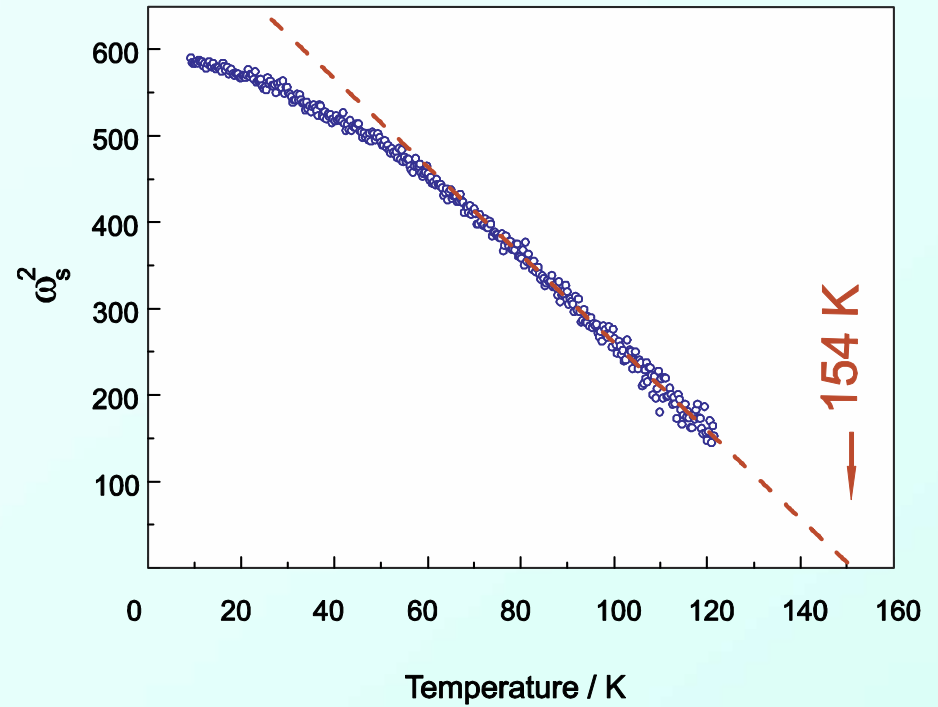
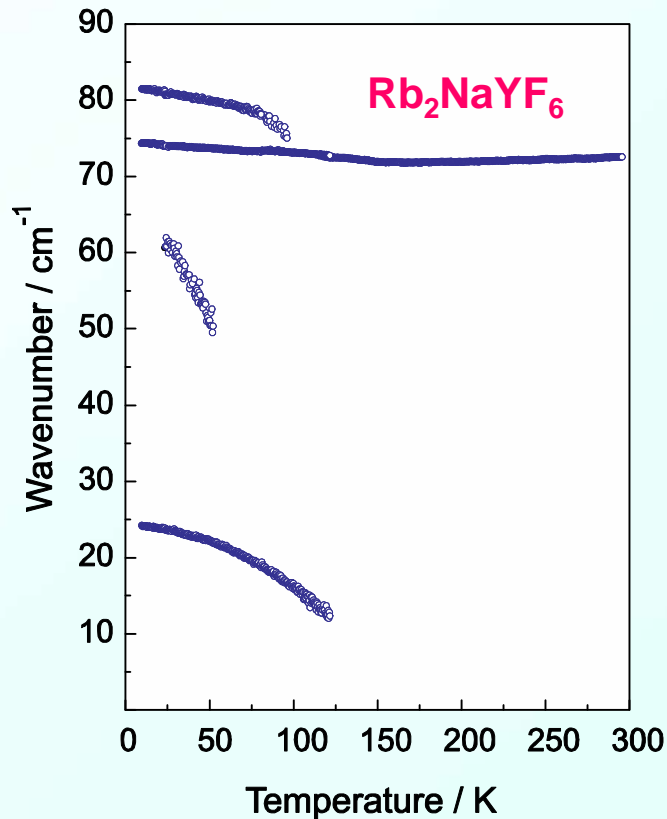
# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ



# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

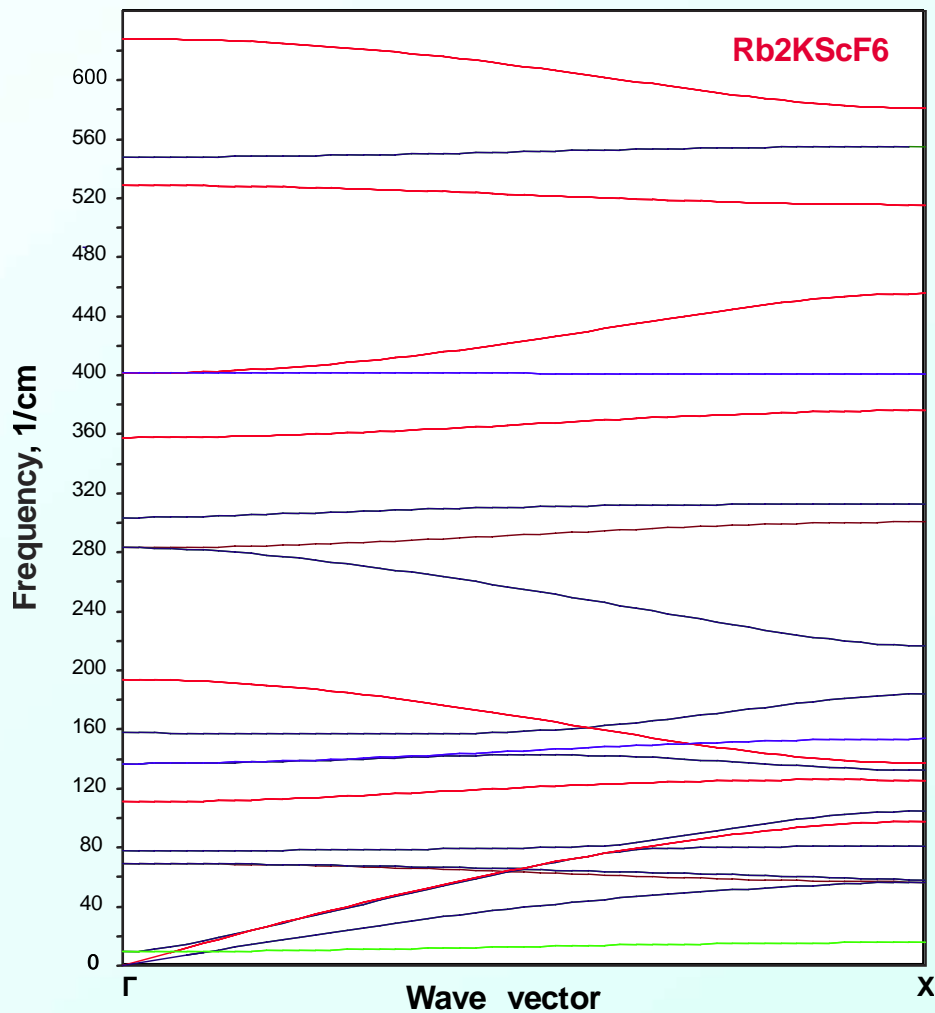


# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

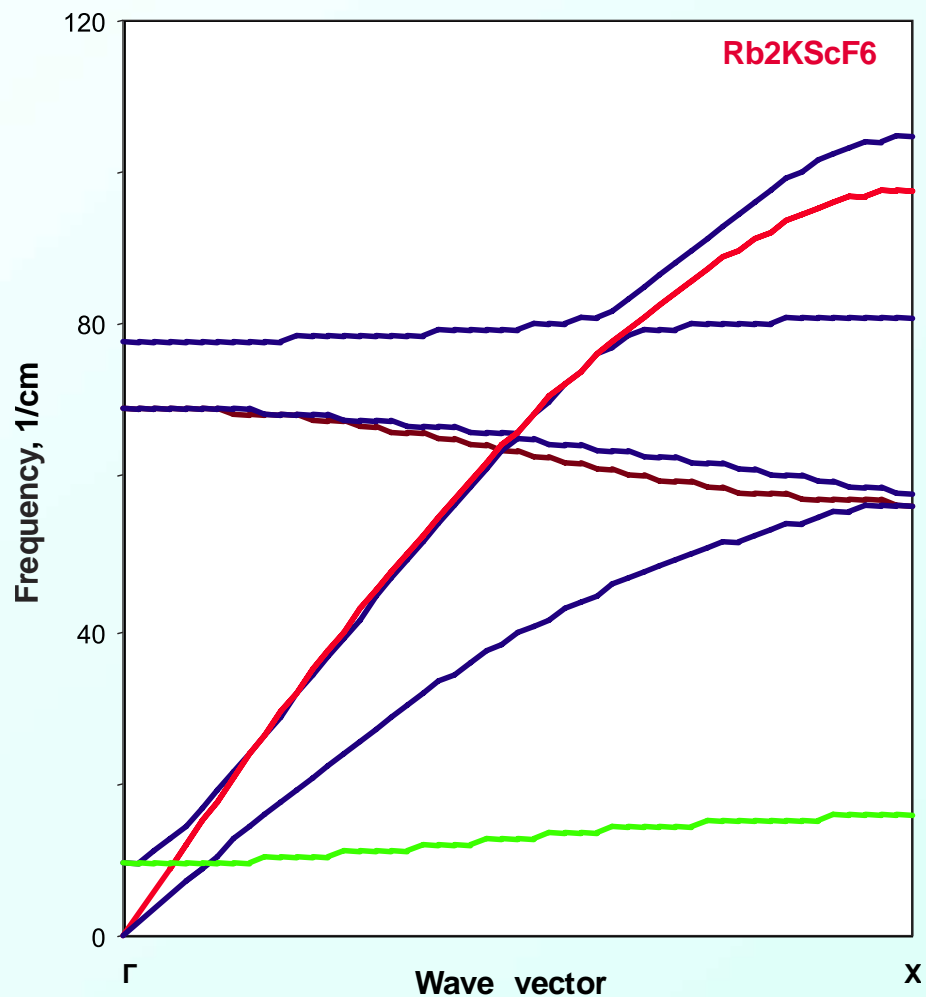




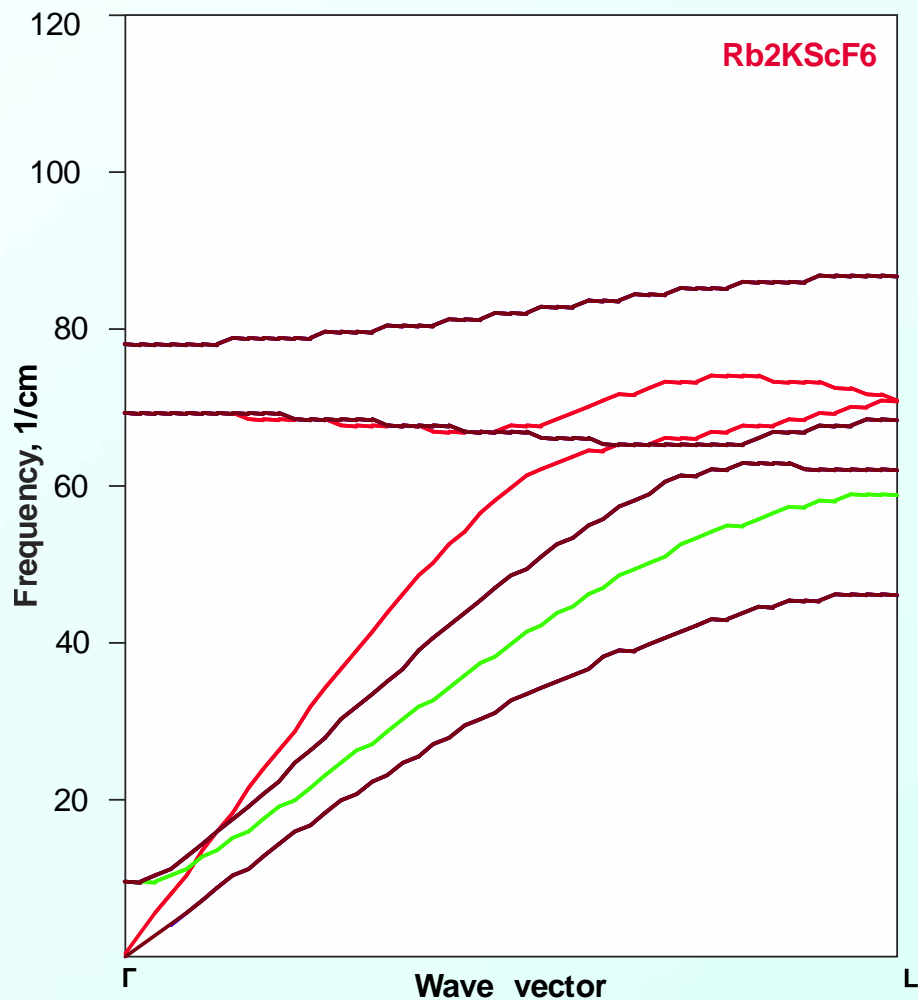
# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ



# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

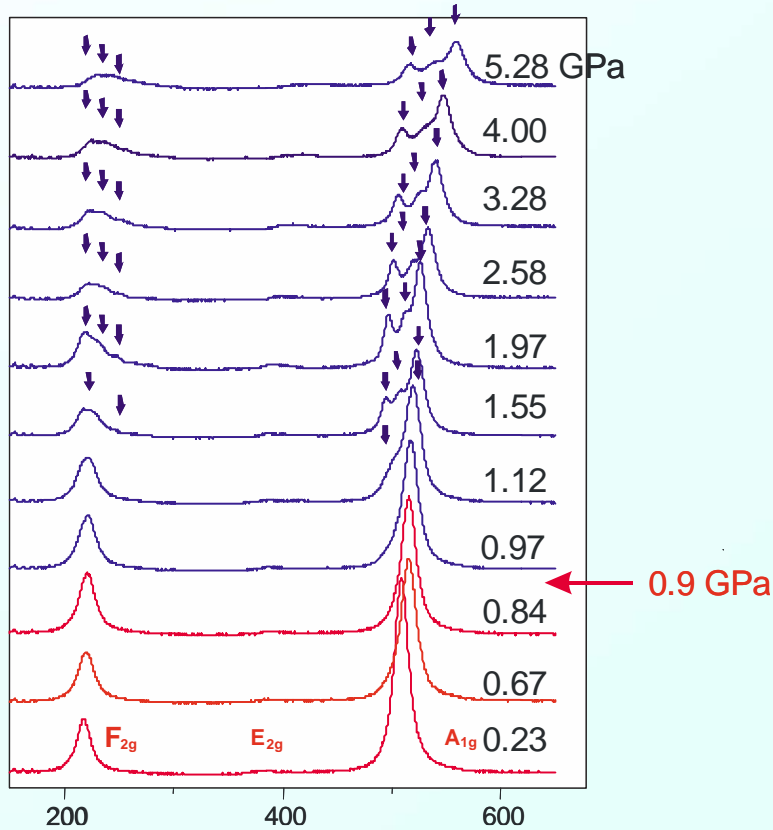


# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

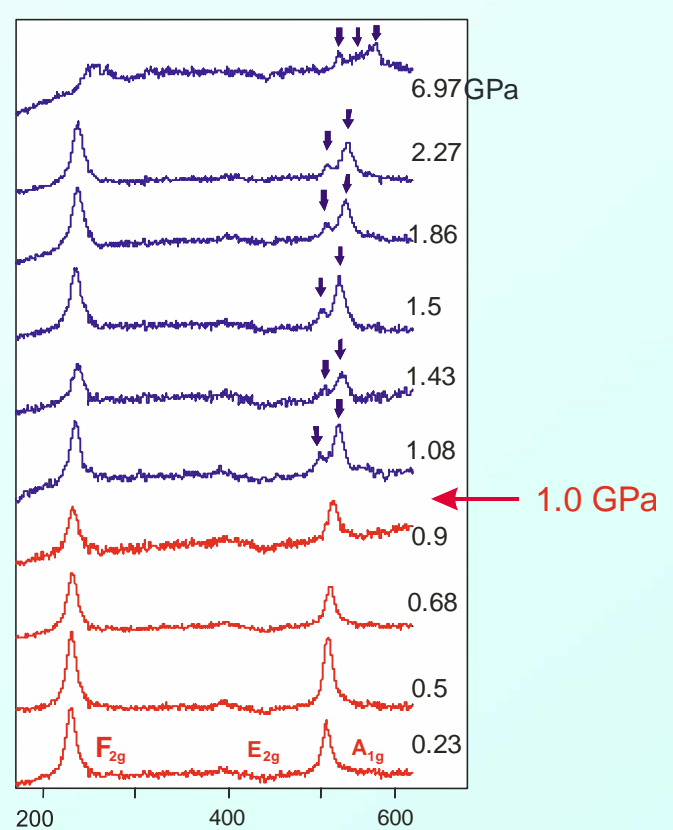


# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

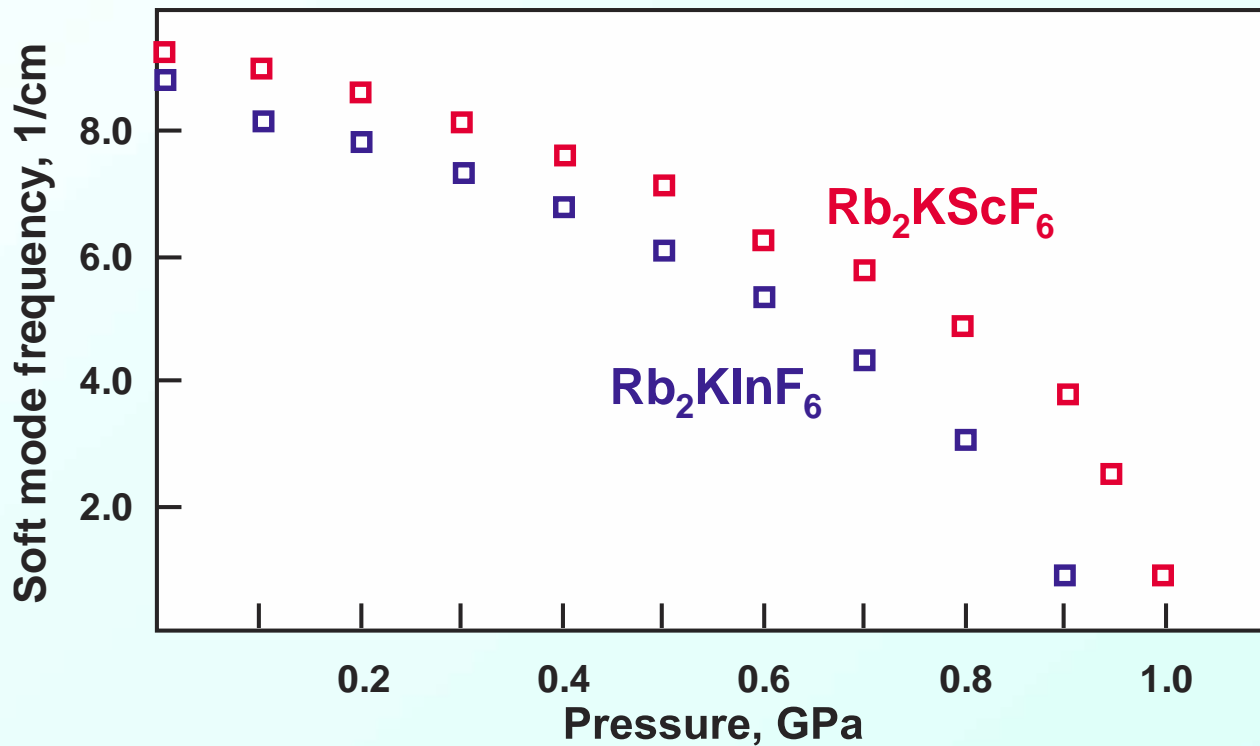
$Rb_2KInF_6$



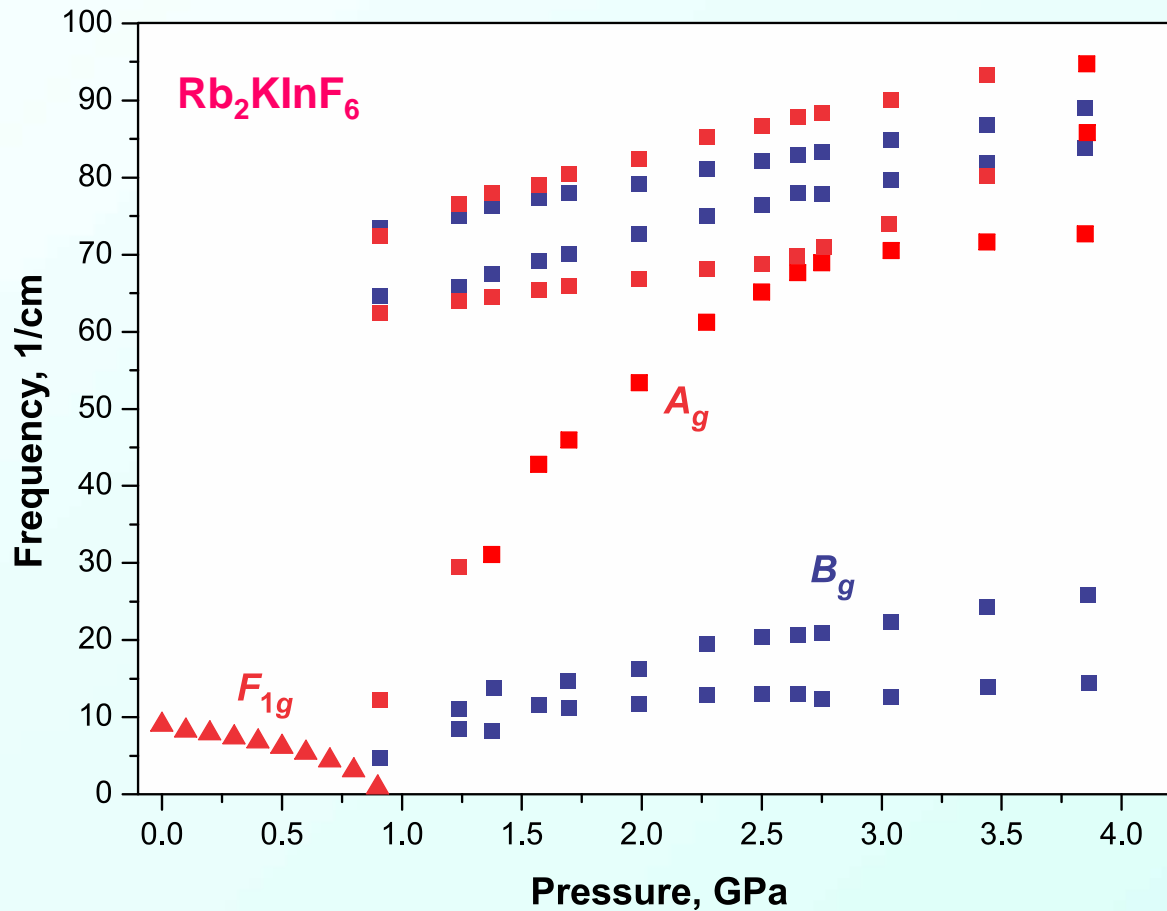
$Rb_2KScF_6$



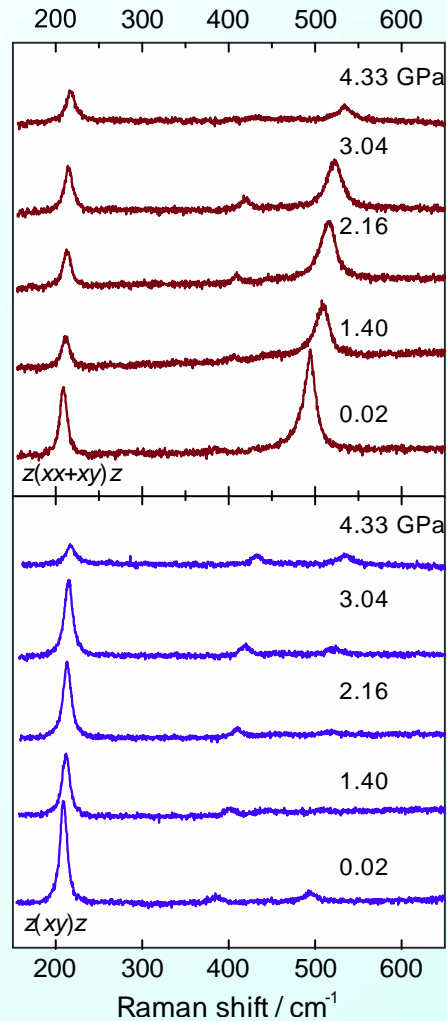
# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ



# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

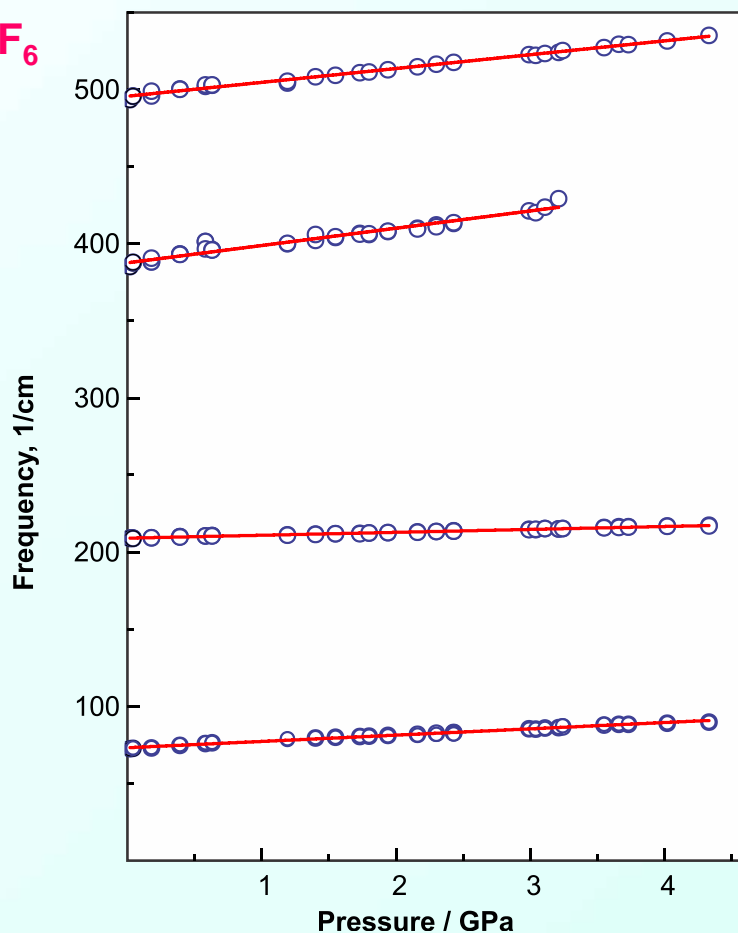


# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ



# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

$Rb_2NaYF_6$





# Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и структурные фазовые переходы в эльпасолитах $A_2BMeF_6$ – сравнительный анализ

## Выводы

Структурные фазовые переходы в исследованных кристаллах ( $Rb_2KScF_6$ ,  $Rb_2KInF_6$ ,  $Rb_2NaYF_6$ ) индуцированы конденсацией мягких фононных мод и не сопровождаются процессами структурного упорядочения.

Критическая мягкая мода связана с поворотами октаэдрических групп  $MeF_6$  и относится к плоской дисперсионной ветви в направлении Г–Х.

Температурная зависимость первичного параметра порядка, полученная с использованием спектроскопии жестких мод, соответствует фазовому переходу второго рода, либо первого рода, близкого к трикритической точке.

Температурные зависимости низкочастотных мод свидетельствуют о сильной взаимодействии флуктуаций первичного параметра порядка (мягких мод) с флуктуациями вторичных параметров порядка (некритическими жесткими модами).

**Спасибо за внимание!**





Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО**

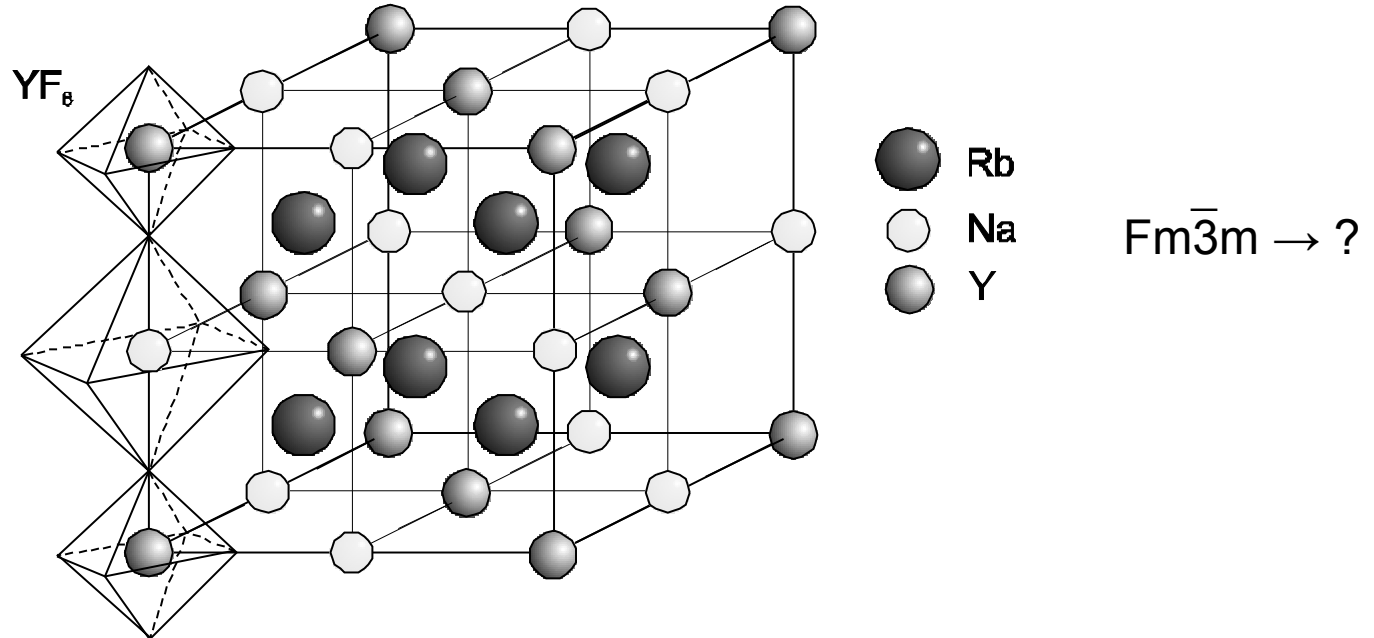
Сибирского отделения Российской академии наук

Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов

## Спектр комбинационного рассеяния, динамика решетки и фазовые переходы в эльпасолите $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$

Орешонков А.С., Втюрин А.Н., Крылов А.С., Крылова С.Н., Воронов В.Н.





S. Mroczkowski, P. Dorain, *Journal of the Less Common Metals*, **1985**; 110, 1–2, 259.



S. R. Bowman, C. E. Mungan, *Appl. Phys. B*, 2000; 71, 807.

P. S. Aleonard, C. Pouzet, *J. Appl. Crystallogr.*, 1968, 1, 113.



## Цель работы

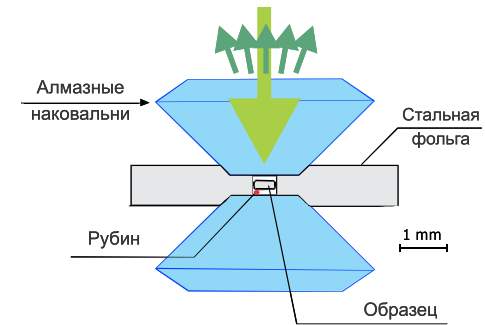
Количественные исследования полных спектров комбинационного рассеяния света кристалла  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$ , в частности получение полных спектров комбинационного рассеяния света в широкой области температур и давлений; установление связей спектральных характеристик с особенностями структуры; интерпретация экспериментально полученных спектров на основе феноменологических модельных расчетов фононных спектров.

## Экспериментальное оборудование



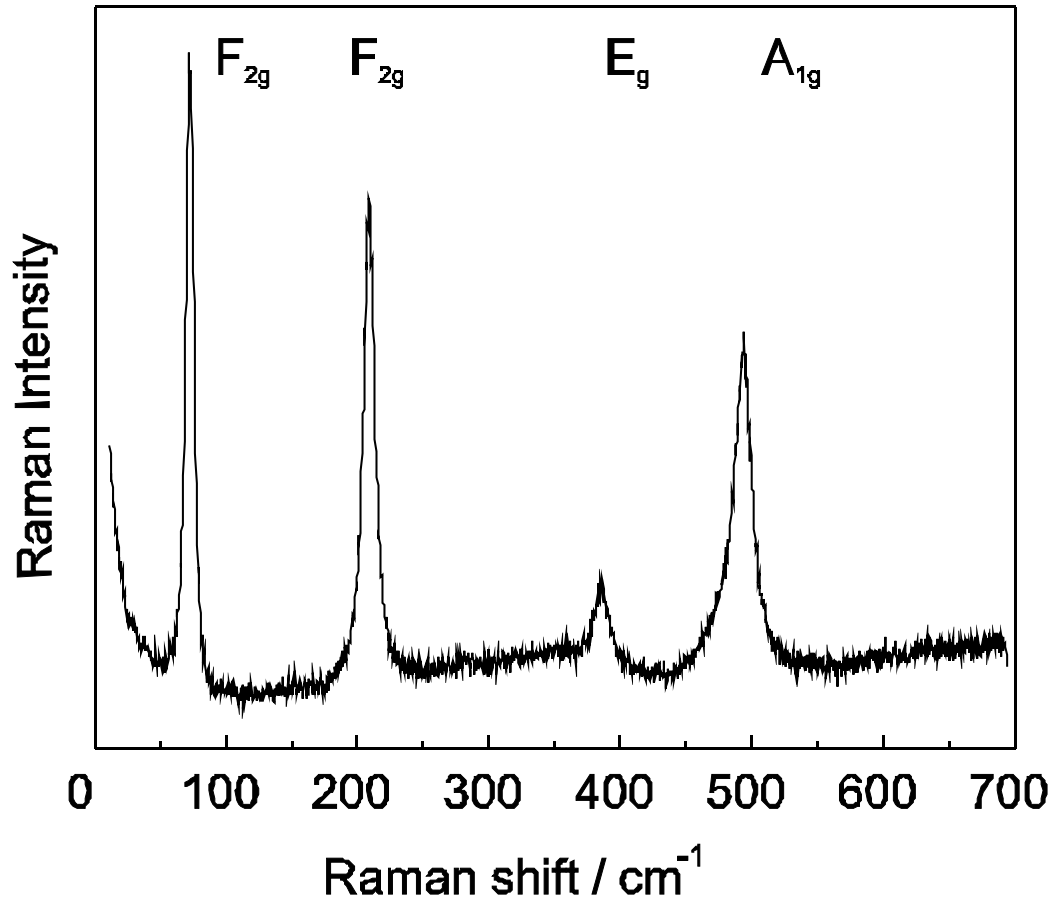
HORIBA Jobin Yvon T64000

Ar<sup>+</sup> 514.5 нм (Spectra-Physics Stabilite 2017)



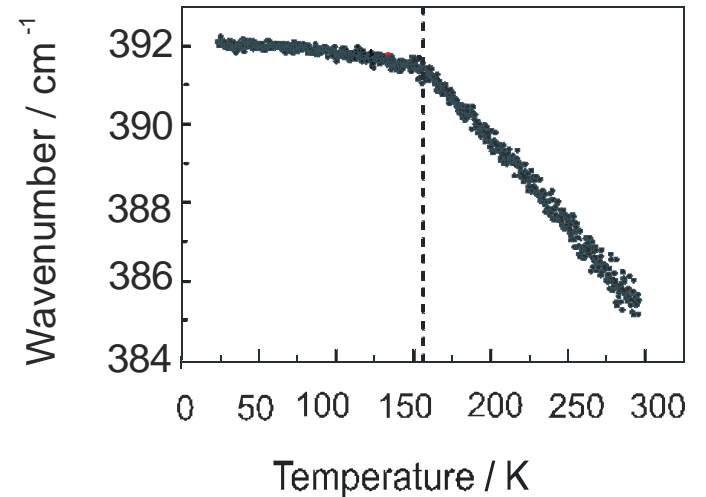
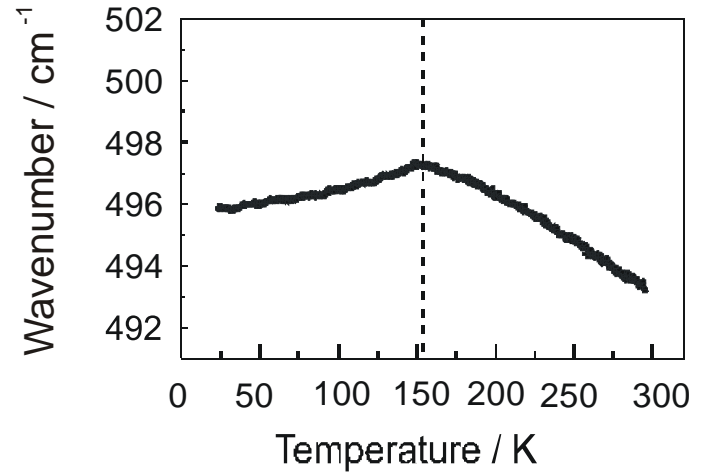
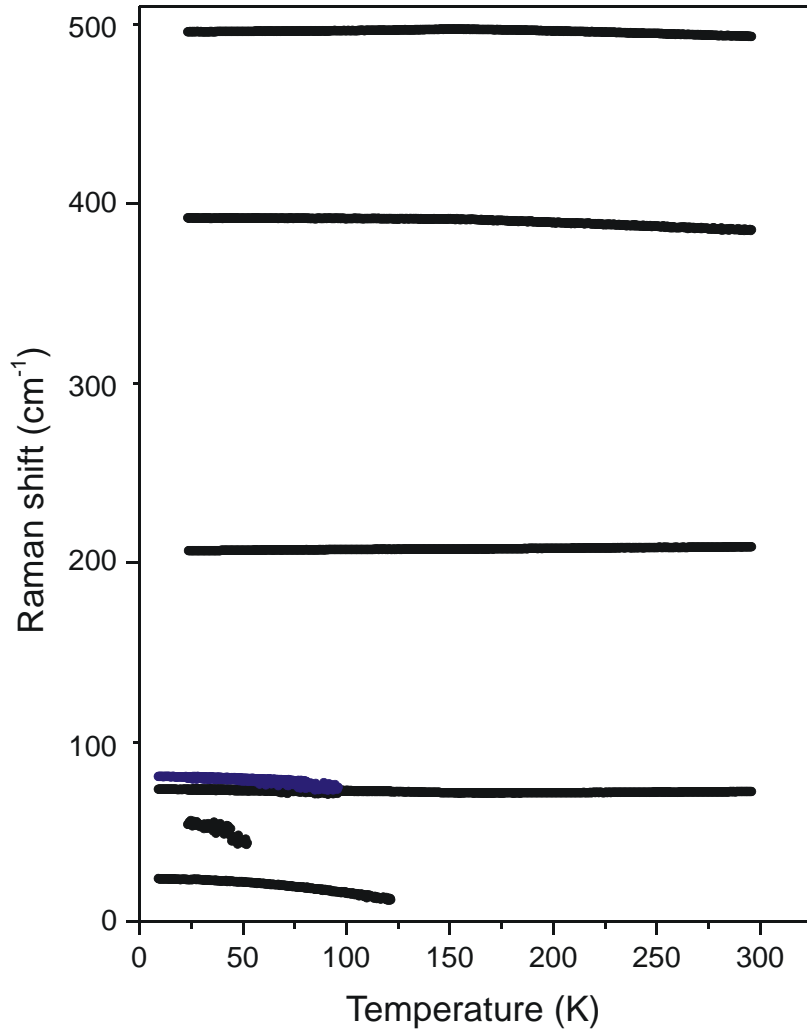
ARS CS204-X1.SS

## Спектр КР при комнатной температуре



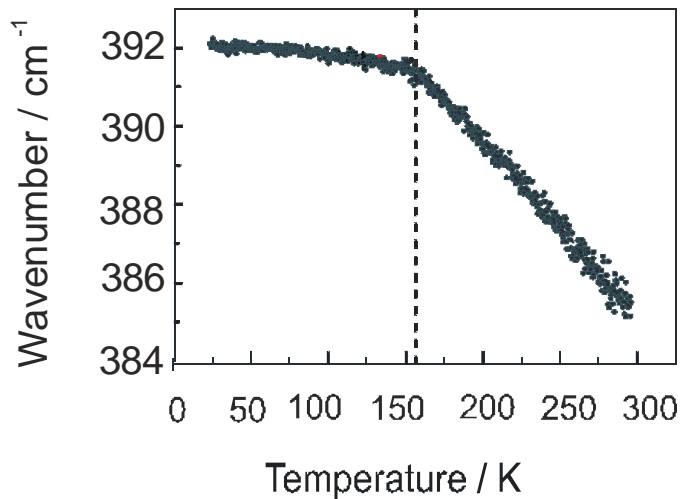
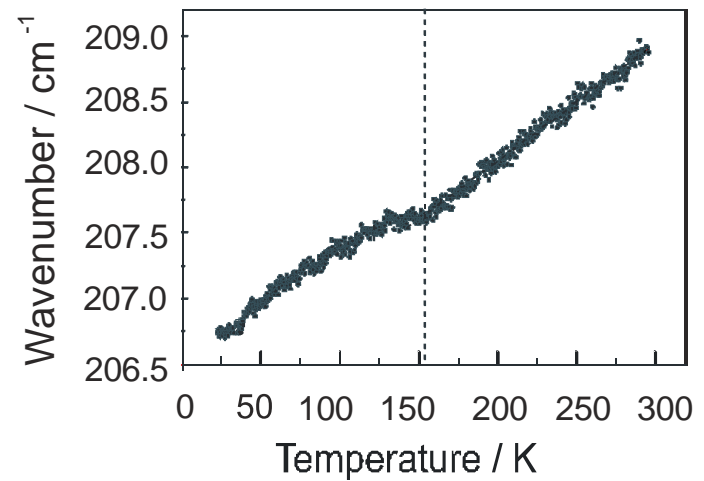
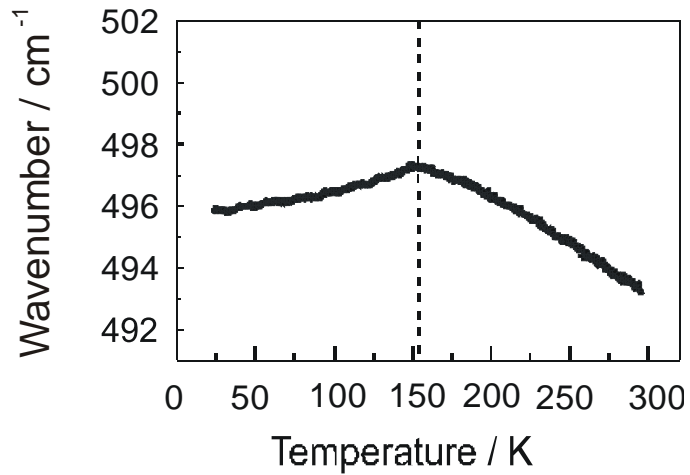
$$\Gamma(Fm3m) = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5F_{1u} + F_{2u}$$

## Спектр КР при комнатной температуре

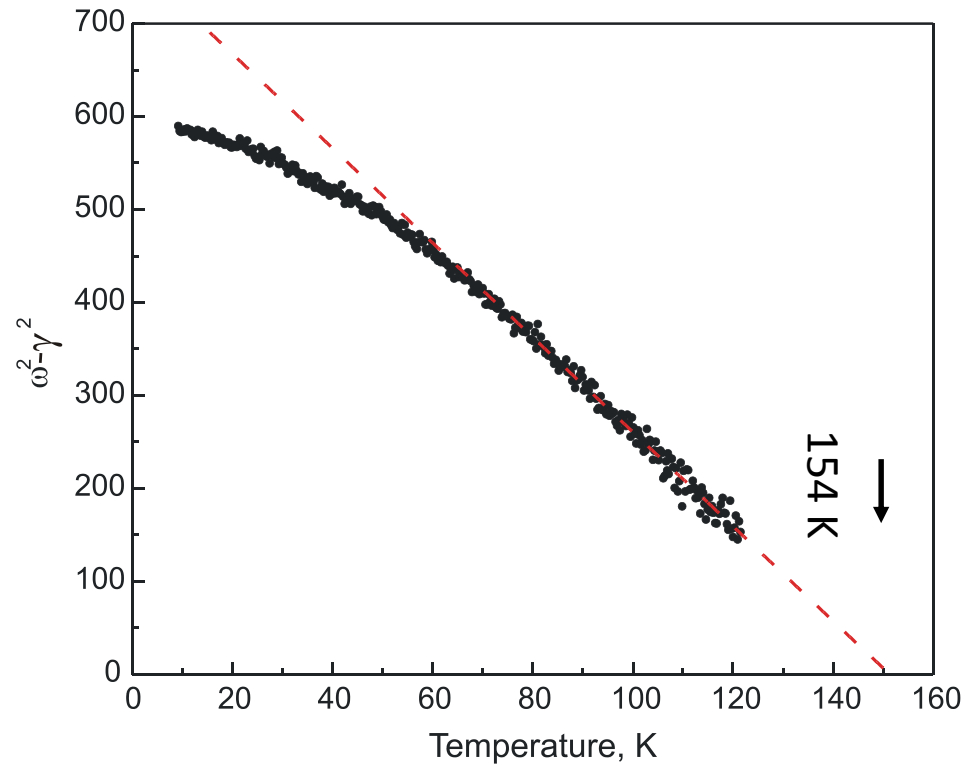
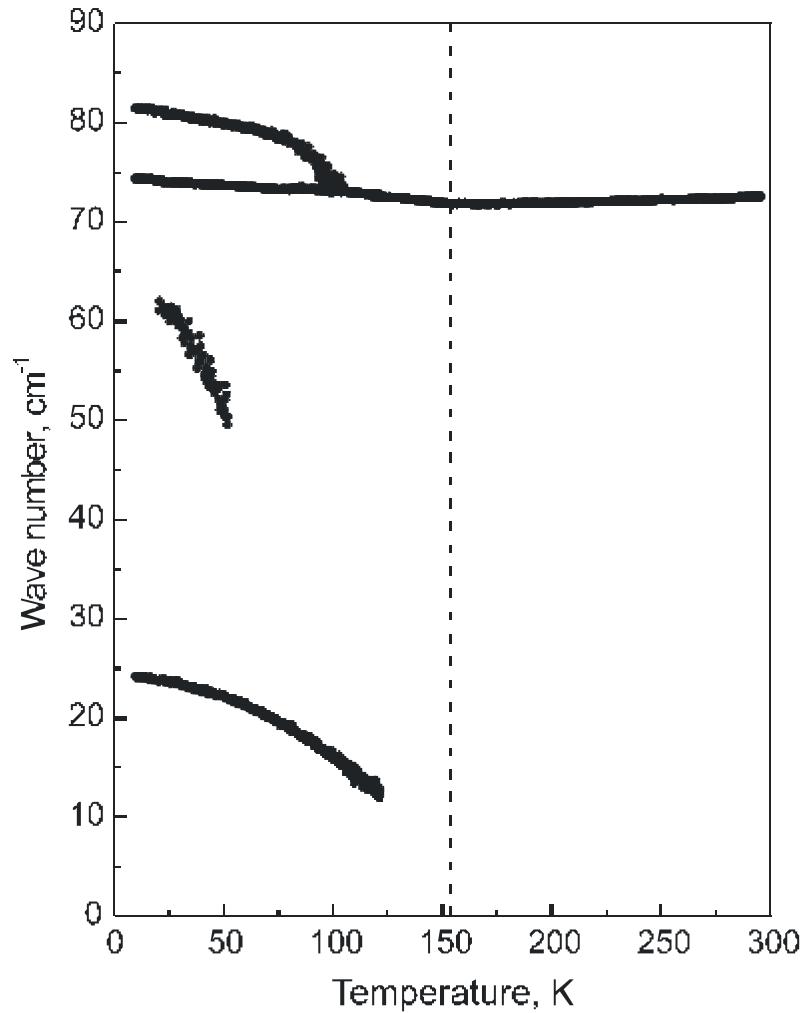




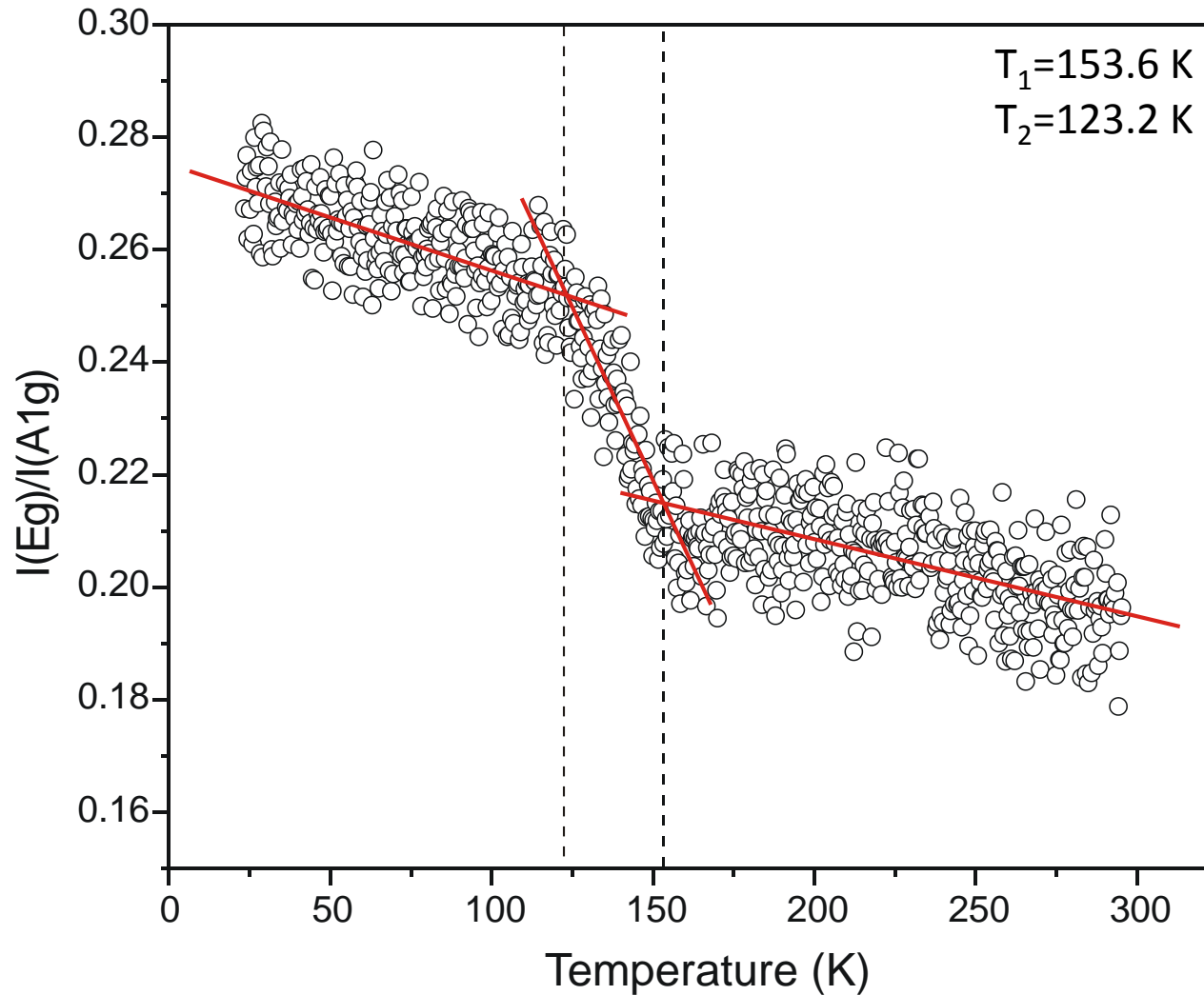
## Спектр КР при комнатной температуре



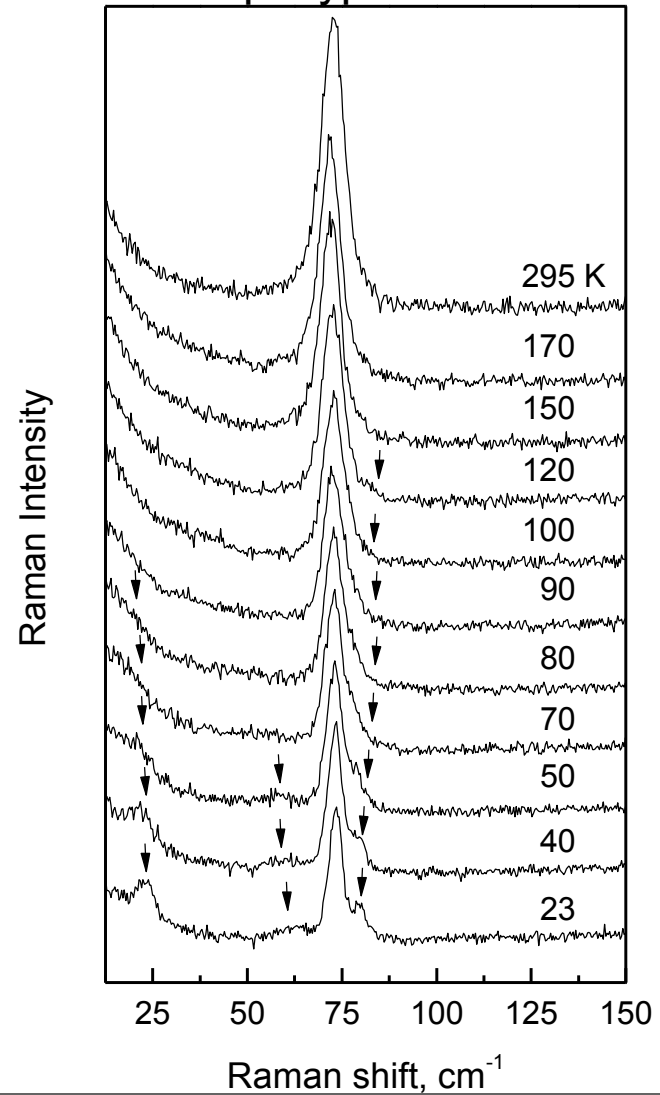
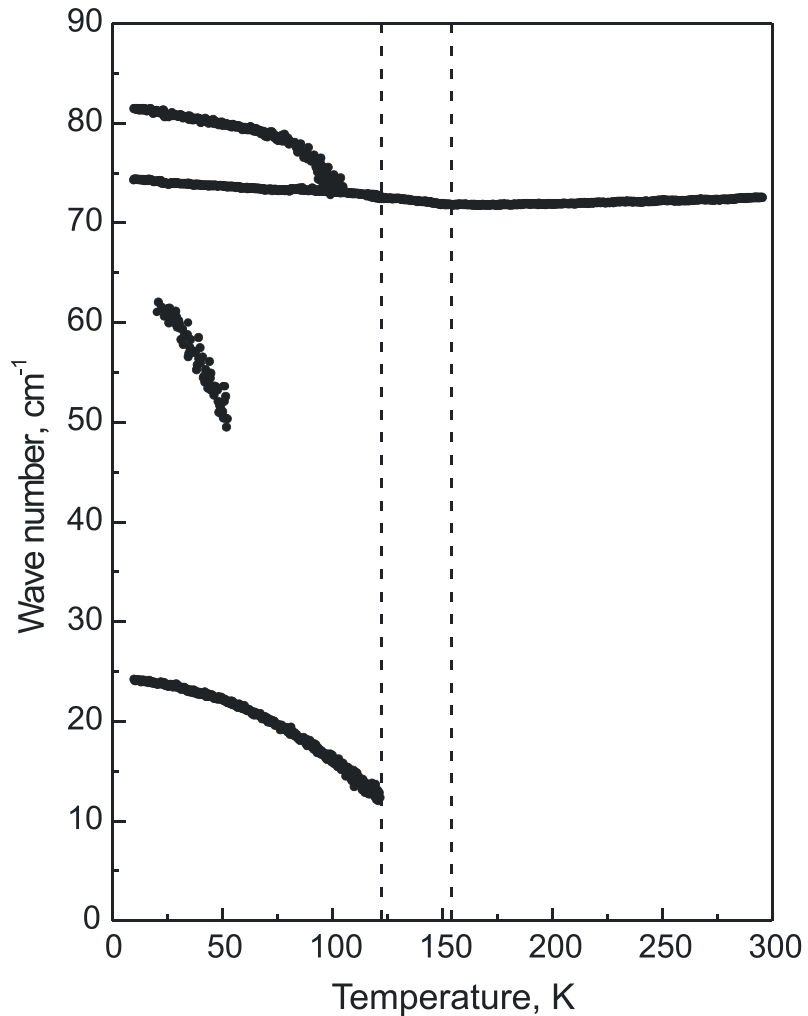
## Спектр КР при комнатной температуре



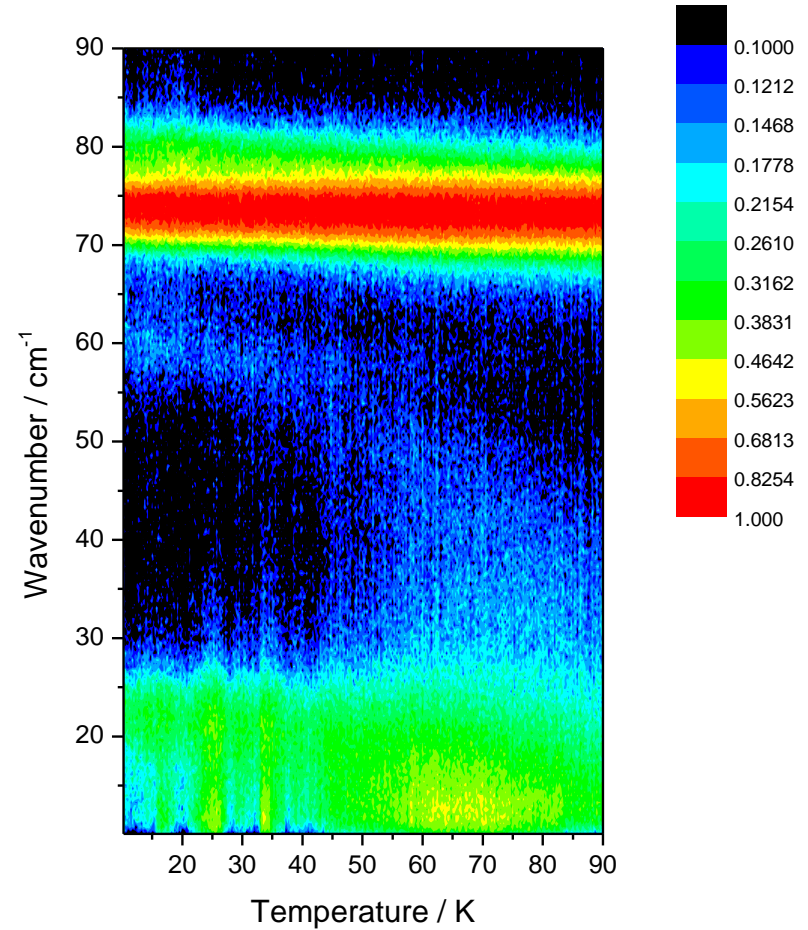
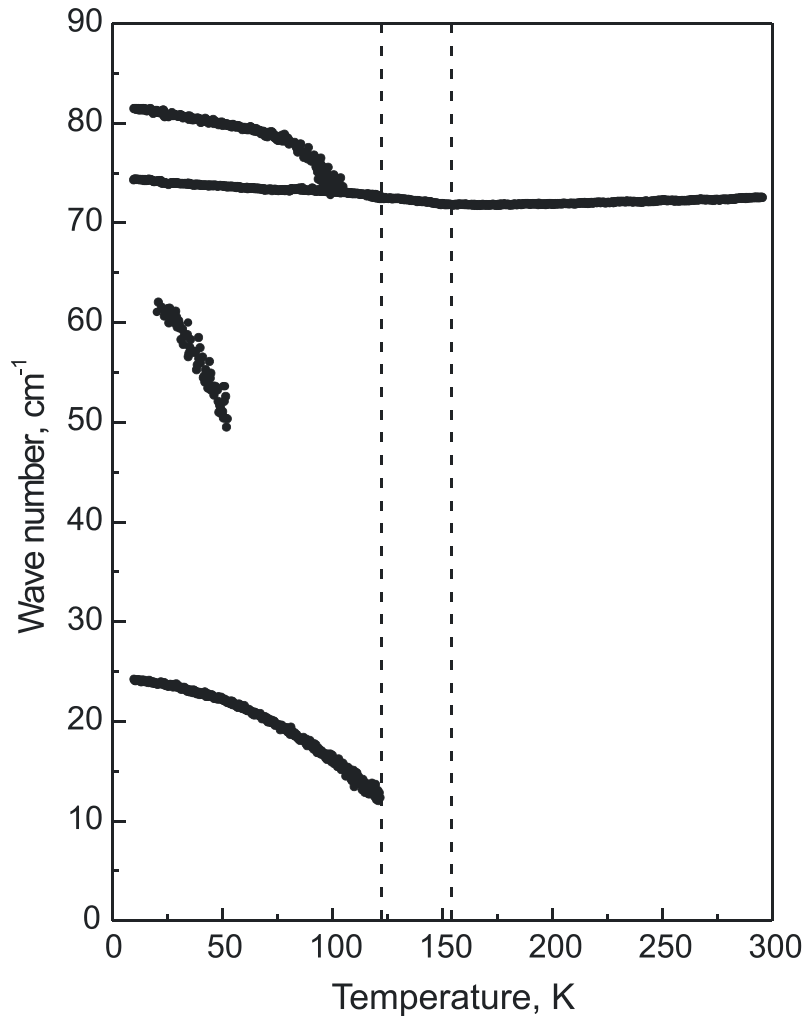
## Спектр КР при комнатной температуре



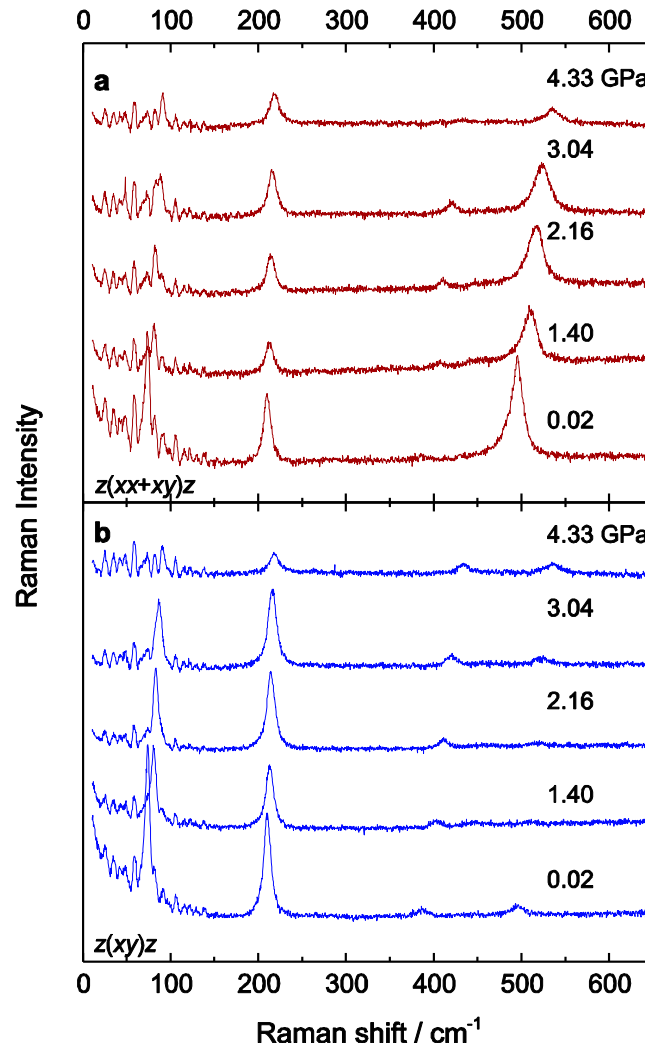
## Спектр КР при комнатной температуре



## Спектр КР при комнатной температуре



## Спектр КР при комнатной температуре



## Расчетная модель

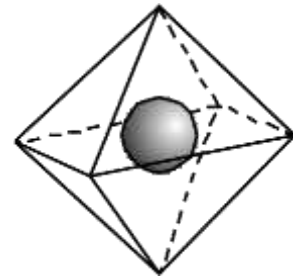
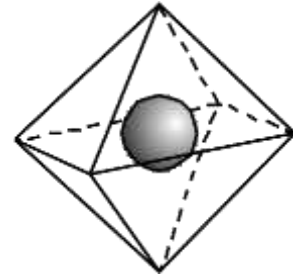
$$V(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + U(r_{ij}) + U_{\text{VFF}}$$

$$U(r_{ij}) = \lambda \exp(-r_{ij} / \rho) \quad \lambda, \rho \quad \text{- константы потенциала}$$

$U_{\text{VFF}}$  - потенциал валентно-силового поля

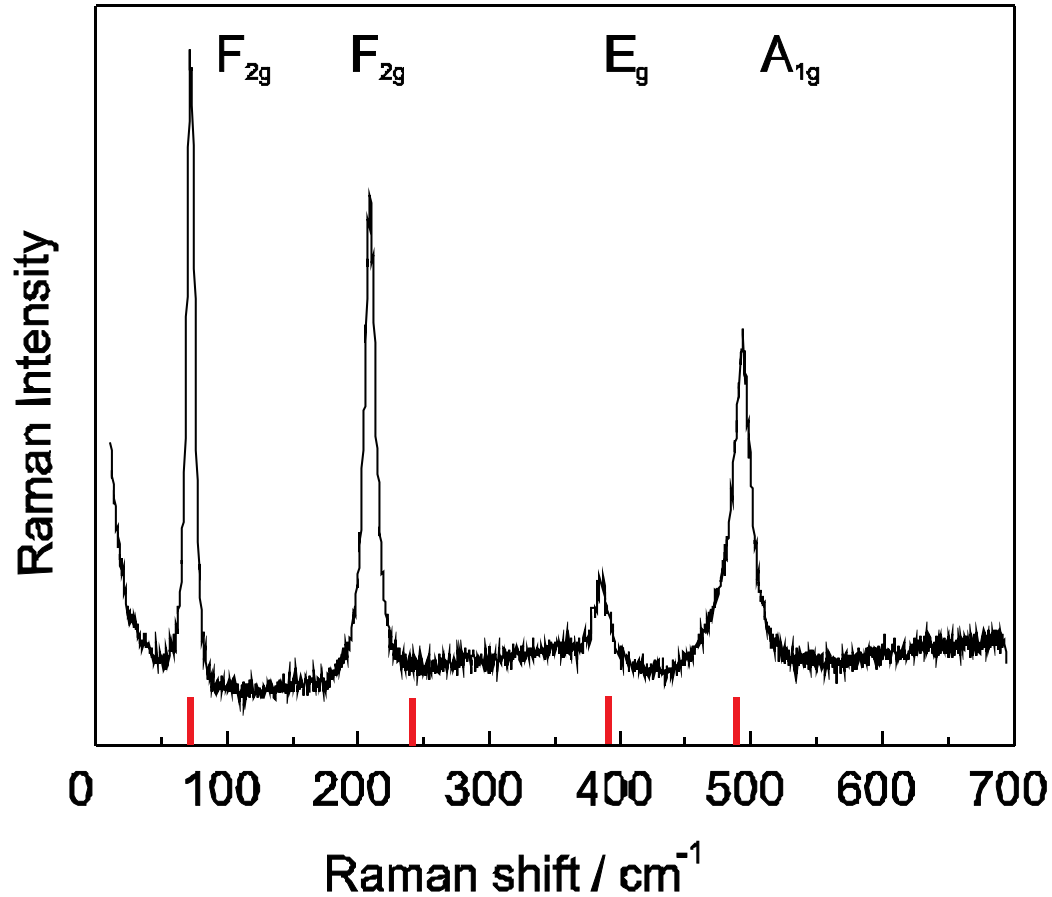
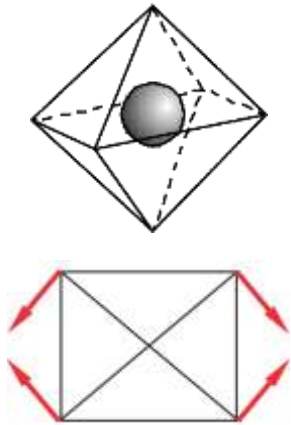
$$U_{\text{VFF}}(q) = \frac{1}{2} \sum_{mn} F_{nm} \Delta q_n \Delta q_m$$

$F_{nm}$  - силовые постоянные     $q$  - Валентные координаты



## Спектр КР при комнатной температуре

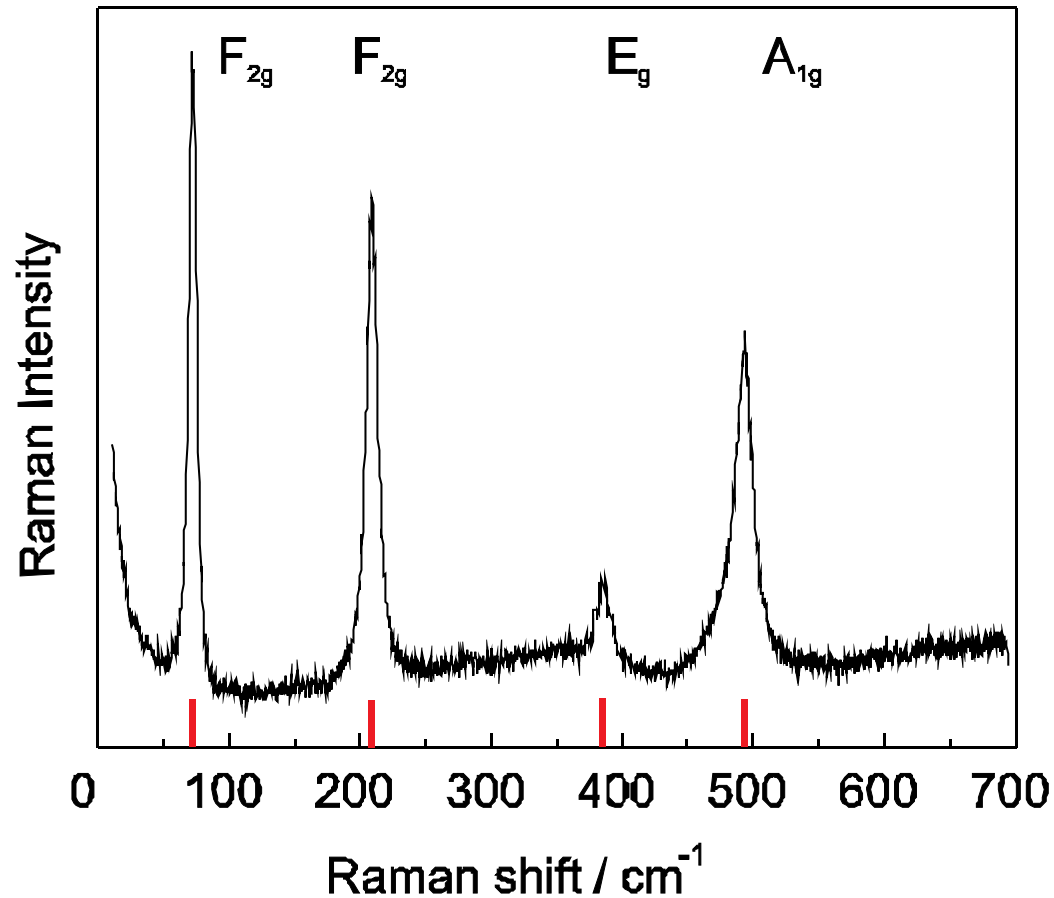
$F_{2g}(209 \text{ cm}^{-1})$



$$V(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + U(r_{ij})$$



## Спектр КР при комнатной температуре



$$V(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + U(r_{ij}) + U_{\text{VFF}}$$

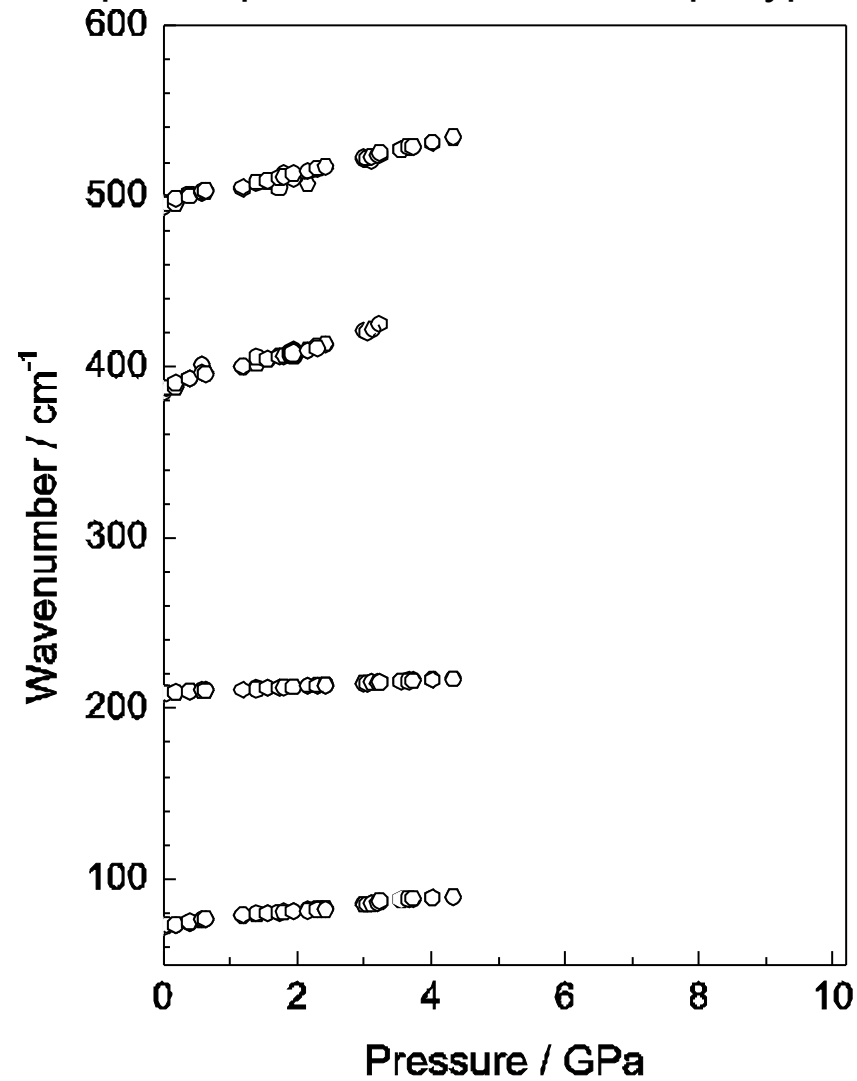


Тип симметрии	Эксп. Cs <sub>2</sub> KYF <sub>6</sub> (cm <sup>-1</sup> ) [Becker et al.Z. Anorg. Allg. Chem. 420, 1976,210]	Расчет Rb <sub>2</sub> NaYF <sub>6</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Эксперимент Rb <sub>2</sub> NaYF <sub>6</sub> 295 К (cm <sup>-1</sup> )
A <sub>1g</sub>	476	493	493
E <sub>g</sub>	382	385	385
F <sub>2g</sub>	194	209	209
F <sub>2g</sub>		72	73
F <sub>1u</sub>		0	
F <sub>1u</sub>	80	86	
F <sub>1u</sub>	160	171	
F <sub>1u</sub>	200	216	
F <sub>1u</sub>		491	
F <sub>2u</sub>		112	
F <sub>1g</sub>		47	

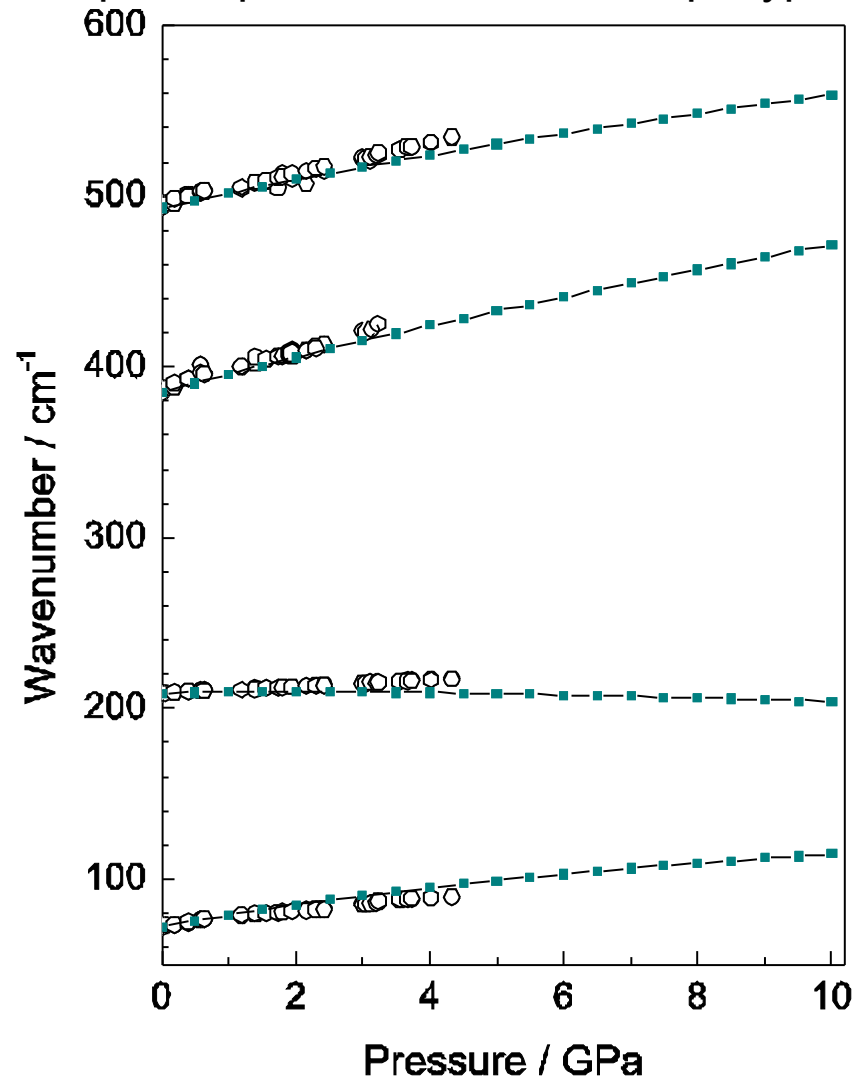
$$a^* = 8.8693 \quad a_{\text{calc}} = 8.89335$$

[\*] P. S. Aleonard, C. Pouzet, J. Appl. Crystallogr., 1968, 1, 113.

## Спектр КР при комнатной температуре



## Спектр КР при комнатной температуре





## Спектр КР при комнатной температуре

- Кристалл испытывает фазовый переход при 154 К.
- Исходя из поведения спектральных параметров существует предположительно еще один фазовый переход при  $\approx 123$  К.
- При температуре 295 К выполнены исследования при высоком гидростатическом давления. Фазовые переходы вплоть до 4.33 ГПа не обнаружены.
- Выполнен расчет колебательных спектров при увеличении давления до 10 ГПа. Расчет показывает отсутствие фазовых переходов.



Спасибо за внимание!

---

**Фотохромные центры окраски в  
кристаллах щелочноземельных  
фторидов, активированных  
трехвалентными ионами**

---

Т. Ю. Сизова, Е. А. Раджабов

# Актуальность

ЩЗФ + RE<sup>3+</sup> → использование в качестве фотохромных материалов

**Фотохромизм** - способность вещества обратимо приобретать или изменять окраску под действием оптического излучения



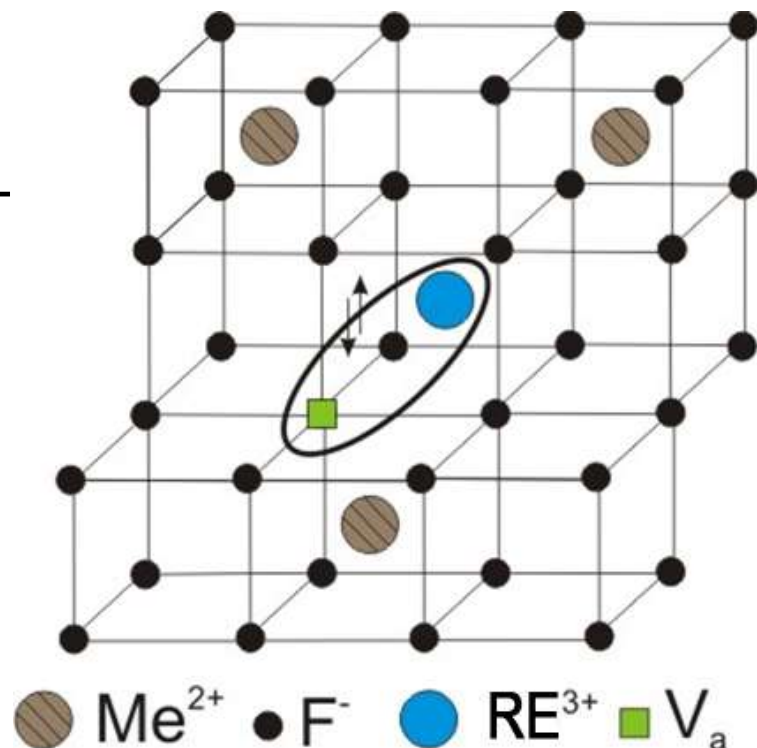
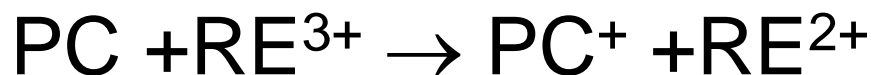
---

# Цель работы

Исследовать процессы формирования и преобразования фотохромных центров окраски в радиационно-окрашенных кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных примесями редкоземельных элементов (La, Ce, Gd, Tb, Lu) и иттрия (Y).

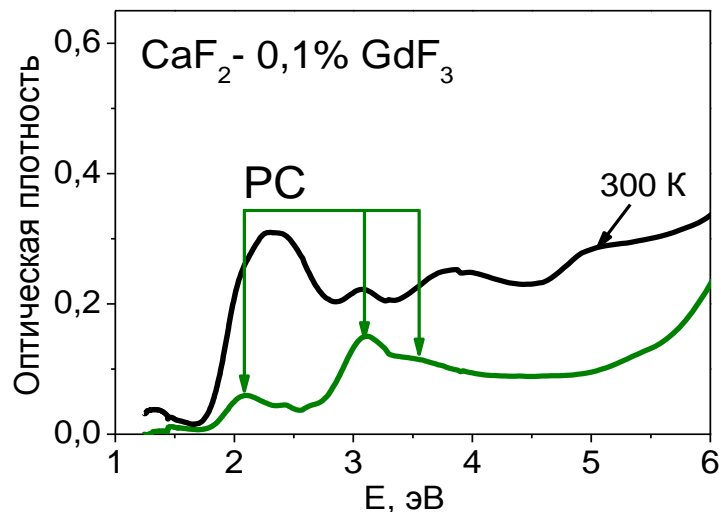
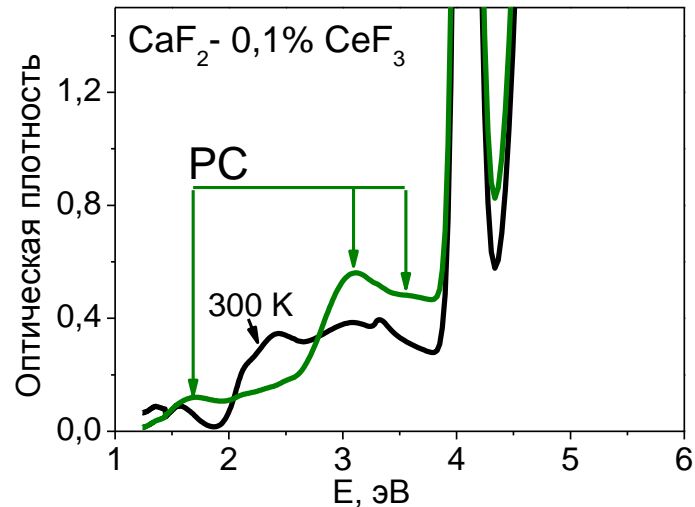
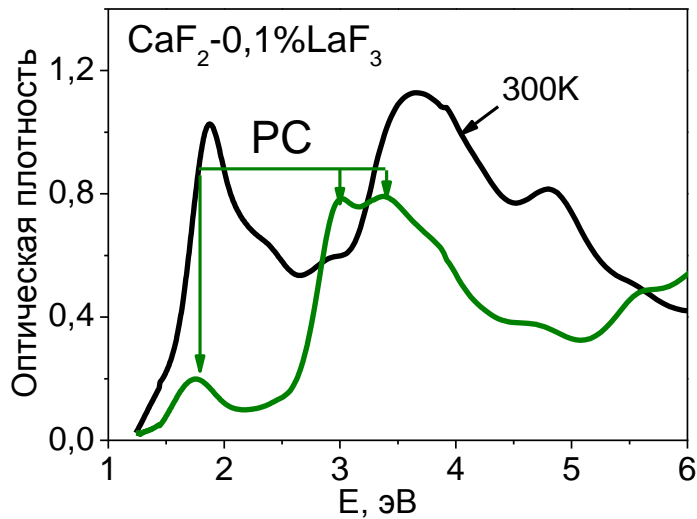
---

# Модель фотохромного центра (PhotoChromic center-PC центр)



# CaF<sub>2</sub>

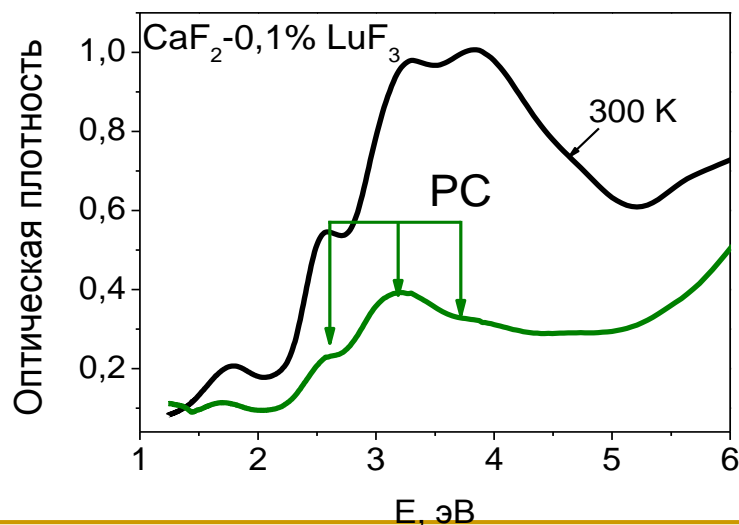
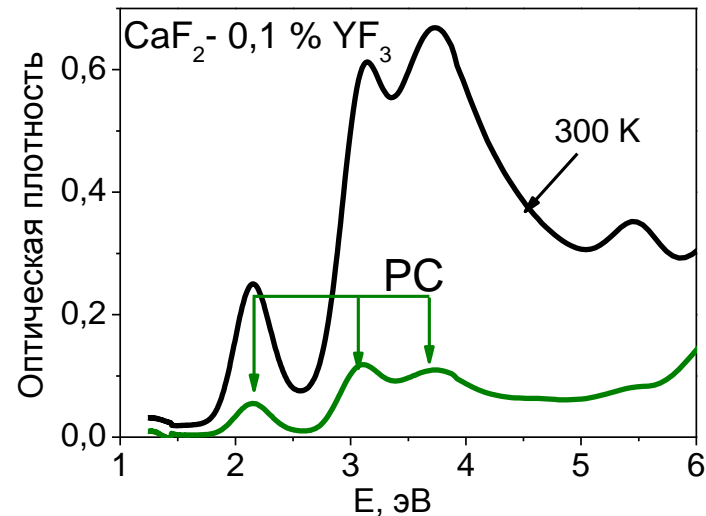
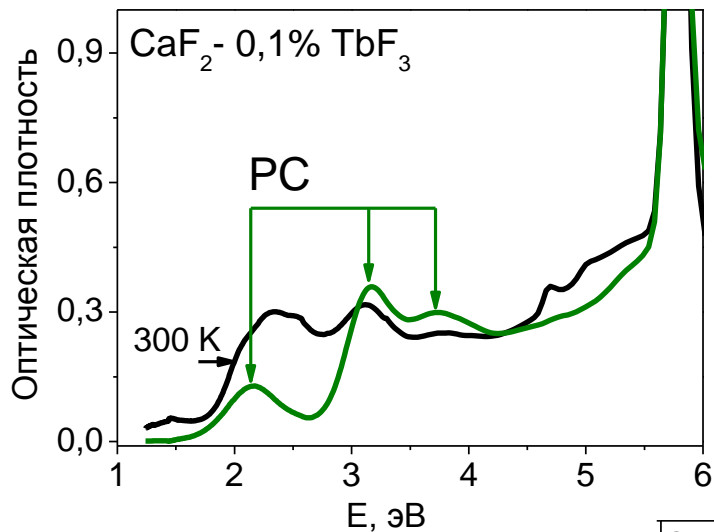
## Спектры поглощения



радиационное окрашивание при 300К (черный)  
нагревание до 423 К (зеленый)

# CaF<sub>2</sub>

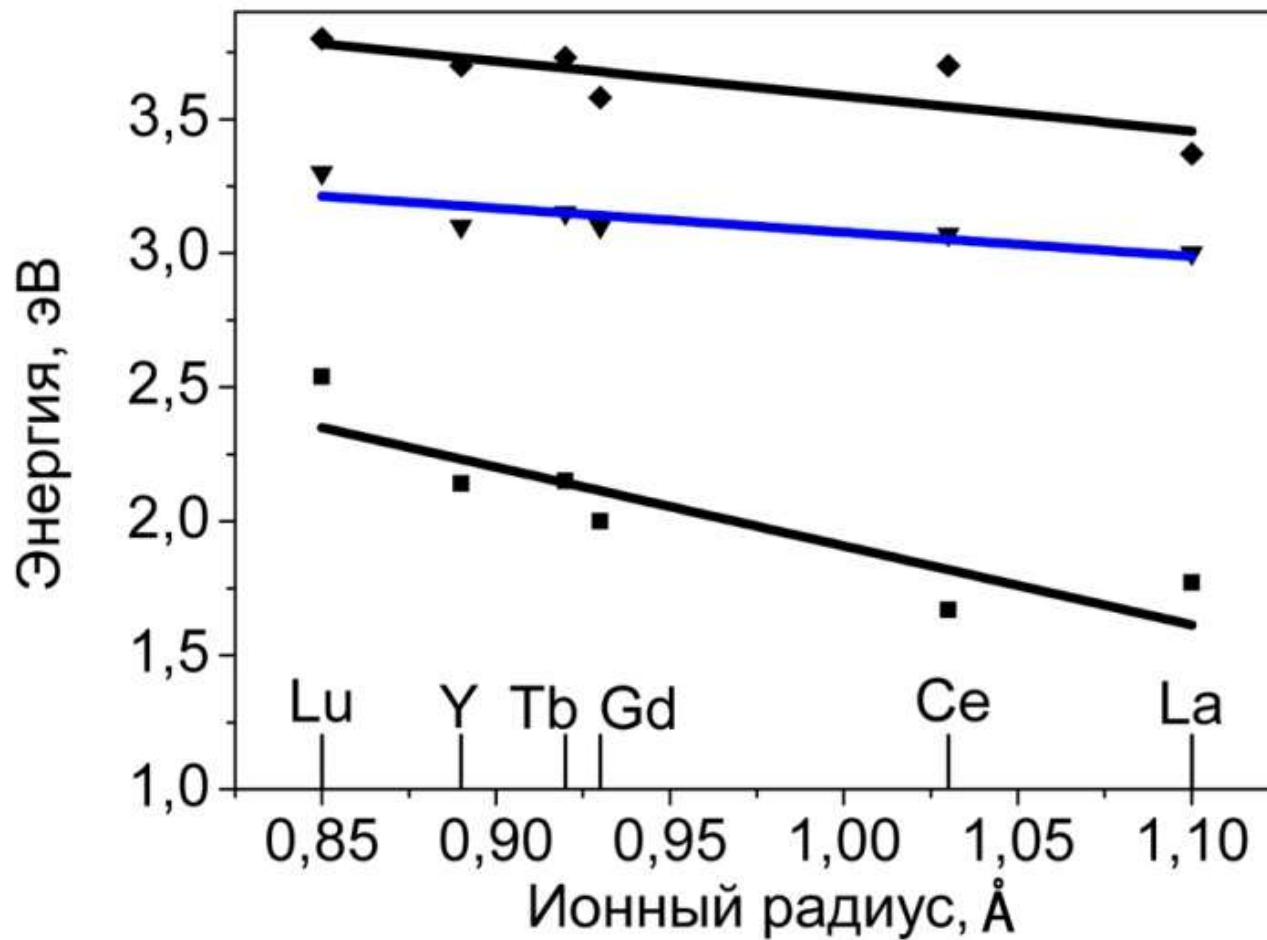
## Спектры поглощения



радиационное окрашивание при 300К (черный)  
нагревание до 423 К (зеленый)

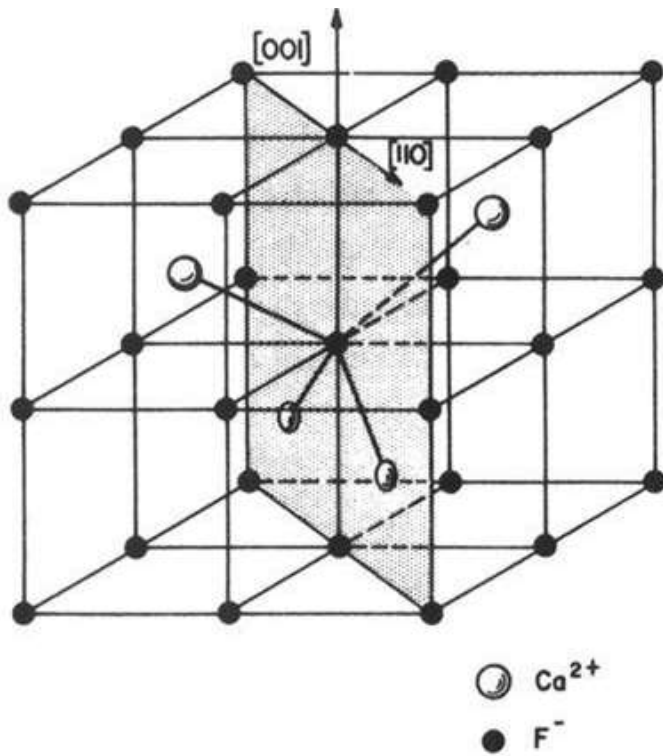
# CaF<sub>2</sub>

## Энергия полос поглощения РС центров

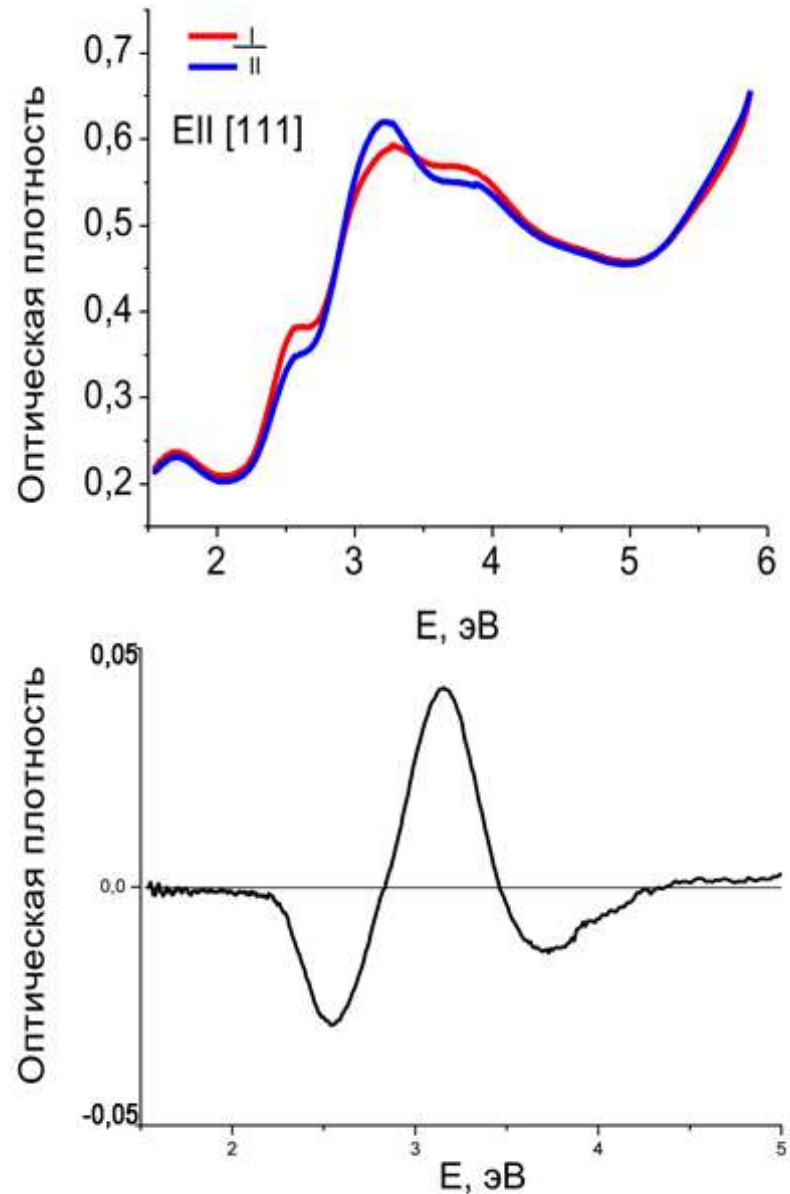


# CaF<sub>2</sub>

## Линейный дихроизм

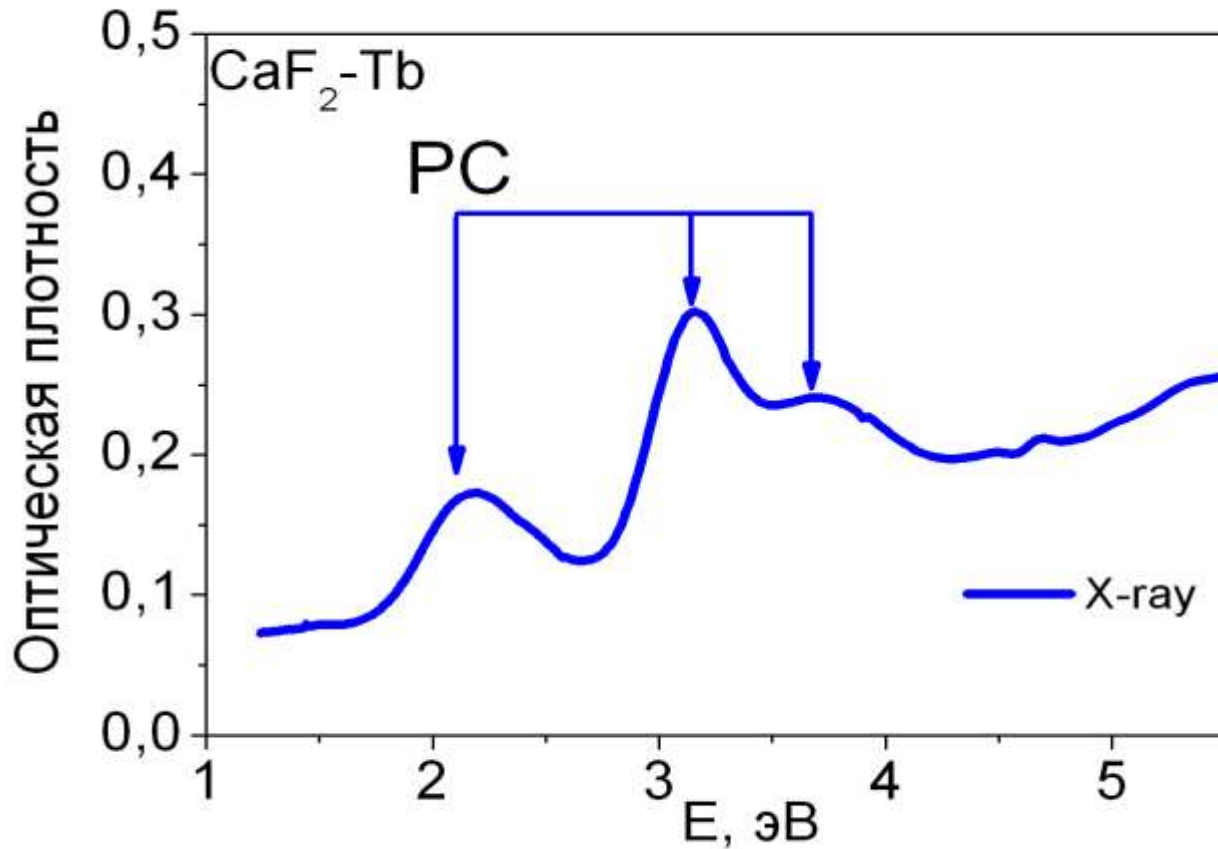


E || [001] – не наблюдается



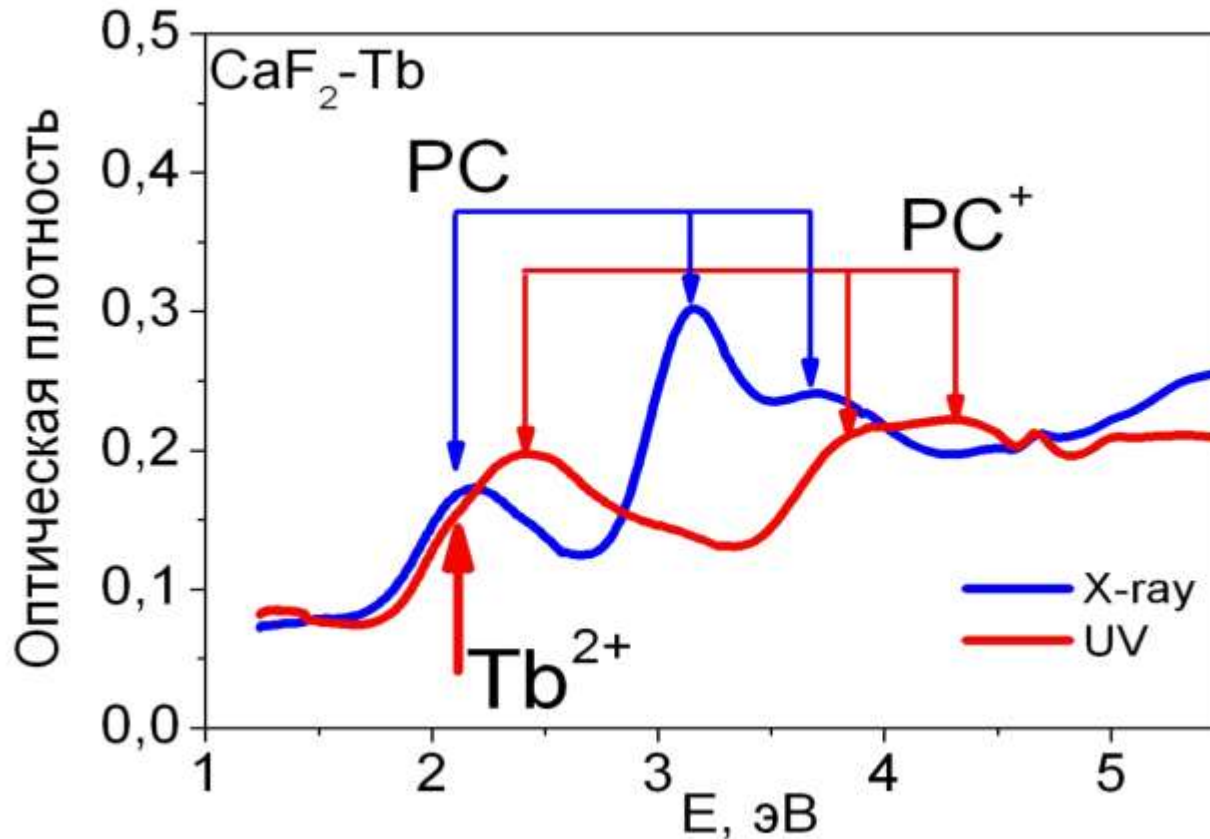
$\text{CaF}_2$

$\text{PC} \rightarrow \text{PC}^+$



# CaF<sub>2</sub>

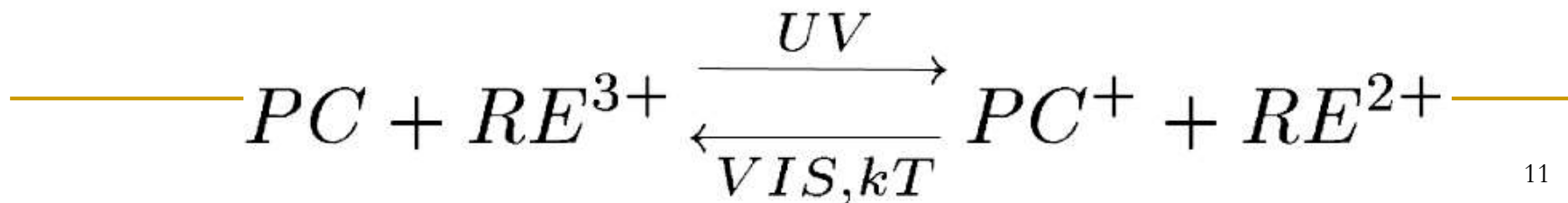
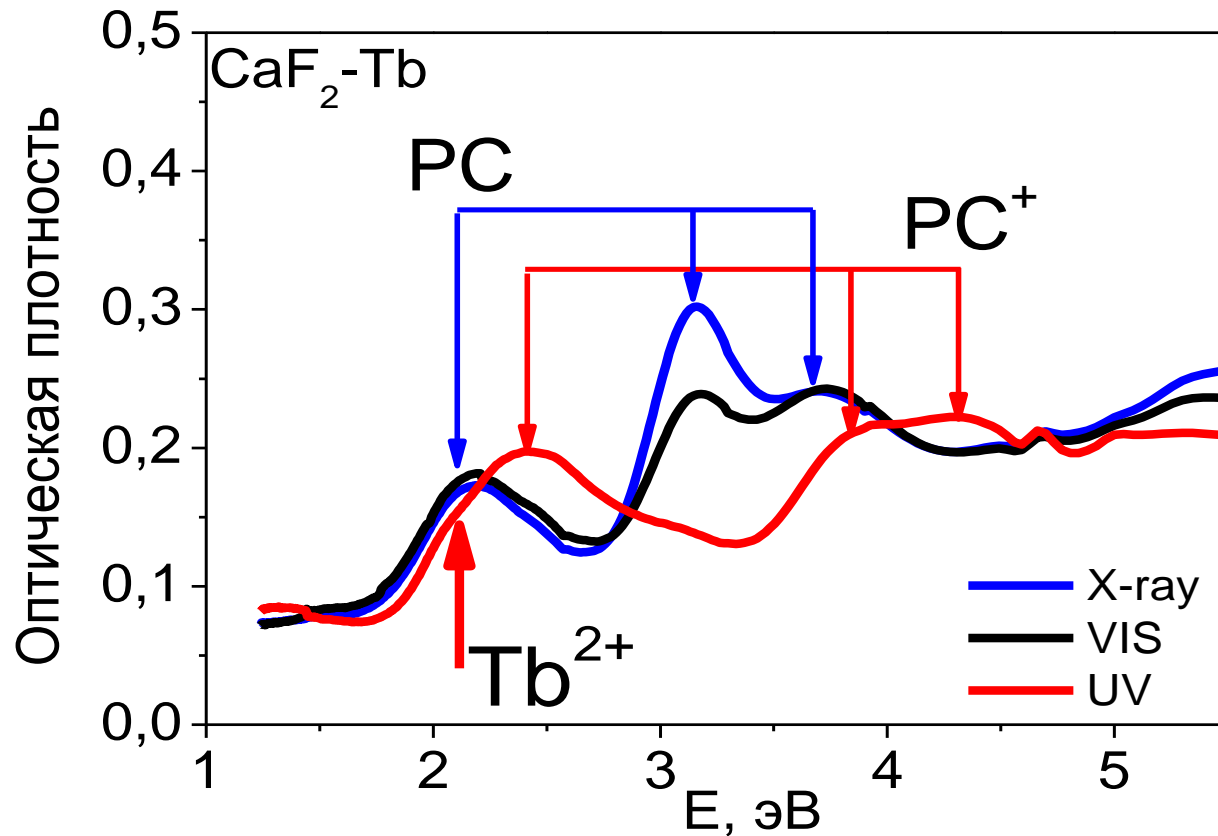
## PC → PC<sup>+</sup>





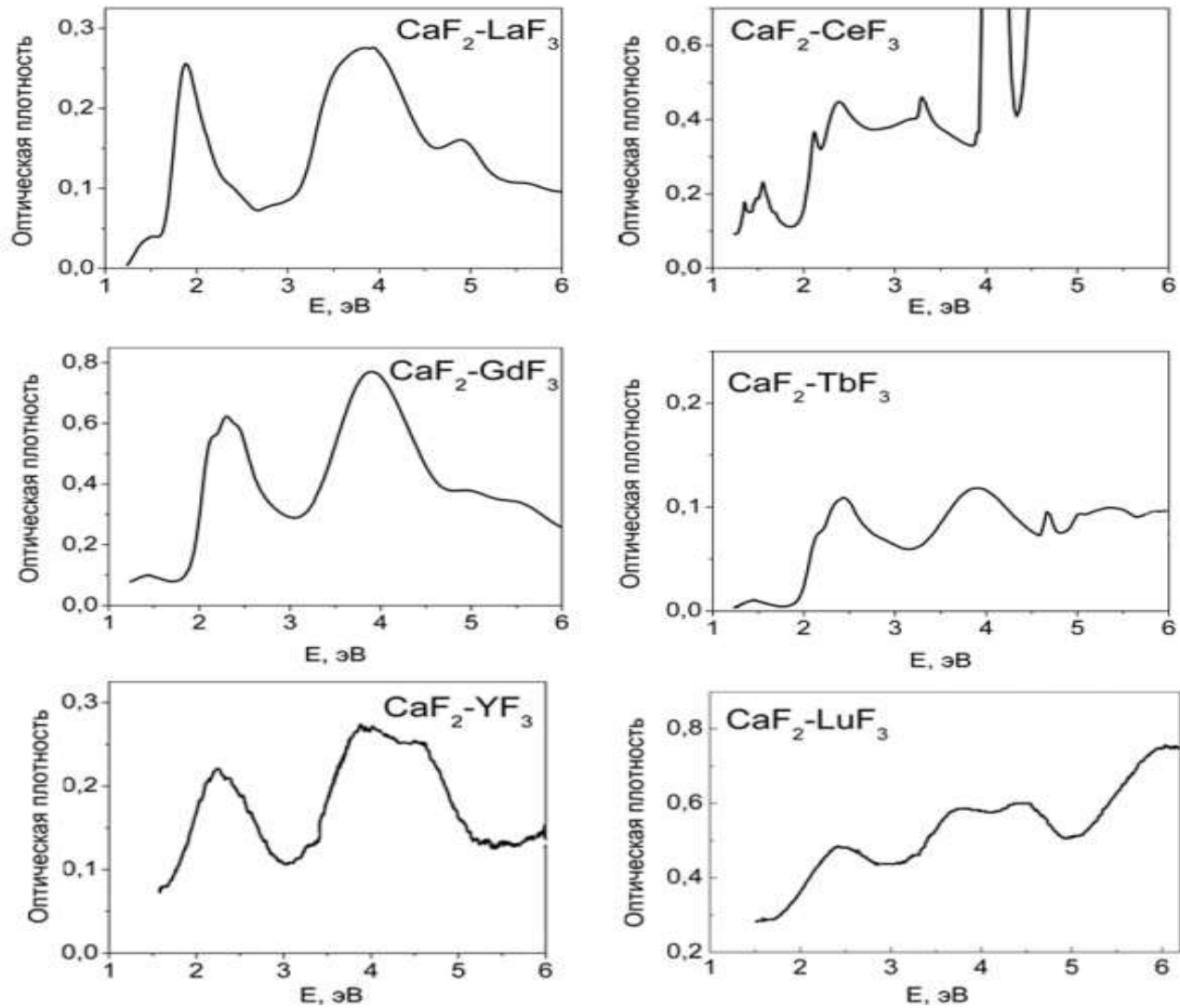
# CaF<sub>2</sub>

## PC → PC<sup>+</sup>



# CaF<sub>2</sub>

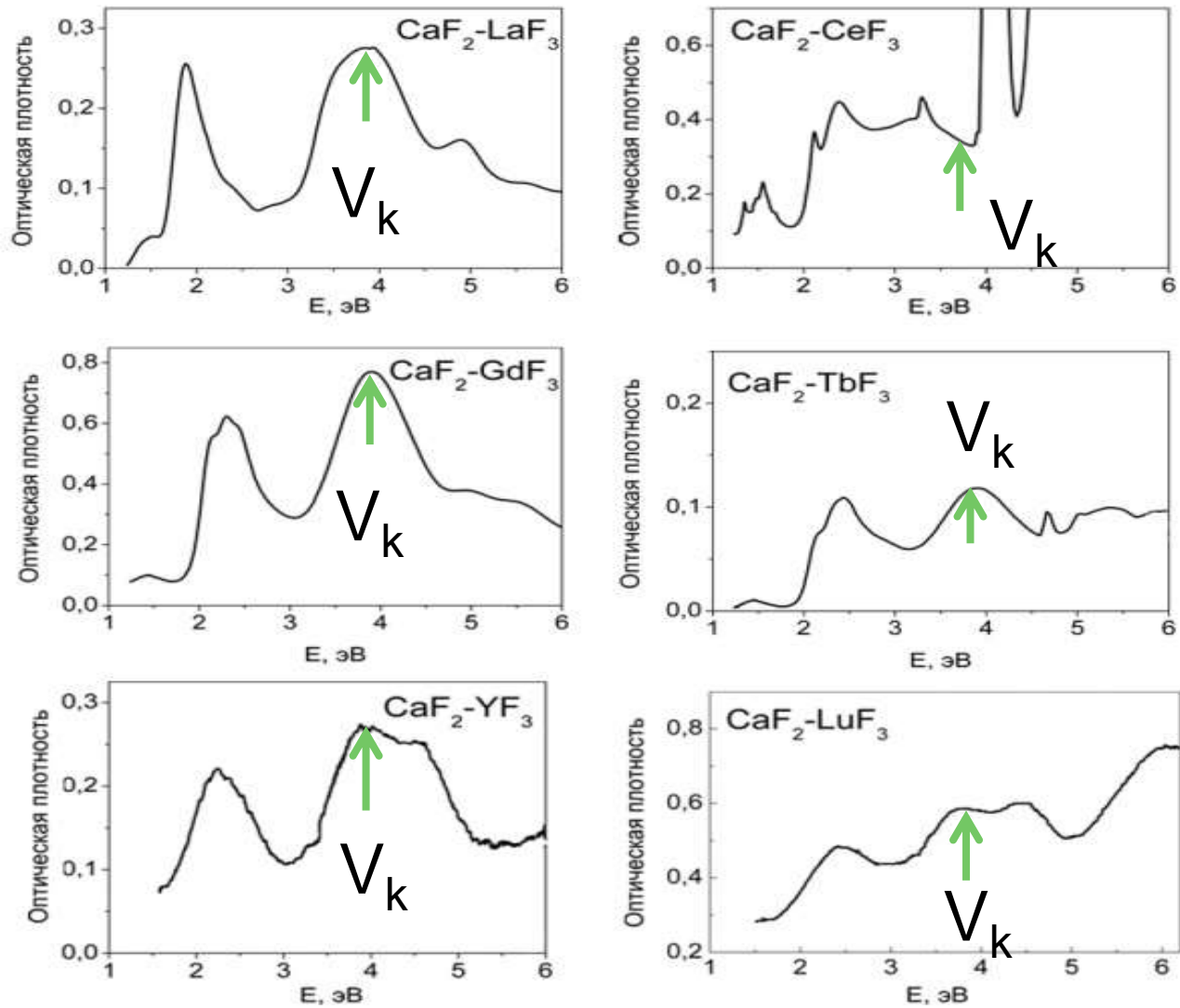
## Спектры поглощения



Радиационное окрашивание при 80К

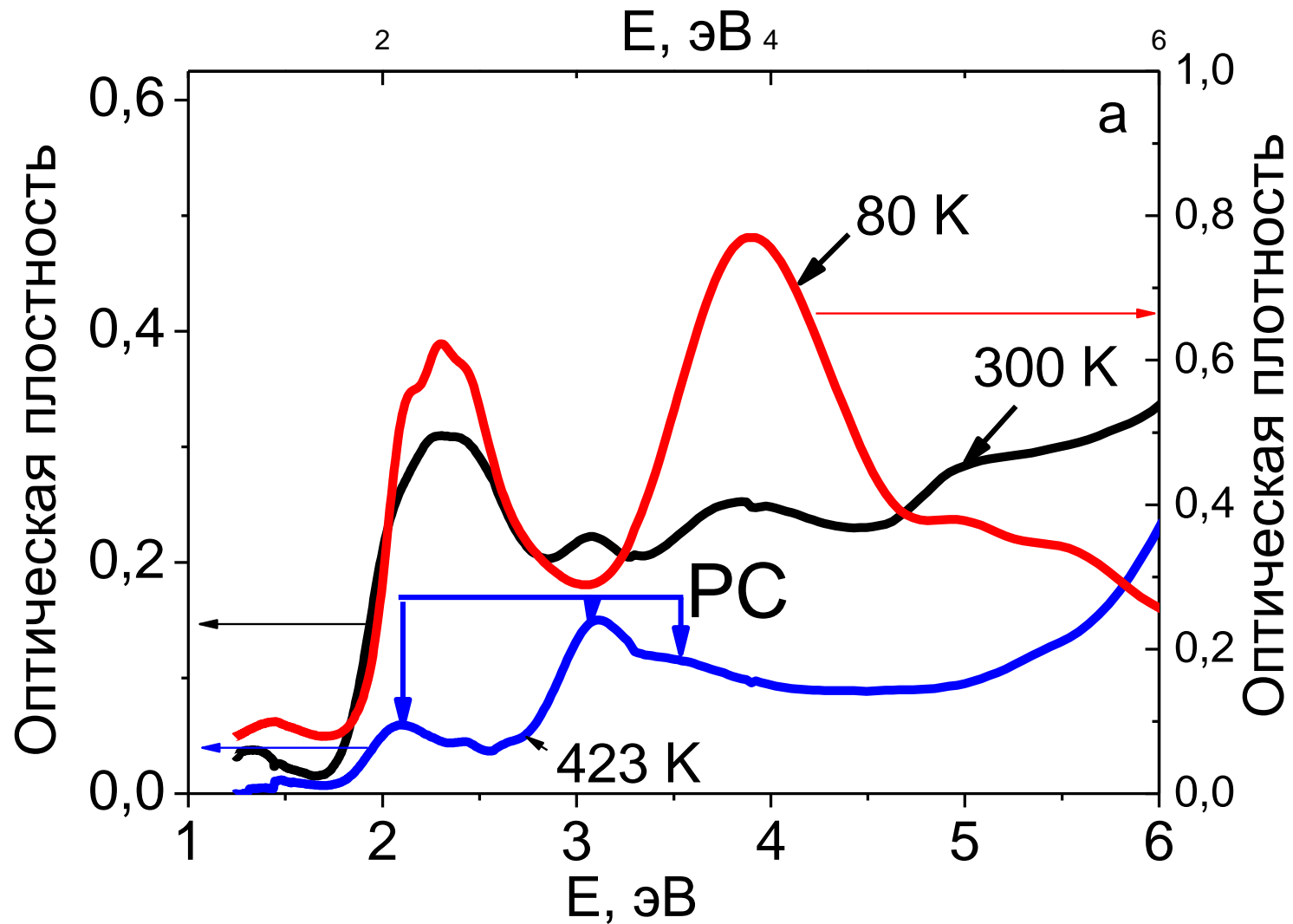
# CaF<sub>2</sub>

## Спектры поглощения

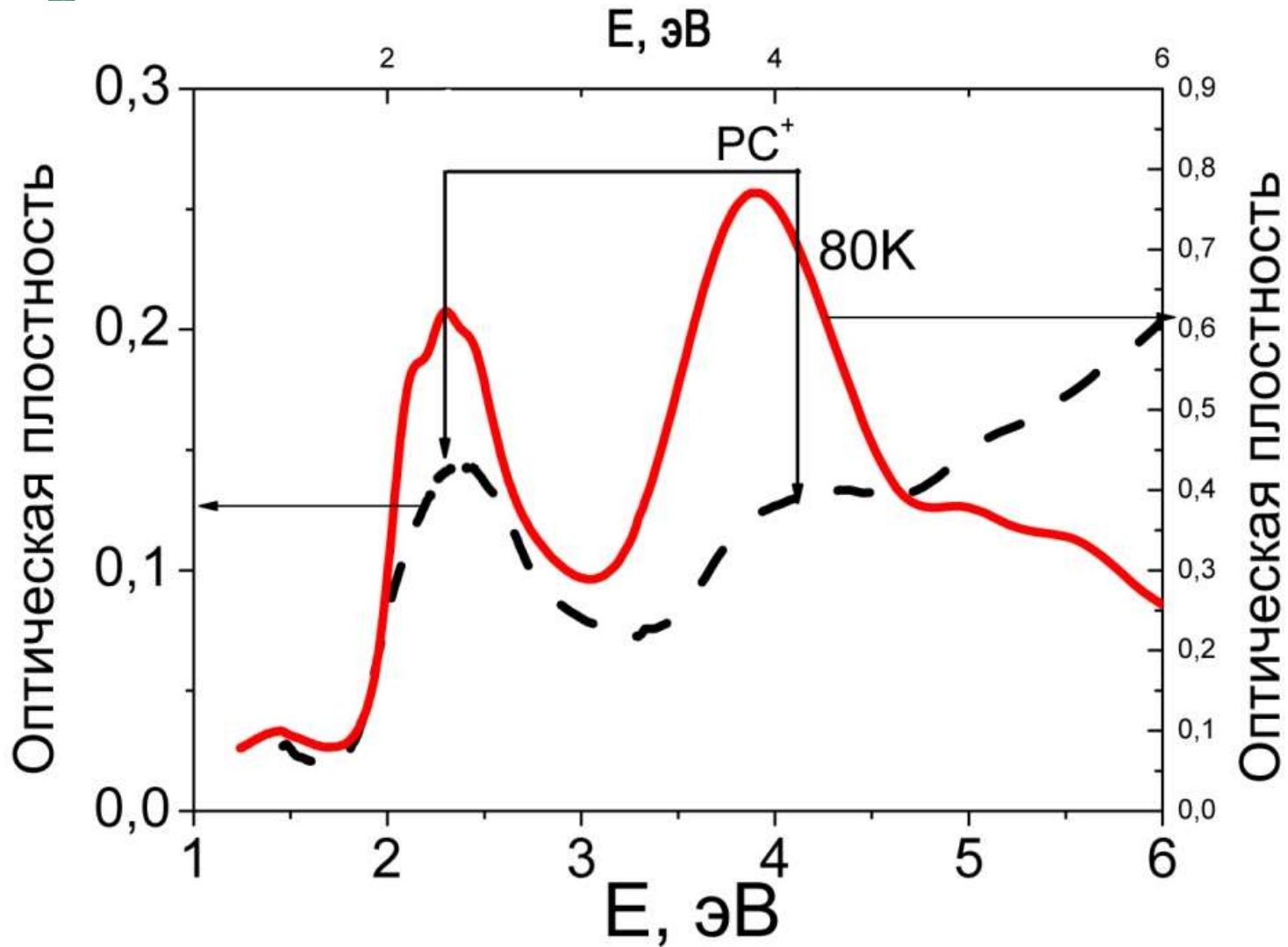


Радиационное окрашивание при 80K

# CaF<sub>2</sub>-Gd

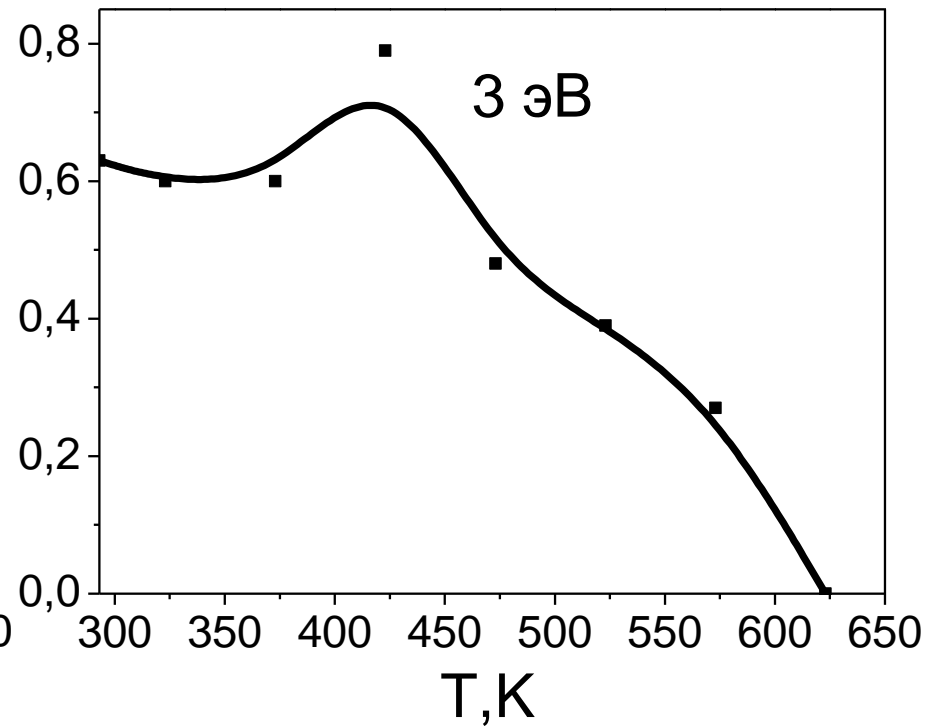
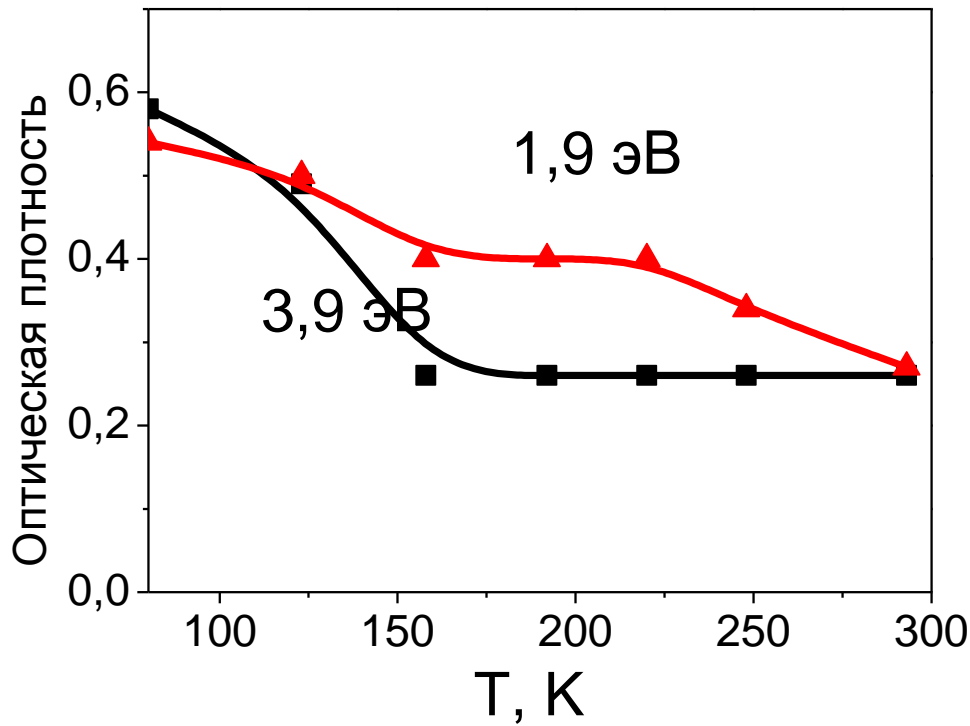


# CaF<sub>2</sub>-Gd

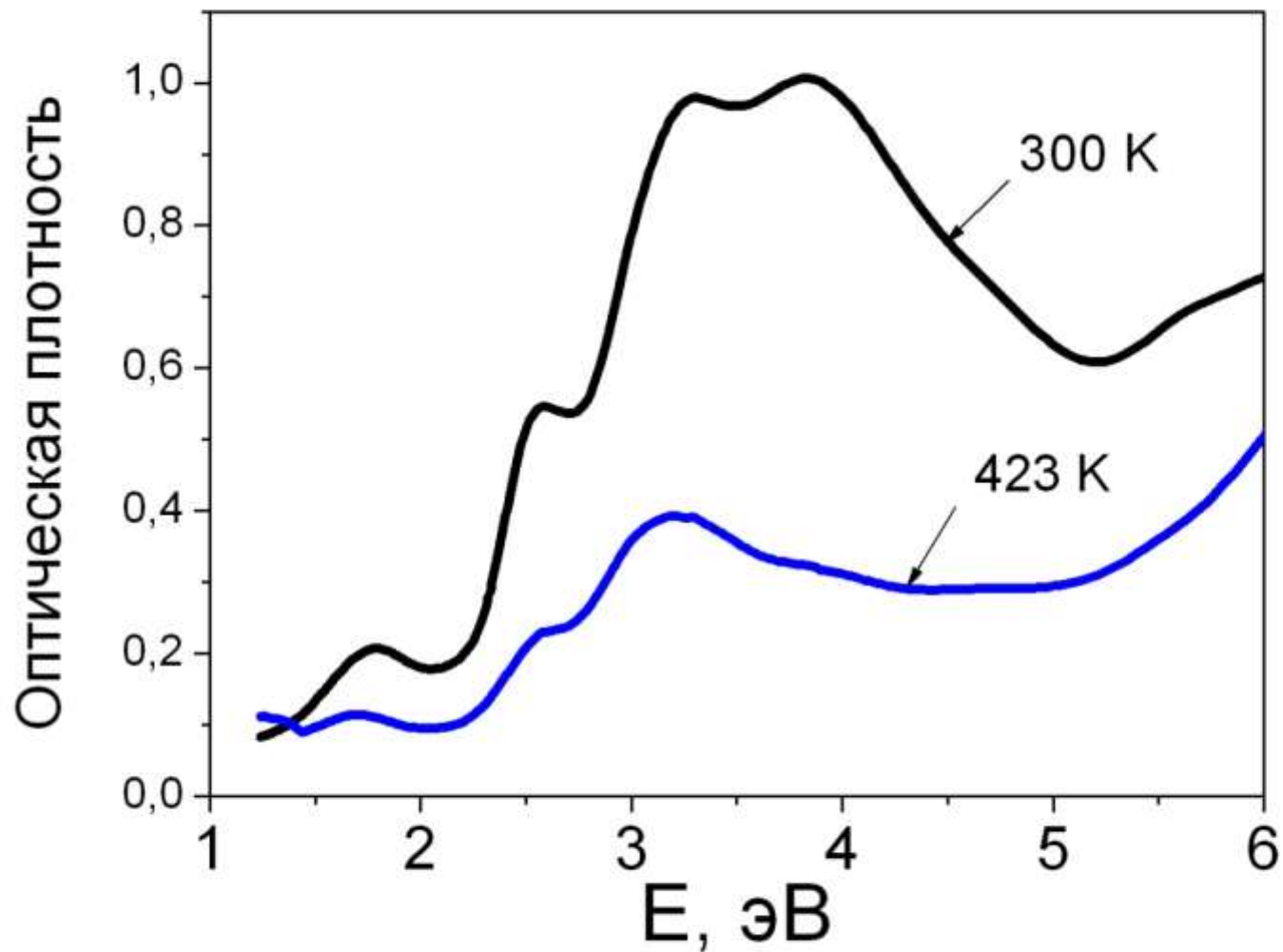


# CaF<sub>2</sub>-La

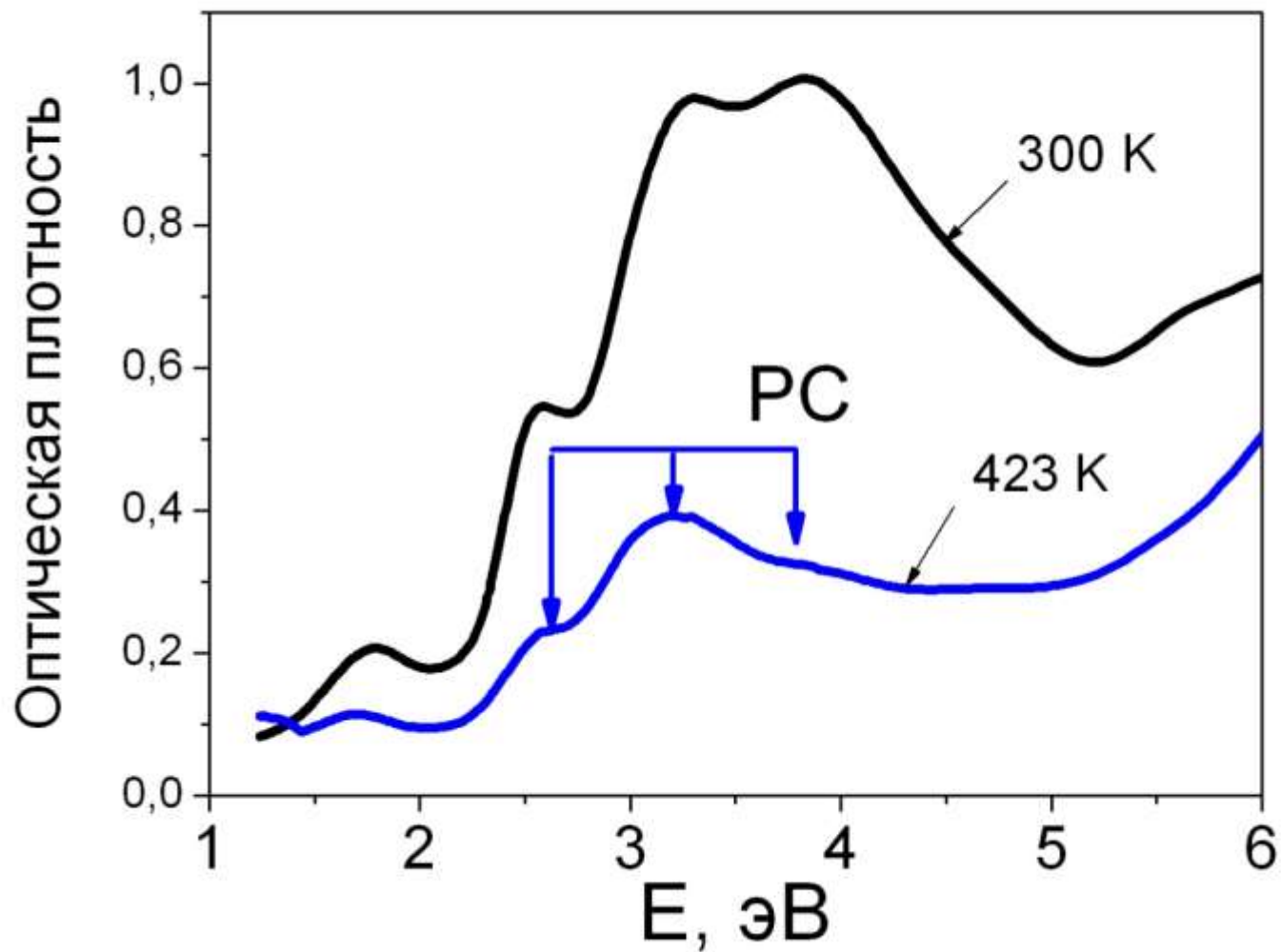
## Термическое разрушение



# CaF<sub>2</sub>-Lu

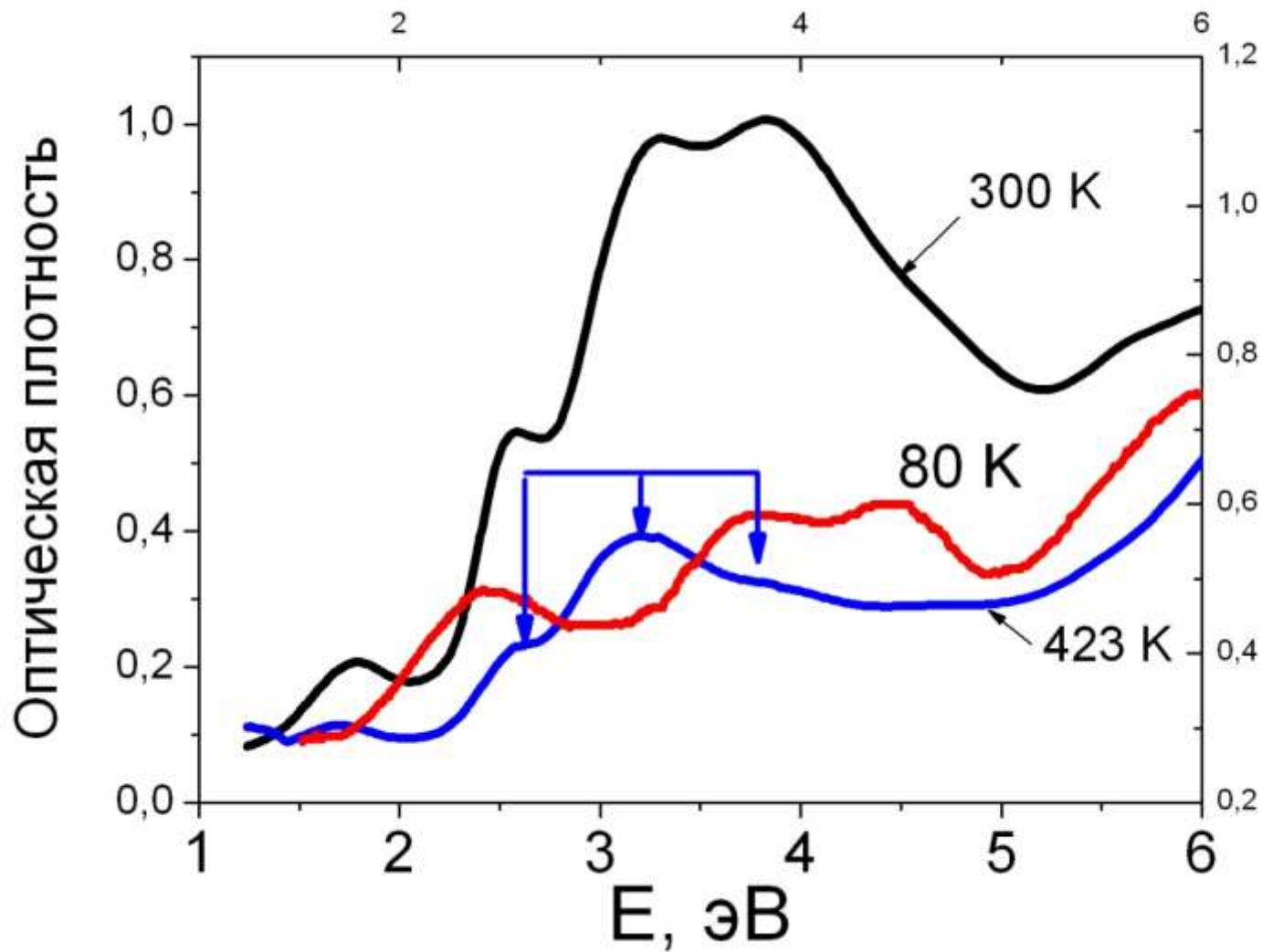


# CaF<sub>2</sub>-Lu

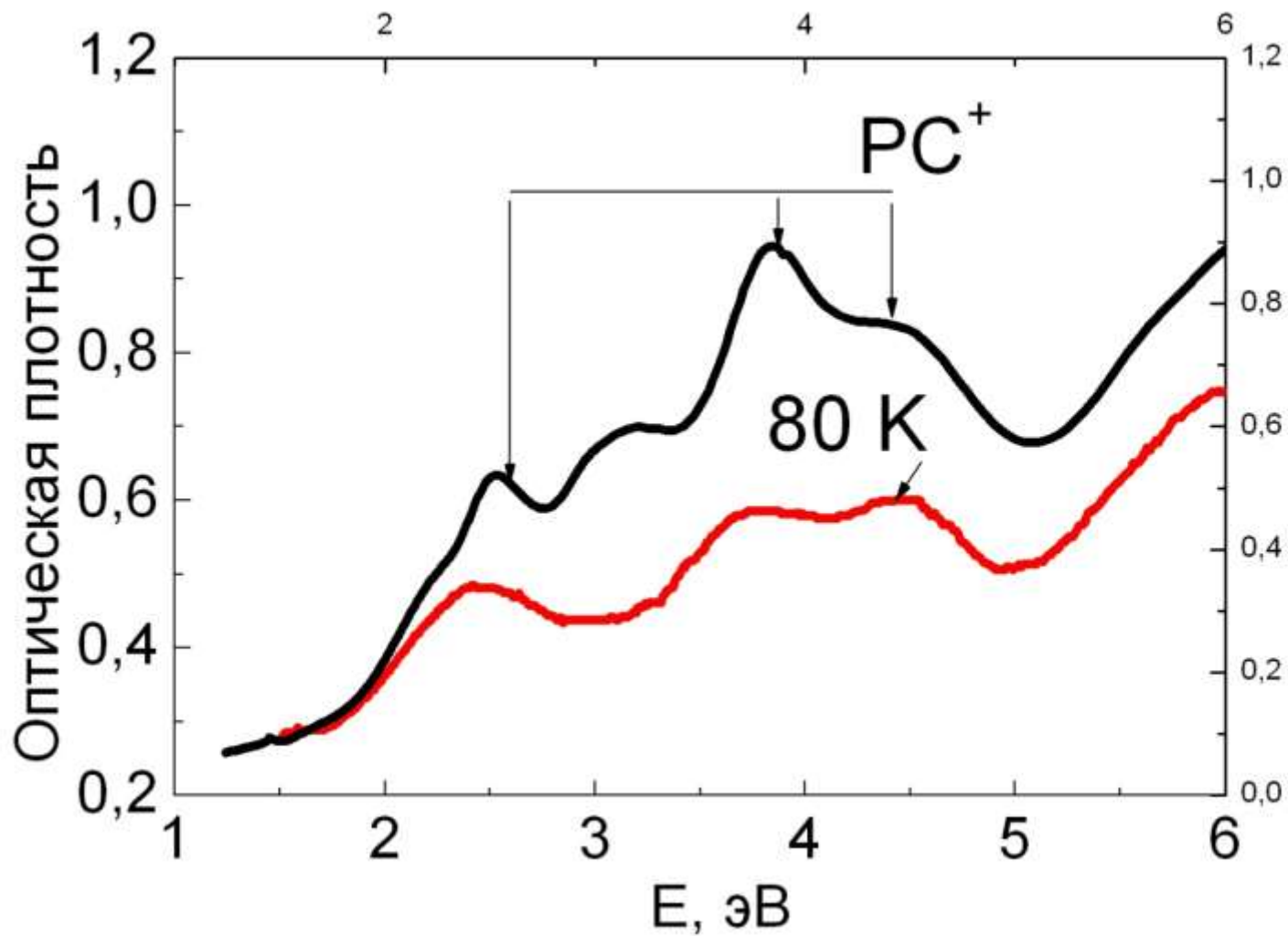




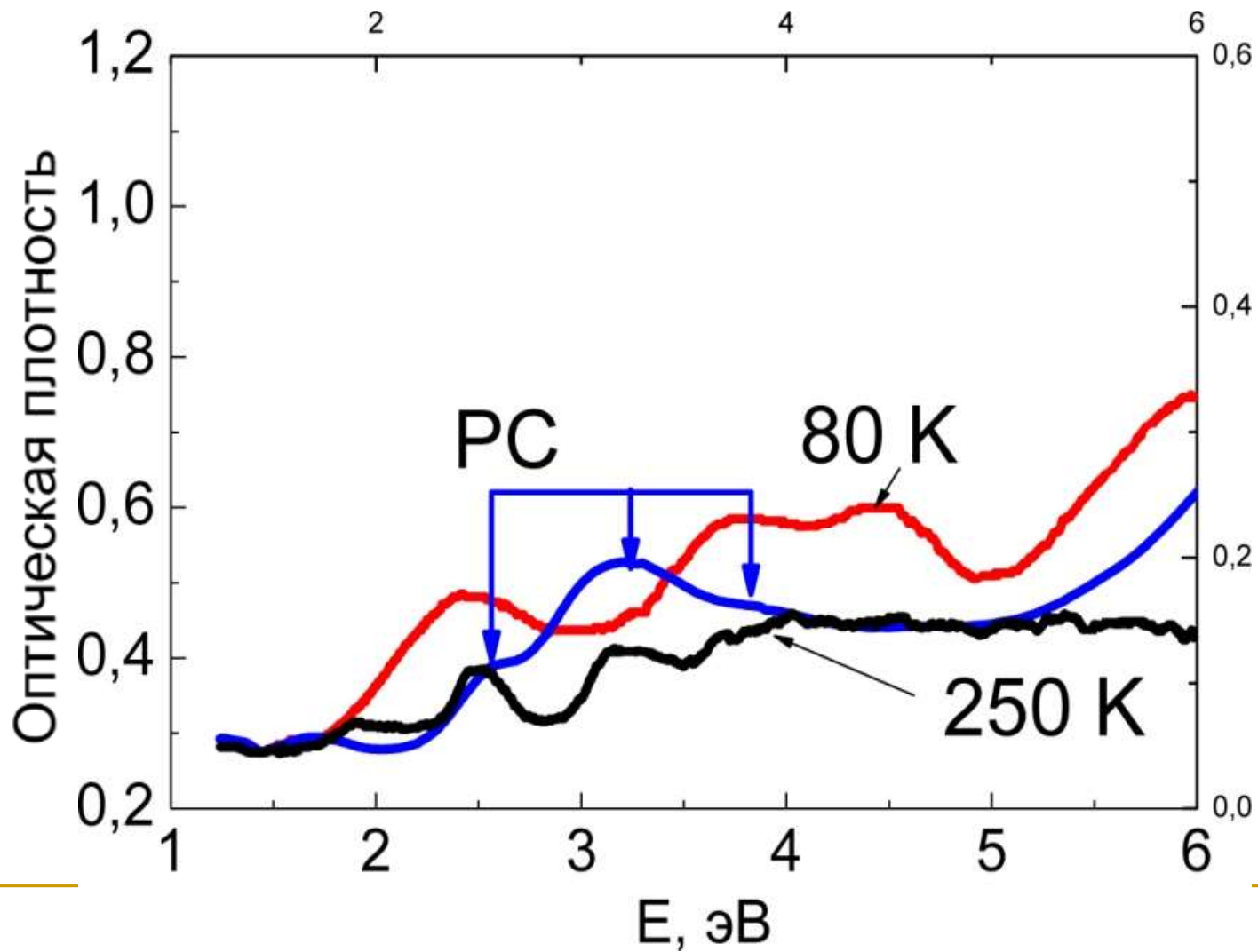
# CaF<sub>2</sub>-Lu



# CaF<sub>2</sub>-Lu



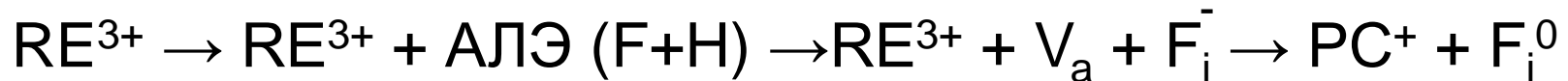
# CaF<sub>2</sub>-Lu



# CaF<sub>2</sub>

Образование PC<sup>+</sup> центров при радиационном окрашивании при 80K

## ■ PC центр (RE<sup>3+</sup> + V<sub>a</sub> + 2e<sup>-</sup>)



V<sub>a</sub> - анионная вакансия

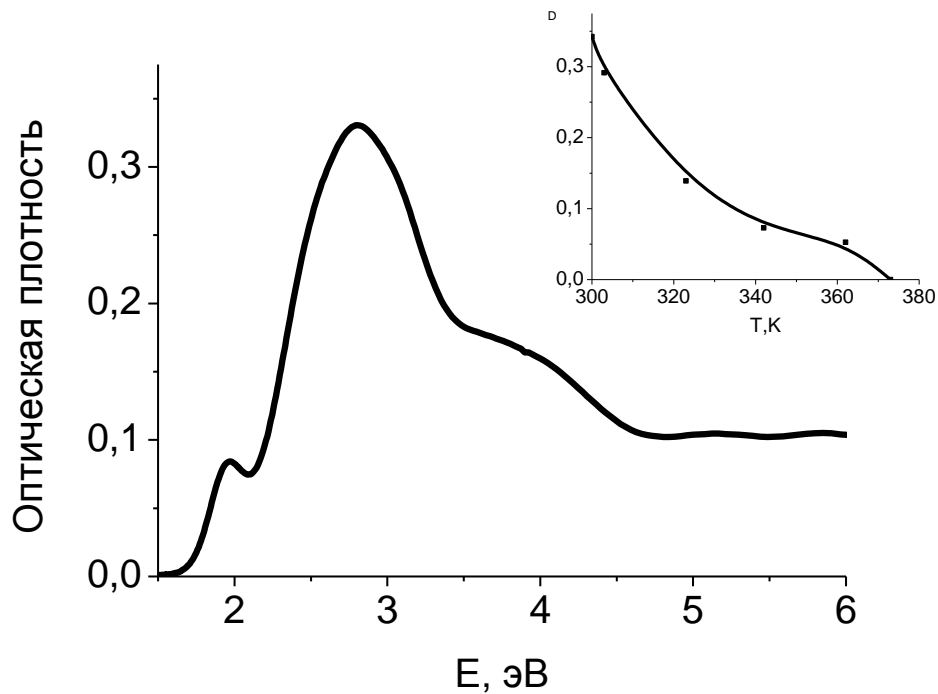
АЛЭ – автолокализованный экситон

F – F-центр, H- H-центр, F<sub>i</sub> – междуузельный ион фтора,

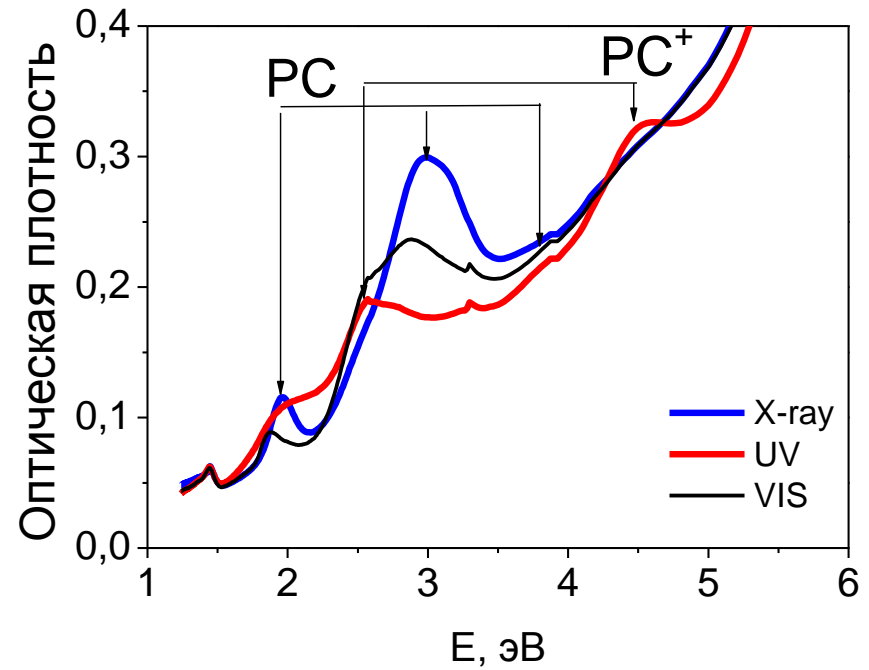
RE- ион редкоземельного элемента

# SrF<sub>2</sub>-Y

## Спектры поглощения



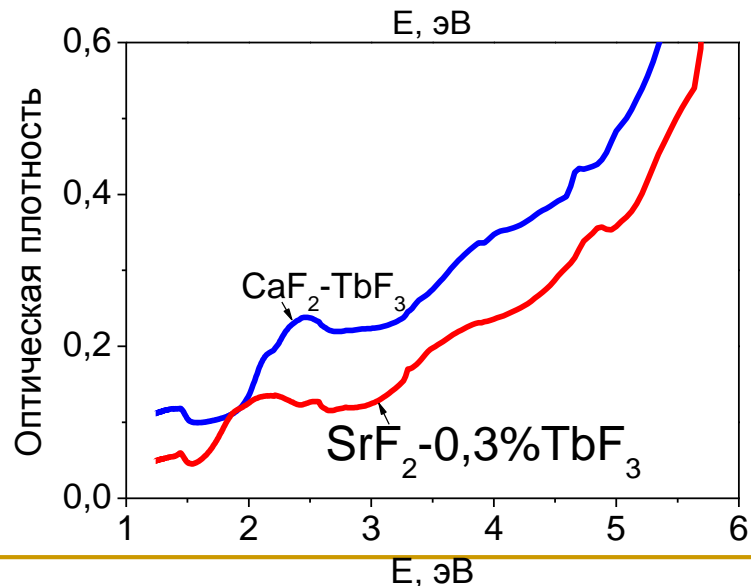
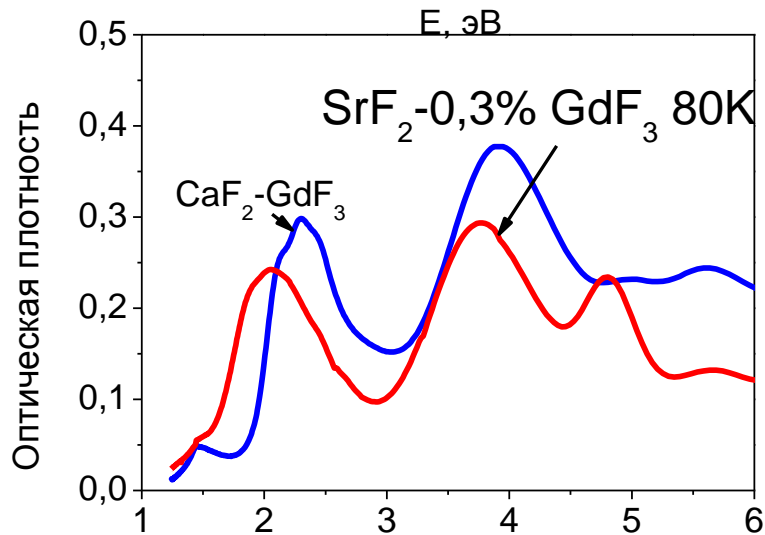
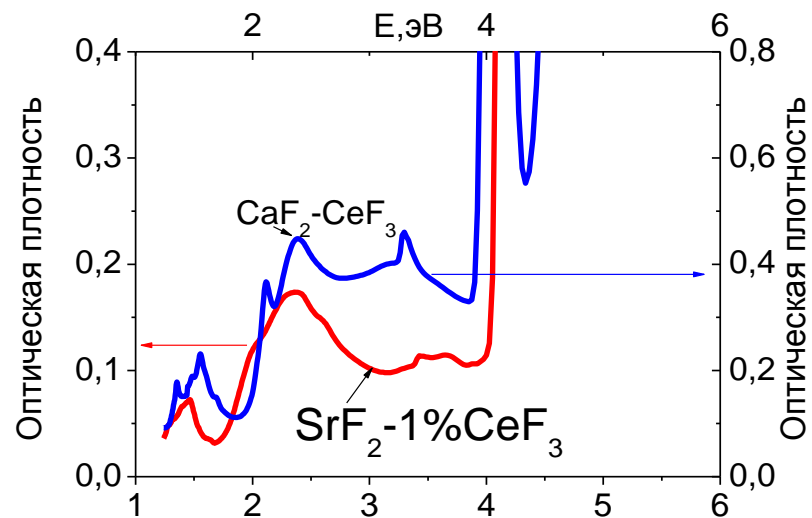
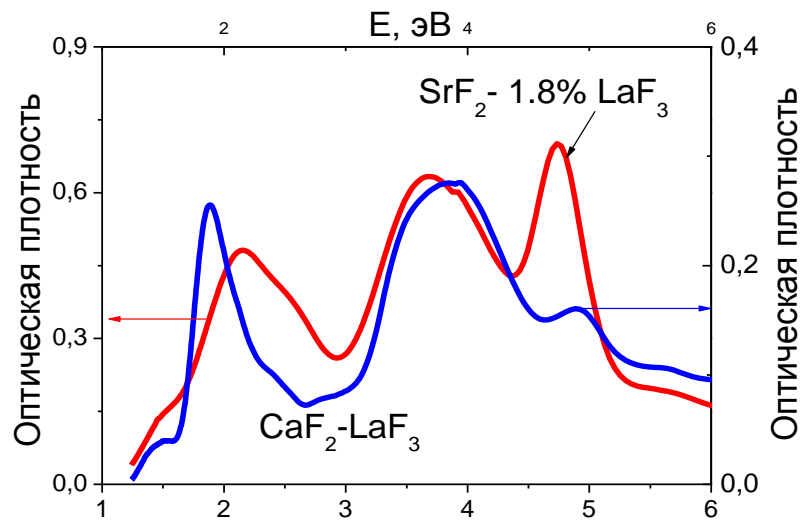
SrF<sub>2</sub>-1%YF<sub>3</sub>



Радиационное окрашивание при 300K

Преобразование PC→PC<sup>+</sup>

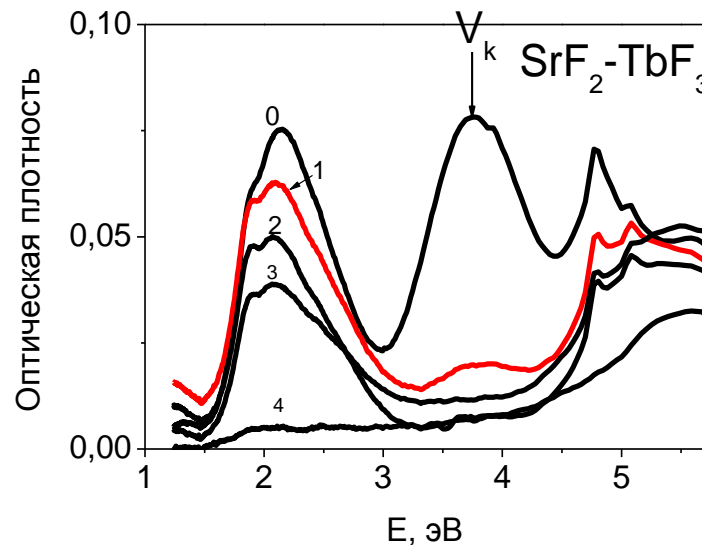
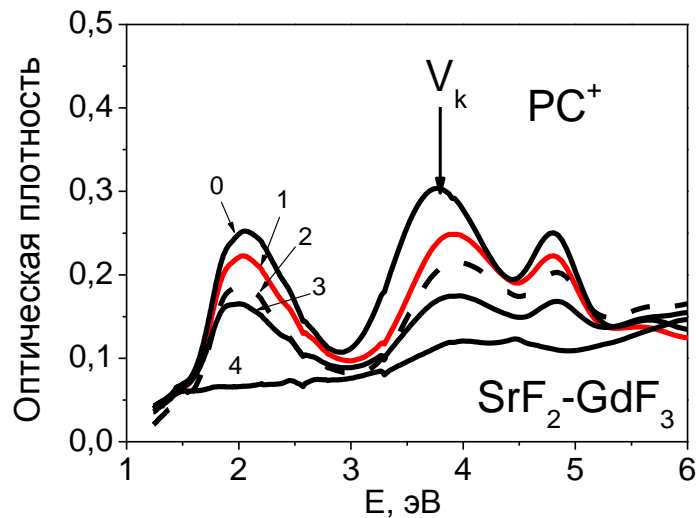
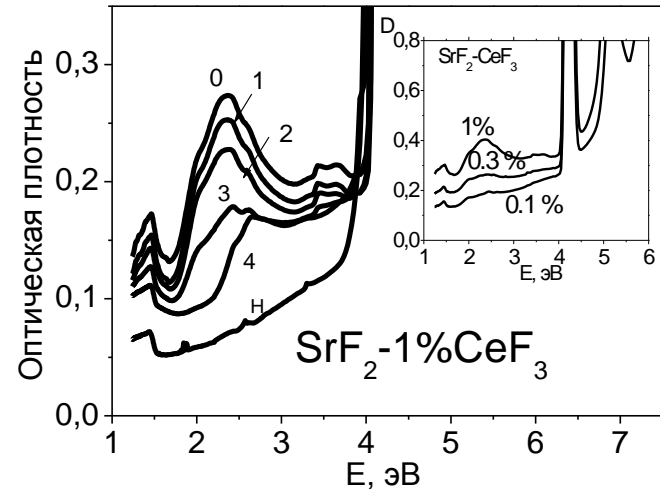
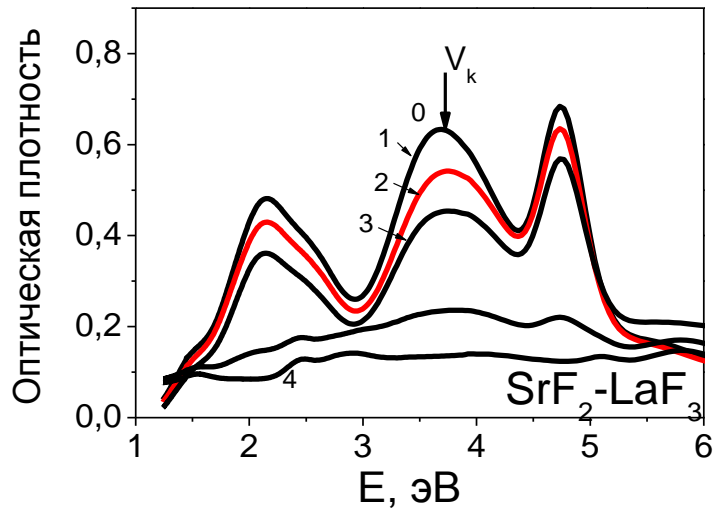
# SrF<sub>2</sub>- La, Ce, Gd, Tb



радиационное окрашивание при 80К кристаллов SrF<sub>2</sub> (красный)  
и CaF<sub>2</sub> (синий)

# SrF<sub>2</sub>

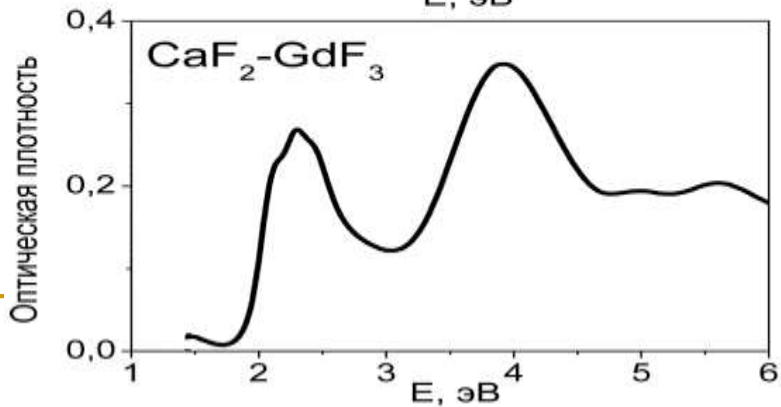
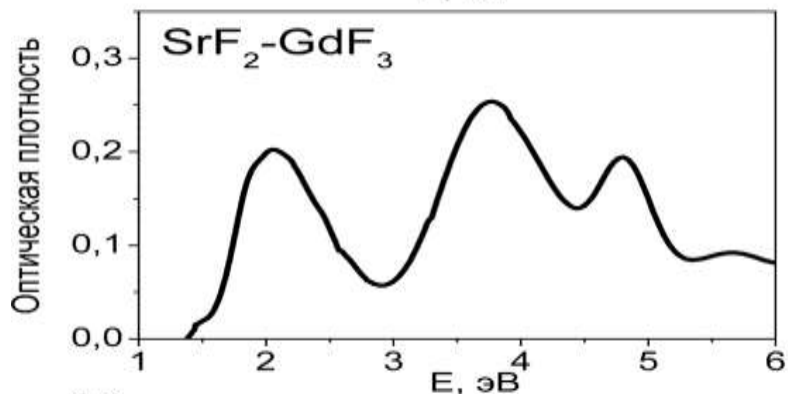
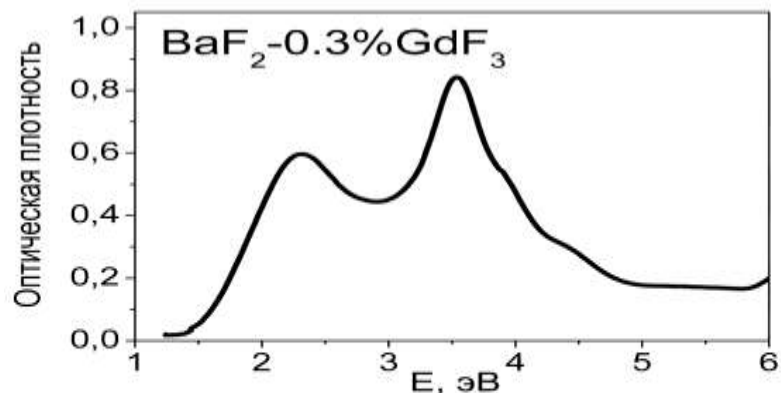
## Термическое разрушение



0-радиационное окрашивание при 80 К  
1-нагревание до 123К, 2-192К, 3-248К, 4-293К

# BaF<sub>2</sub>

## Спектры поглощения BaF<sub>2</sub>-Gd, SrF<sub>2</sub>-Gd, CaF<sub>2</sub>-Gd, радиационно-окрашенных при 80 К





# Заключение

Примесь	Формирование PC и PC <sup>+</sup> центров в радиационно-окрашенных кристаллах CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub>		
	CaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>
<b>Y</b>	PC <sup>+</sup> 80К PC 300К	PC 300К	<b>не наблюдаются</b>
<b>La</b>	PC <sup>+</sup> 80К PC 300К	PC <sup>+</sup> 80К	
<b>Ce</b>	PC <sup>+</sup> 80К PC 300К	PC <sup>+</sup> 80К	
<b>Gd</b>	PC <sup>+</sup> 80К PC 300К	PC <sup>+</sup> 80К	
<b>Tb</b>	PC <sup>+</sup> 80К PC 300К	PC <sup>+</sup> 80К	
<b>Lu</b>	PC <sup>+</sup> 80К PC 300К	PC <sup>+</sup> 80К PC 300К	

# ВЫВОДЫ

1. В кристаллах щелочноземельных фторидов, содержащих трехвалентные ионы редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu), под воздействием ионизирующего излучения при 80 К, происходит образование ионизированных фотохромных (PC<sup>+</sup>) центров, состоящих из электрона, захваченного комплексом из трехвалентного примесного иона и близлежащей анионной вакансии.
2. Ионизированные фотохромные (PC<sup>+</sup>) центры преобразуются в фотохромные (PC) центры при температурах 350-450 К в кристаллах CaF<sub>2</sub>, активированных La, Ce, Gd, Tb, и при температурах 250-350 К в кристаллах, активированных Y и Lu.
3. Эффективность создания фотохромных (PC и PC<sup>+</sup>) центров в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu, значительно снижается в ряду CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>.

---

***Спасибо за внимание!***

# Измерение абсолютного светового выхода в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами $\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Pr}^{3+}$ .

Р. Ю. Шендрик, Е. А. Раджабов, А. И. Непомнящих



ИГХ СО РАН

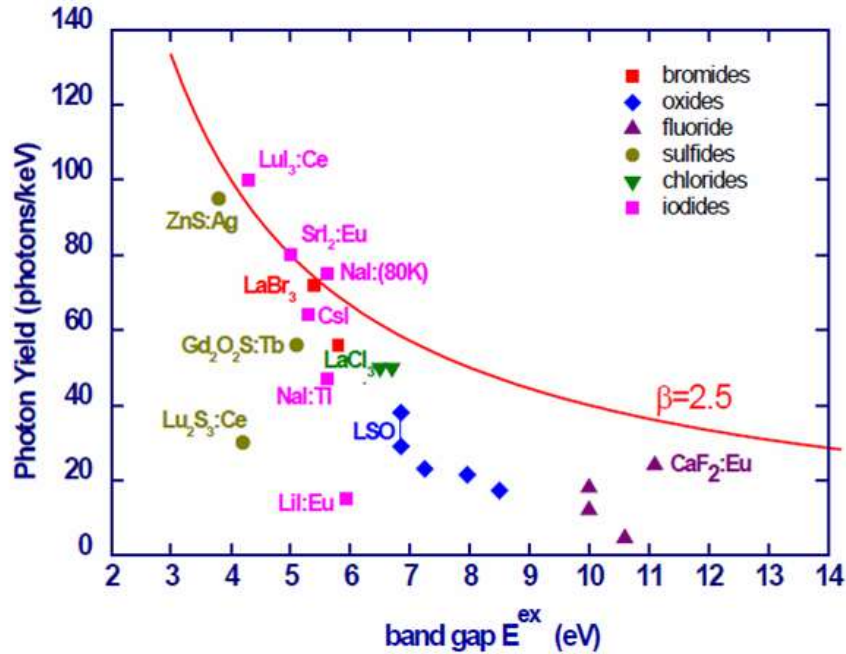
E-mail: [shendrik@ieee.org](mailto:shendrik@ieee.org)

п. Харанцы, 2013

# Содержание

- Введение
- Методика исследований
- Результаты измерения светового выхода
- Заключение

# 1. Введение



[P. Dorenbos, SCINT 2009]

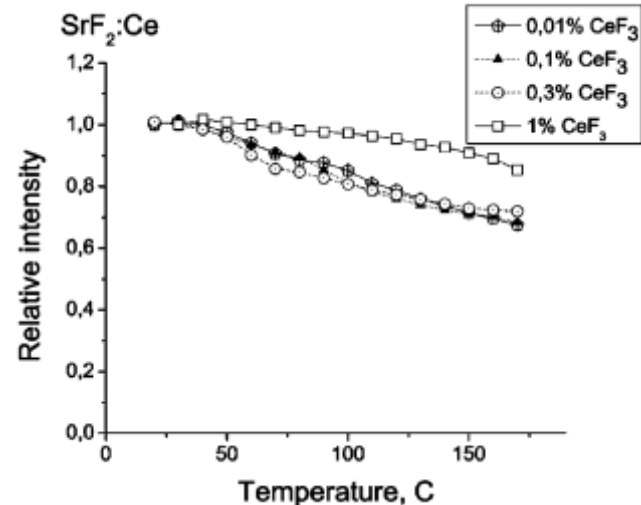
Световой выход ШЗФ:

- 1)  $\text{CaF}_2\text{-Eu}$  – 18000-24000 ph/MeV [1]
- 2)  $\text{BaF}_2$  – 10000 ph/MeV [1]
- 3)  $\text{SrF}_2$  – 14000 ph/MeV [3] (низкая чистота кристаллов)

$\text{SrF}_2$  ранее почти не исследовался, но по характеристикам он перспективен для гамма-каротажных исследований

**Преимущества:** 1) Негигроскопичные  
2) Высокая темп. стабильность светового выхода

**Недостатки:** 1) Низкий световой выход (на данный момент)



п. Харанцы, 2013

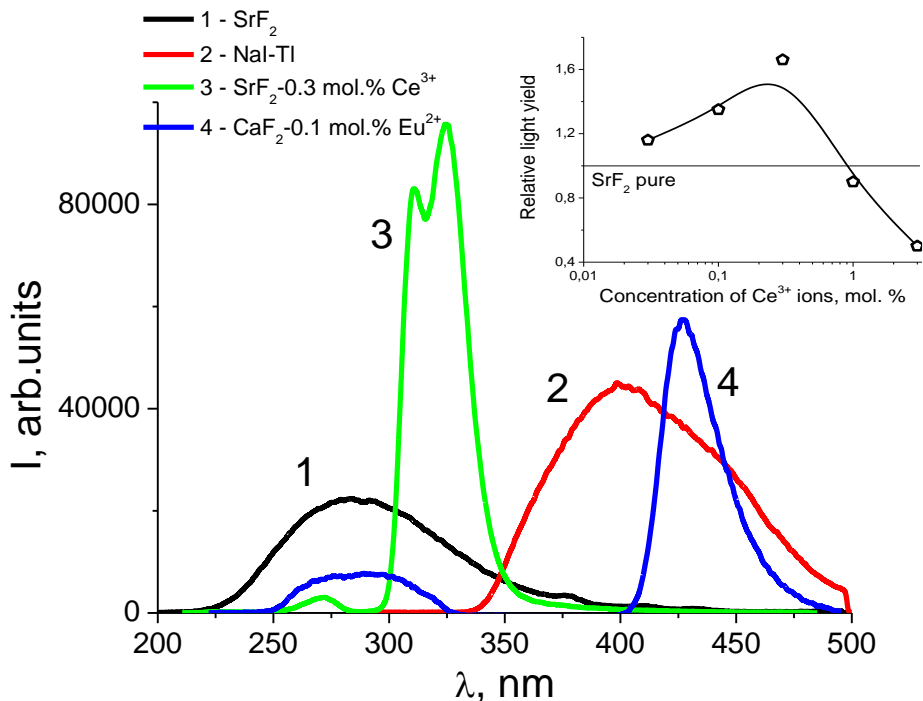
# 1. Сцинтилляционные свойства ЩЗФ

	SrF2	SrF2 -Ce	CaF2-Eu	BaF2	NaI-Tl
<b>Световой выход (ph/MeV)</b>	14000 <sup>2)</sup>	?	22000	10000	45000
<b>Люминесценция (nm)</b>	285	310; 325	435	220; 300	415
<b>Время затухания (ns)</b>	2000	120	960	0.8, 600	230
<b>Плотность (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4.24	4.24	3.18	4.9	3.67
<b>Zeff</b>	35	35	17	53	50
<b>Температура плавления, °C</b>	1450	1450	1691	1370	651
<b>Гигроскопичность</b>	no	no	no	no	yes

- 1) <http://scintillator.lbl.gov>
- 2) Shotanus, van Ejjk, IEEE TNS 1987;
- 3) Derenzo, Moses, IEEE TNS 1990

# 1. Спектры рентгенолюминесценции

На рисунке показаны спектры люминесценции беспримесного  $\text{SrF}_2$  (кривая 1),  $\text{NaI-Tl}$  (кривая 2),  $\text{SrF}_2-0.3 \text{ mol.\% Ce}^{3+}$  (кривая 3), and  $\text{CaF}_2-0.1 \text{ mol.\% Eu}^{2+}$  (кривая 4).



Световой выход оценивался по сравнению интегральной интенсивности люминесценции со свечением кристалла  $\text{NaI-Tl}$  (без корректировки на спектральную чувствительность ФЭУ)

$$\text{LY}(\text{SrF}_2) = 0.48 * \text{LY}(\text{NaI-Tl})$$

$$\text{LY}(\text{SrF}_2-0.3 \text{ mol.\% Ce}) = 0.71 * \text{LY}(\text{NaI-Tl})$$

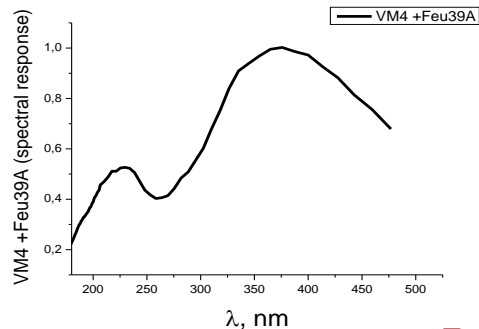
$$\text{LY}(\text{CaF}_2-\text{Eu}) = 0.5 * \text{LY}(\text{NaI-Tl})$$

Корректированный световой выход

$\text{SrF}_2$  составляет 36000 ph/MeV.

Световой выход -  $\text{SrF}_2-0,3 \text{ mol. \% CeF}_3$

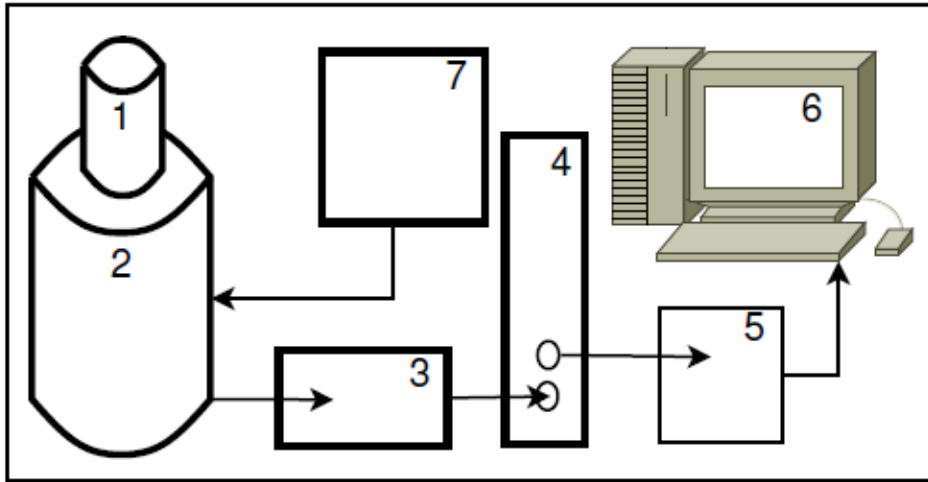
-- 45000-50000 ph/MeV!



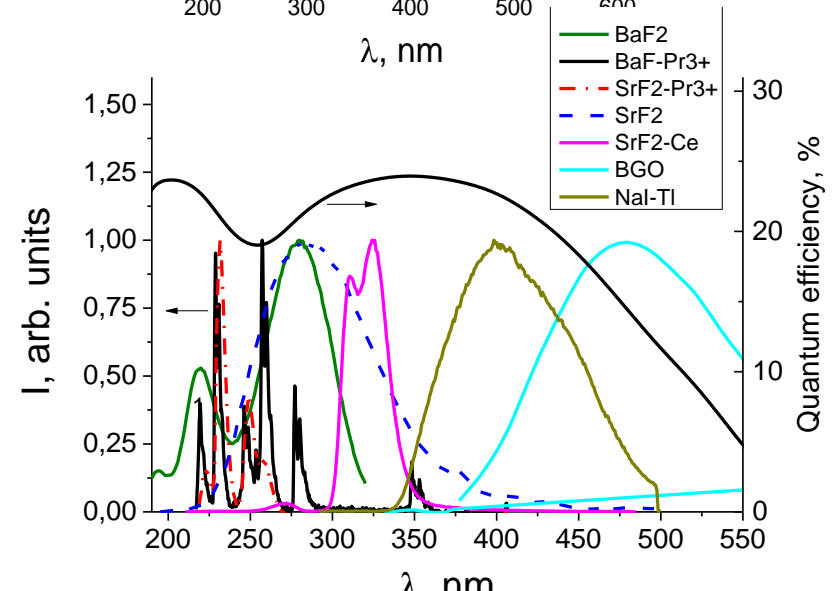
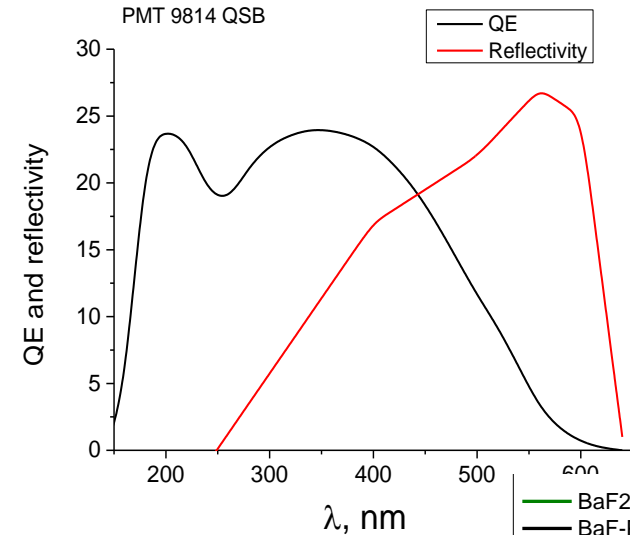


# 2. Методика измерений

Измерение абсолютного светового выхода методом сравнения с одноэлектронным пиком



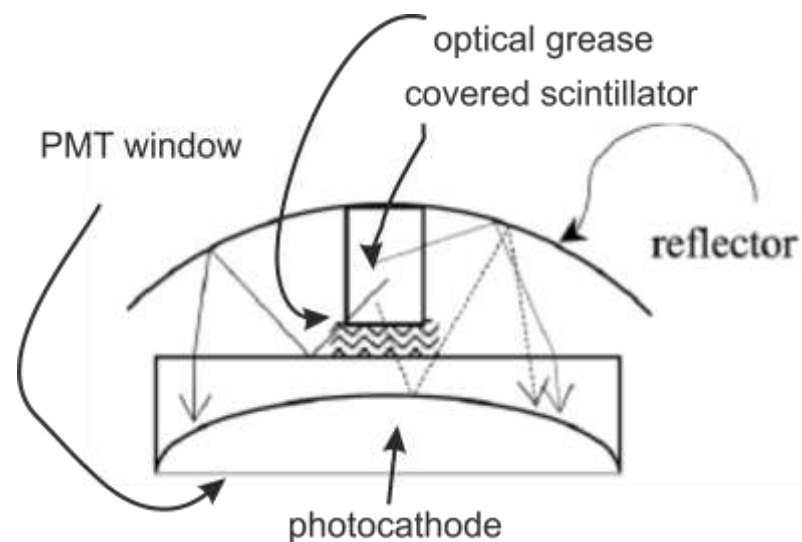
- 1 – Сцинтиллятор
- 2 – ФЭУ Enterprises 9814QSB
- 3 – Интегрирующий предусилитель
- 4 – Усилитель Ortec 570 (shaping time 10 мкс)
- 5 – Плата АЦП Аспект 8К-2Б
- 6 – ПК.



## 2. Методика измерений. Исследуемые образцы

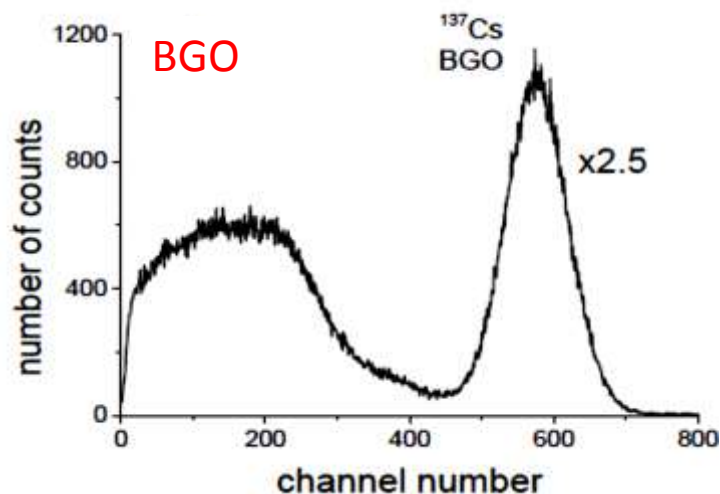
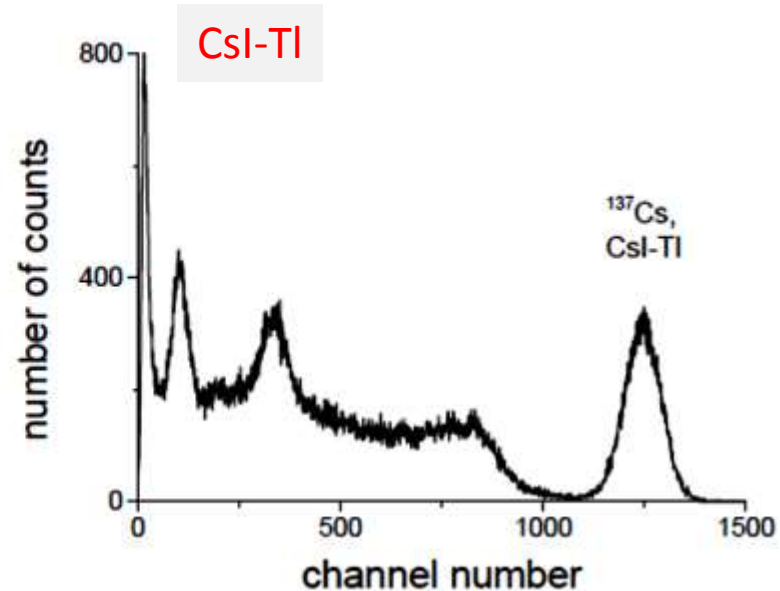
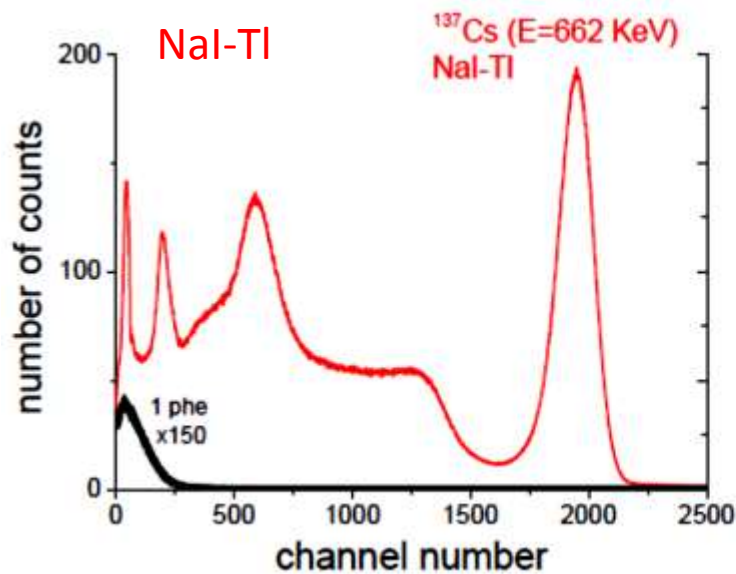
Образец	Характер.	Произв.
Nal-Tl	Цилиндр. $\varnothing=40$ мм.	«Кристалл», г. Усолье- Сибирское
CsI-Tl	Кубич., $a=10$ мм.	«Кристалл»
BGO ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ )	Цилиндр. $\varnothing=25$ мм.	ИНХ СО РАН, г. Новосибирск
$\text{BaF}_2$	Кубич., $a=25$ мм.	ИГХ СО РАН
$\text{BaF}_2\text{-Pr}$	Цилиндр., $h=2$ мм, . $\varnothing=10$ мм Цилиндр., $\varnothing=25$ мм	
$\text{SrF}_2$	Кубич., $a=10$ мм Цилиндр., $\varnothing=10$ мм	
$\text{SrF}_2\text{-Pr}$	Цилиндр., $h=2$ мм, . $\varnothing=10$ мм	
$\text{SrF}_2\text{-Ce}$	Цилиндр., $\varnothing=10$ мм	

Возможные направления распространения света между образцом и сцинтиллятором

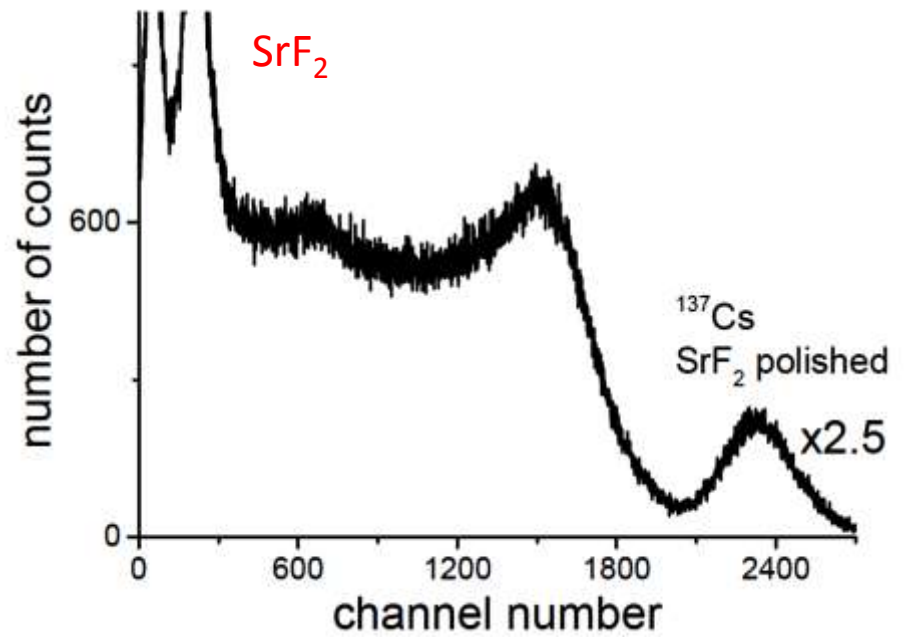
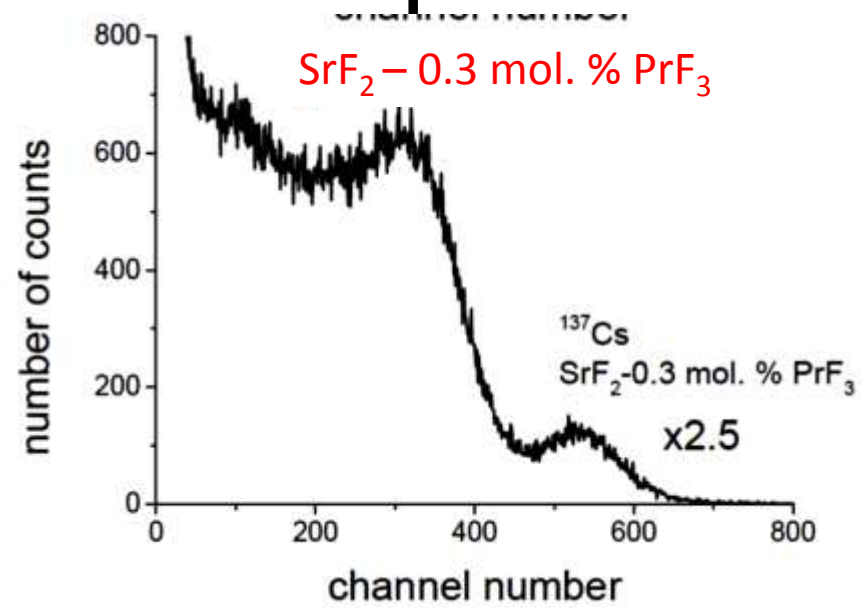
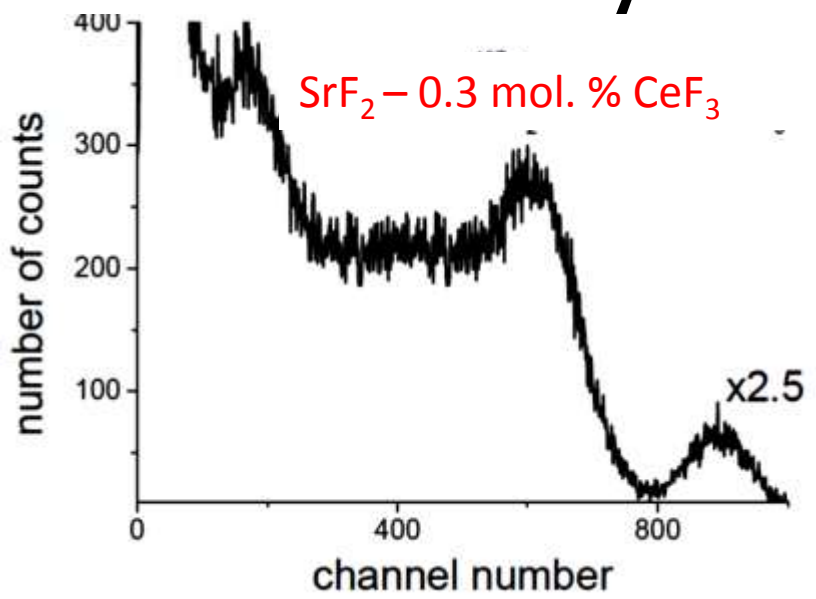


# 3. Результаты измерений.

## Амплитудные спектры

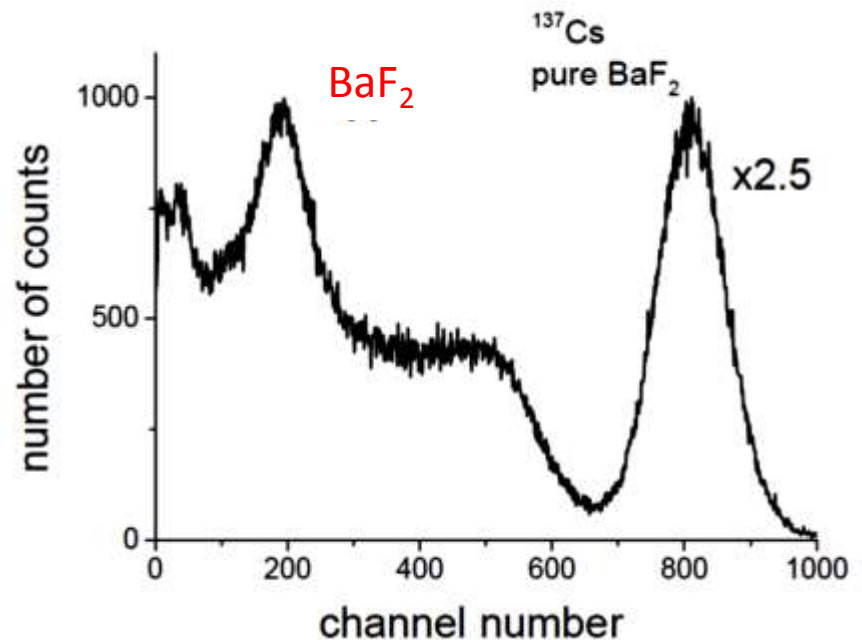
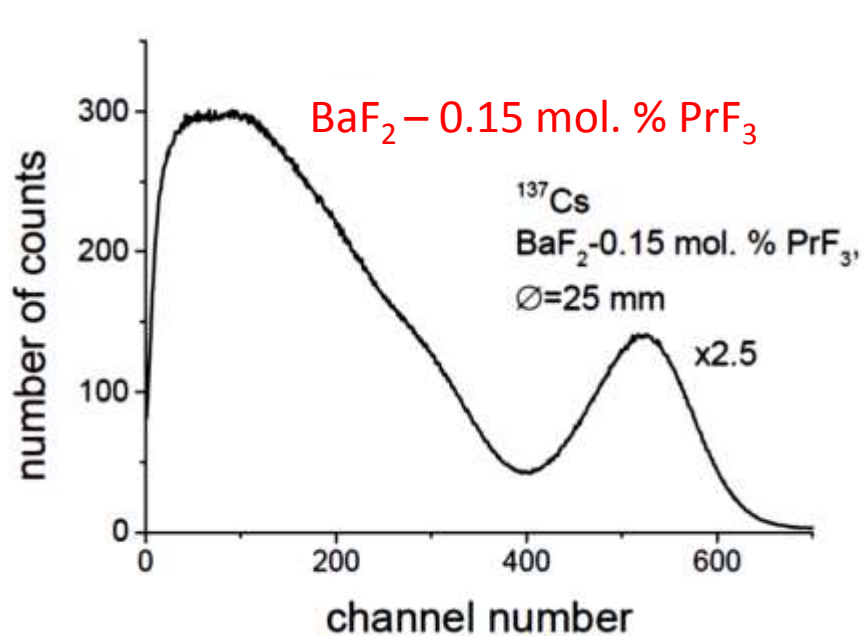


# 3. Результаты измерений.



# 3. Результаты измерений.

## Амплитудные спектры



### 3. Результаты измерений.

Scintillator	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$Y_{phe}$ , photoelectron/MeV	$Y_{ph}$ , photons/MeV	FWHM, %	Emission, nm
NaI-Tl	3.67	11600	41000	8	415
CsI-Tl	4.51	7434	55400	7.1	540
BGO	7.13	1381	8000	15	480
BaF <sub>2</sub>	4.88	1933	9800	13	310
BaF <sub>2</sub> -0.15 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.88	1231	7400	23	250
BaF <sub>2</sub> -0.15 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.88	1508	9000	19	250
SrF <sub>2</sub>	4.18	6013	30000	10	300
SrF <sub>2</sub> <sup>a</sup>	4.18	4020	22000	13	300
SrF <sub>2</sub> -0.3 mol.% Ce <sup>3+</sup>	4.18	2099	9800	13	325
SrF <sub>2</sub> -0.15 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.18	2200	12900		250
SrF <sub>2</sub> -0.3 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.18	1304	7800	20	250
SrF <sub>2</sub> -1 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.18	221	1400		250

$$Y_{ph} = Y_{phe} \frac{1 - R_{eff}}{0.98 * QE_{eff}},$$

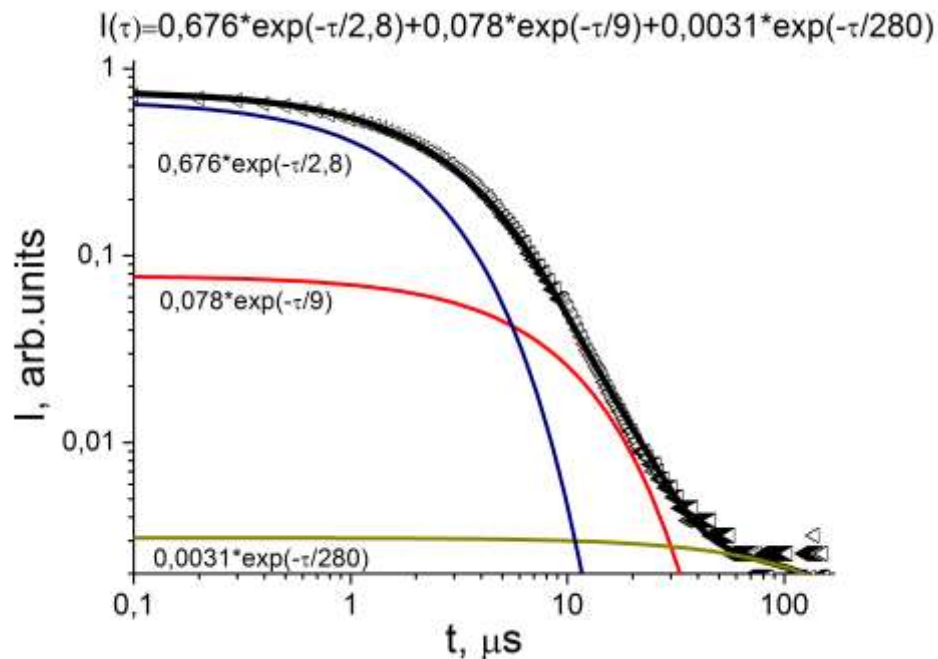
### 3. Результаты измерений.

Scintillator	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$Y_{phe}$ , photoelectron/MeV	$Y_{ph}$ , photons/MeV	FWHM, %	Emission, nm
NaI-Tl	3.67	11600	41000	8	415
CsI-Tl	4.51	7434	55400	7.1	540
BGO	7.13	1381	8000	15	480
BaF <sub>2</sub>	4.88	1933	9800	13	310
BaF <sub>2</sub> -0.15 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.88	1231	7400	23	250
BaF <sub>2</sub> -0.15 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.88	1508	9000	19	250
SrF <sub>2</sub>	4.18	6013	30000	10	300
SrF <sub>2</sub> <sup>a</sup>	4.18	4020	22000	13	300
SrF <sub>2</sub> -0.3 mol.% Ce <sup>3+</sup>	4.18	2099	9800	13	325
SrF <sub>2</sub> -0.15 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.18	2200	12900		250
SrF <sub>2</sub> -0.3 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.18	1304	7800	20	250
SrF <sub>2</sub> -1 mol.% Pr <sup>3+</sup>	4.18	221	1400		250

Световой выход SrF<sub>2</sub> – **30000** фотонов/МэВ близок к оценке из спектров РЛ (33900 фотонов/МэВ)

Световой выход SrF<sub>2</sub> – **9800** фотонов/МэВ значительно ниже оценки из спектров РЛ (40000 фотонов/МэВ)

# 3. Время затухания свечения SrF<sub>2</sub>-Ce



Затухание люминесценции можно представить несколькими экспонентами. Быстрая компонента составляет 120 нс. Интегрирующее сопротивление 2.8 КΩ использовалось для измерения времени затухания сцинтиллятора.

1) **Время затухания 5d-4f свечения ионов Ce<sup>3+</sup>:**

**Быстрый компонент: 120-130 ns (57 %)**

**Медленные компоненты: 9-280 μs (43 %)**



# Перенос энергии в SrF<sub>2</sub>-Ce<sup>3+</sup>.

1) Экситонный перенос энергии на ионы Ce<sup>3+</sup> в щелочно-земельных фторидах  
[Wojtowicz RadMeas 2003, Radzhabov NIM 2002]

Вклад экситонов составляет 50-60 %

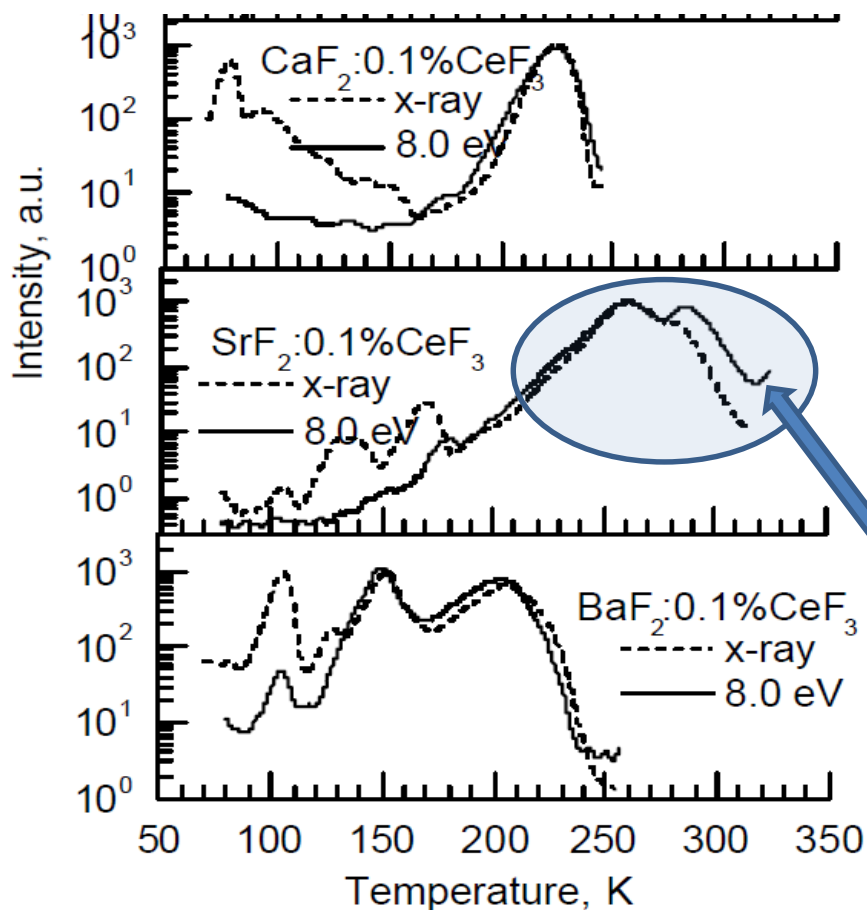
Большая часть энергии передается резонансным путем.

Радиус диполь-дипольного взаимодействия рассчитан из перекрытия спектров свечения экситонов и 4f-5d поглощения ионов церия:

$R_c = 15 \text{ \AA}$  (из 
$$R_c^6 = \frac{B}{n^4 N_A} \int_0^\infty \frac{f_D(E) \mu_A(E)}{E^4} dE,$$

$R_c = 13.5 \text{ \AA}$  (расчет по затуханию люминесценции экситонов с увеличением концентрации ионов Ce<sup>3+</sup> в SrF<sub>2</sub>-Ce<sup>3+</sup>).

# Электрон-дырочный перенос энергии



1) Быстрый последовательный захват [Radzhabov, IEEE TNS 2012; Shendrik, IEEE TNS 2012]

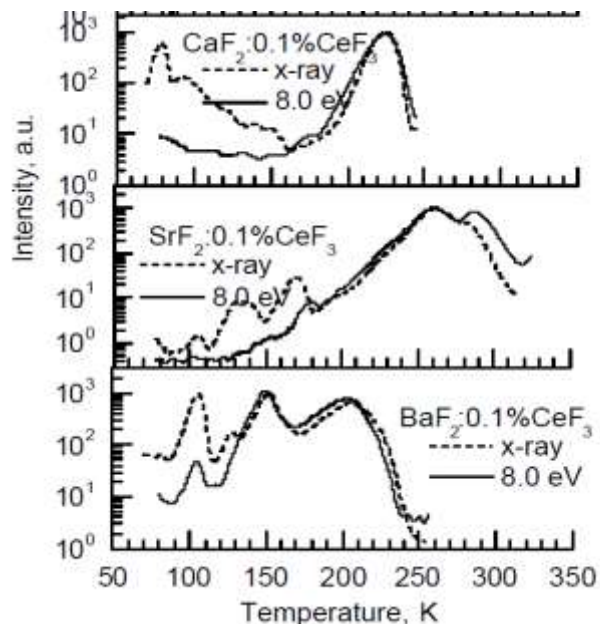
2) Задержанный перенос энергии. Дырка или электрон сначала локализуется на ловушке, и лишь после осуществляется перенос на центр свечения.

В  $\text{SrF}_2\text{-Ce}$  вероятен большой вклад задержанного переноса энергии. [Radzhabov, NIM 2002]

[Radzhabov, NIM 2002]

п. Харанцы, 2013

# Электрон-дырочный перенос энергии

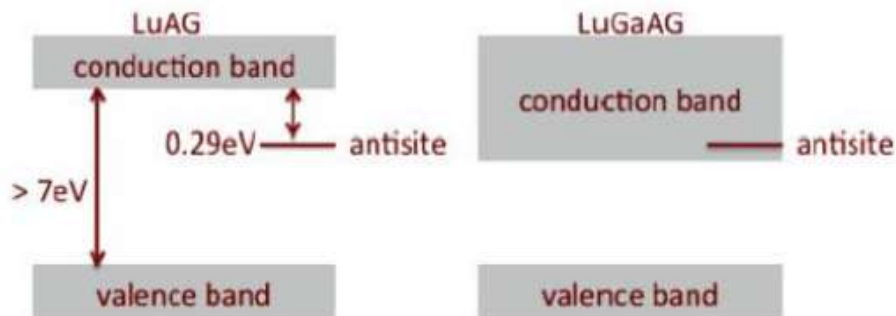


[Radzhabov2002, NIM]

Задержанный перенос энергии объясняет появление медленных компонент в свечении ионов  $Ce^{3+}$ .

**Как уменьшить вклад задержанного переноса энергии?**

Соактивация кристаллов  $SrF_2-Ce$  чтобы уменьшить -- "Band-gap engineering". [LuAG $\rightarrow$ LuGaAG, M.Fassoli et al, Phys. Rev.B 2010]



п. Харанцы, 2013

# Заключение

- В работе были измерены абсолютные световые выходы ЩЗФ, активированных ионами церия и празеодима. Наибольший световой выход наблюдается в кристаллах  $\text{SrF}_2$ .
- Перспективным является исследование кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Ce}$  с дополнительной активацией ионами индия или галия. Максимальный световой выход, достижимый в данных материалах может составлять 40000-45000 фотонов/МэВ. На сегодняшний момент световой выход  $\text{SrF}_2\text{-Ce}$  составляет 9800 фотонов/МэВ.

- Спасибо за внимание!



**“Весь объем кристалла некогда  
был его поверхностью...”  
А.В.Шубников**

**Механизмы роста, отбора компонентов и  
формирования примесного состава кристаллов  
минеральных ассоциаций: Введение  
в микроскопическую теорию рудообразования**

**В.Л.Таусон**

## Критические вопросы микроскопической теории рудообразования:

1. Минеральные микровключения и статус микро- (нано-)минералов.
2. Этапность (Timing) процессов рудообразования; дискриминация генераций (т.е. форм выделения одного и того же минерала, отвечающих определенным временным интервалам процесса).
3. Механизмы концентрирования полезных компонентов и формы их нахождения

## Сопряженные вопросы теории роста кристаллов:

1. Механизмы отбора компонентов при кристаллизации многофазных минеральных ассоциаций.
2. Роль химической модификации и структурной реконструкции поверхности в формировании примесного состава и включений в минеральных кристаллах.
3. Влияние механизма роста на распределение элементов-примесей

# Новые минералы 1996 года, установленные в выделениях менее 0.2 мм (Булах А.Г., 1998)

Максимальный размер, микрометры	Регистраци- онные номера (Мандарино, Грайс, 1997)	Приводимые характеристики							
		формула (микророна)	п. э. я.	d/n	изме- ренная плот- ность	цвет	твердость	пок. пр.	другие
Тонкодисперсные массы (из частиц в 0.005 мкм)	96-004	$Al_2(OH)_3Cl \cdot 2H_2O^*$	+	+	-	+	-	+	ДТА
Тонкодисперсные массы (из частиц в 10 мкм)	96-005	$Mg_2(CO)_3(OH)Cl \cdot 3H_2O^*$	+	+	-	+	-	+	ИКС, ДТА
1-5x10-20	96-053	$Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12} \cdot 6H_2O$	+	+	+	+	+	+	ИКС
1x7x25	96-026	$NaCu_5(SeO_3)_2O_7Cl_3$	+	+	-	+	-	+	-
10-30	96-028	$NaFe(PO_4)_3$	+	+	-	+	-	+	-
до 30	96-062	$(Ti, Cr, Fe)(O_{2-3}OH)_2$	+	+	-	+	-	-	ИКС
5-50	96-059	$FeMo_2O_6(OH)_3 \cdot H_2O$	+	+	+	+	-	+	Кр. стр.
20-50	96-037	$Ba(V_2PO_5OH)_3 \cdot 6H_2O$	+	+	+	+	-	+	Кр. стр.
20-50	96-058	$Rb(AlSi_3O_8)$	+	-	-	+	-	-	НТРЕМ
до 50	96-054	$Ba(Fe_6Ti_5Mg)O_{19}$	***	-	-	+	+	-	Сп. отр.
50x70	96-047	$FeRh_2S_4$	+	+	-	+	+	-	Сп. отр.
n=80	96-024	$Na_3Ca_4(Al_{11}Si_8O_{192}) \cdot 60H_2O$	+	+	-	+	-	+	ИКС, Кр. стр.
10-100	96-050	$Cu_2CdGeS_4$	+	+	-	-	+	+	-
80x100	96-030	$Rh_2As$	+	+	-	+	-	-	Сп. отр.
до 100	96-048	$Cu_9(SeO_3)_4O_7Cl_6$	+	+	-	+	+	+	-
nх10-150	96-034	$Mg_7(PO_4)_2(OH)_8$	+	+	-	+	-	+	ИКС
до 150	96-039	$Cr_23C_6$	+	+	-	+	+	-	Сп. отр.
до 200	96-035	$PbCuFe(PO_4)(OH)_2$	+	+	-	+	+	+	-
до 200	96-049	$CaMgNa_6(JO_3)_4(CrO_4) \cdot 12H_2O$	+	+	-	+	+	+	Кр. стр.

Примечание. П. э. я. — параметры элементарной ячейки, Пок. пр. — показатели преломления, ДТА — дифференциальный термический анализ, ИКС — инфракрасная спектроскопия, Кр. стр. — расшифровка кристаллической структуры, НТРЕМ — высоко разрешающая электронная микроскопия. \* Химический состав минералов 96-004 и 96-005 установлен на основе комбинирования силикатного анализа вазовых проб с анализом водных вытяжек из них. \*\* Монокристаллическая съемка.



Статус новых минералов все чаще получают микронные включения, причем не предпринимаются попытки понять, в каком термодинамическом состоянии находятся эти фазы. Как ни странно, но и компьютерное физико-химическое моделирование не затрагивает этого вопроса. В нем в настоящее время возобладало направление минимизации термодинамических потенциалов, позволяющее уйти от проблемы равновесия и выполнения Правила фаз Гиббса. Но поскольку элементарный объем в геологических системах, где устанавливалось минеральное равновесие, оценивается от сотых долей кубического миллиметра до нескольких кубических сантиметров [Ревердатто, 2010], микропарагенезисы минералов должны отвечать равновесию, а значит, подчиняться Правилу.

$$\mu_i^k = \frac{\partial(g_i \omega_i)}{\partial N_i^k} + \sum_{j=1}^r \frac{\partial G_{ij}}{\partial N_i^k} \quad (1)$$

$\mu_i^k$  - обобщенный химпотенциал  $k$ -го компонента в  $i$ -й фазе;

$g_i$  - термодинамический потенциал  $i$ -й фазы без учета межфазного взаимодействия;

$\omega_i$  - относительная молярная доля  $i$ -й фазы;

$G_{ij}$  - энергия воздействия  $j$ -й фазы на  $i$ -ю в системе, на моль вещества;

$N_i^k$  - число атомов  $k$ -го компонента в  $i$ -й фазе.

$$f' = n - r + r' - 1 + m \quad (2)$$

$f'$  - число степеней свободы;

$n$  - число компонентов;

$r$  - количество невзаимодействующих фаз (или взаимодействие которых не влияет на равновесие);

$r'$  - количество фаз, взаимодействие которых с другими фазами изменяет равновесие;

$m$  - число внешних параметров (с учетом  $T, P - m=2$ ).

В определенном смысле, выход из положения может состоять в использовании понятия обобщенного химического потенциала, учитывающего межфазное взаимодействие (1) [Аптекарь, 1978].

Тогда число степеней свободы определится из обобщенного Правила фаз (2).

Межфазное взаимодействие, в том числе упругое взаимодействие когерентных фаз, приводит к неаддитивности вклада фаз в термодинамический потенциал системы, в результате чего появляются дополнительные параметры, влияющие на равновесие. Это могут быть, например, относительные доли фаз или степень протекания реакции фазового превращения.

Теория обобщенного химпотенциала рассматривает «неполное» термодинамическое равновесие, когда полная релаксация межфазного взаимодействия по каким-то причинам затруднена.

Нами с В.В.Акимовым в начале 90-ых годов разработана теория вынужденных равновесий, которая вводит эти причины (или факторы) в вариационную задачу нахождения условного минимума свободной энергии системы. Применение условий равновесия производится с учетом реального термодинамического состояния, в котором находится система. К сожалению, данный подход до сих пор не оценен «моделирующим» сообществом, хотя его возможности для изучения и понимания реальных минеральных систем далеко не исчерпаны.

Проблема микроминералов и микровключений имеет также и другой, практический аспект.

Микровключения в минералах часто используются в генетических целях, например, для доказательства участия мантийного вещества в процессах рудообразования при наличии микровключений «мантийных» элементов, таких, например, как платиноиды. Однако они могут иметь и аутигенное происхождение, как например, золото и платиноиды в бурых углях [Рождествина, Сорокин, 2010].

Разобраться в этом вопросе принципиально важно для правильной оценки потенциальной платиноносности, например, золоторудного гиганта Сухой Лог.

Рассмотрим минеральный парагенезис, содержащий минералы с общим компонентом (скажем, парагенезис сульфидных минералов). При наличии градиента какого-либо интенсивного параметра (например, температуры), кристаллизация минеральной ассоциации происходит в режиме постоянного, но разного для каждой из совместно растущих фаз пересыщения, задаваемого растворимостью наиболее растворимой в этих условиях фазы. В микрогетерогенной системе, для микро- и нано-ассоциаций, когда фазы имеют избыток поверхностной энергии, размеры кристаллов равновесных форм должны отвечать определенным соотношениям (см. формулу). Вне этого размерного интервала более растворимые минералы с более мелкими кристаллами будут расти медленно, и в итоге они должны уступить место менее растворимым фазам. Однако по какой-то причине этого не происходит, и все кристаллы ассоциации имеют близкий размер.

$$\Delta T = T_0 - T_\infty = \frac{v_{\infty 1}^i \frac{\sigma_j^i}{l_j^i} - v_{\infty 1}^' \frac{\sigma_1^'}{l_1^'} + \dots}{1/4(S_{\infty 1}^i - S_{\infty 1}^') + \dots}$$

$T_0$  – температура равновесия микрофаз;  $T_\infty$  – макрофаз.

$v_{\infty 1}$  – атомный объем компонента 1, общего для фаз (i) и ('), в макрокристаллах;  $\sigma$  – удельные свободные поверхностные энергии,  $l$  – высоты пирамид роста граней,  $S$  – энтропии фаз при  $T_\infty$ .

... – члены более высокого порядка малости.

Причина данного парадокса состоит, как нам кажется, во взаимодействии фаз, а именно, взаимодействии химически модифицированных и структурно реконструированных поверхностей минеральных фаз, приводящем к повышению вариантности такой системы. То есть, проще говоря, сохранение более растворимых фаз связано с тем, что их поверхности представлены неавтономными фазами, способными находиться в равновесии (каком, надо разбираться дополнительно) с неавтономными фазами на поверхности менее растворимых минералов. Более того, существующие в поверхностных слоях растущих кристаллов наночастицы способны регулировать взаимоотношения кристалла и среды, избирательно взаимодействуя с переносимыми веществами комплексами и снижая вероятность их “неправильной” разгрузки.

Проблема механизма регулирования системой соотношения компонентов при образовании смешанных кристаллов рассматривалась А.Э.Гликиным [2007]. Три его фундаментальных тезиса гласят :

- “1. На поверхность осаждаются разнообразные ансамбли частиц, характеризующиеся некоторым статистическим распределением по составу.
2. Выживают только «свои» ансамбли, состав которых удовлетворяет условиям.
3. Остальные ансамбли, будучи «чужеродными», растворяются, инициируя высаливание «своих» ансамблей”.

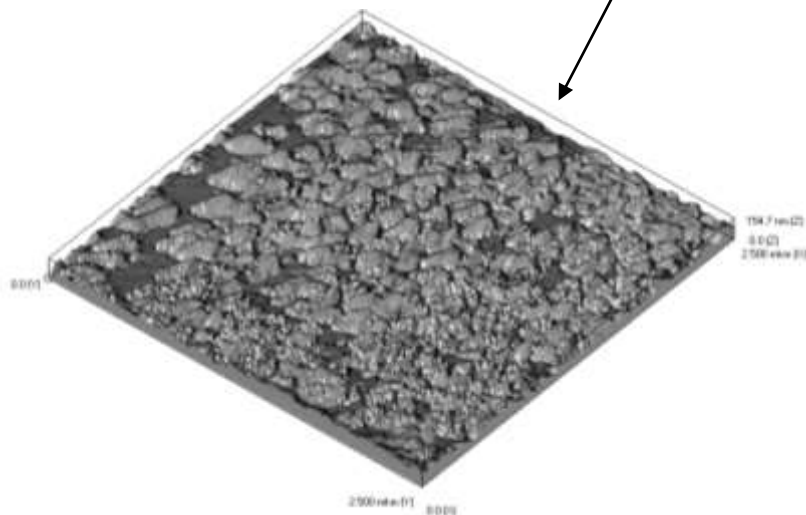
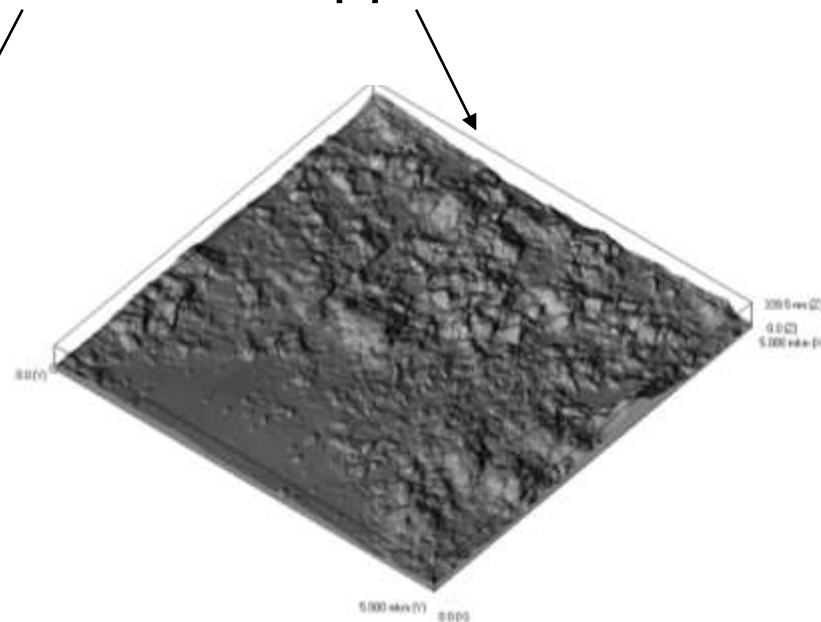
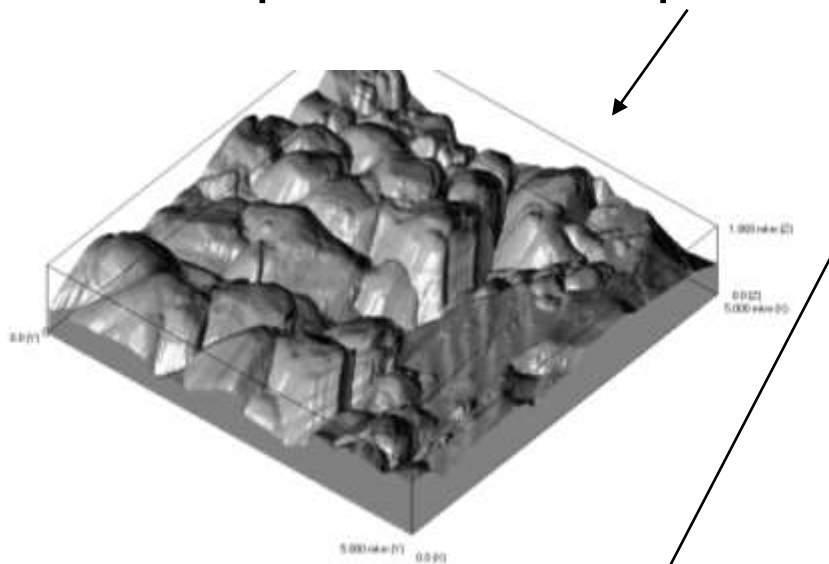
Однако остается вопрос, каким образом система различает «свои» и «чужие» ансамбли? Если это чисто статистический отбор, то с одинаковой вероятностью должен происходить и рост грани путем присоединения «своих» ансамблей, и ее отравление «чужеродными» ансамблями.

Изучение поверхности кристаллов ассоциации пирит-пирротин-магнетит, полученной в гидротермальных термоградиентных экспериментах, методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии с ЭДС, позволило выдвинуть предположение о том, что «распределяющую» функцию, то есть способность различать «свои» и «чужие» кластеры или комплексы, могут принимать на себя нанofазы, образующиеся в результате химического модифицирования поверхности растущего кристалла.

Кроме того, поглощая несовместимые элементы, они действуют как фильтры для примесей, отравляющих ростовую поверхность. Непрерывно переходя в объем кристалла путем твердофазного превращения, нанofазы сбрасывают эти элементы на дефектные участки сопряжения с матрицей, где они образуют собственные фазы микронных размеров.

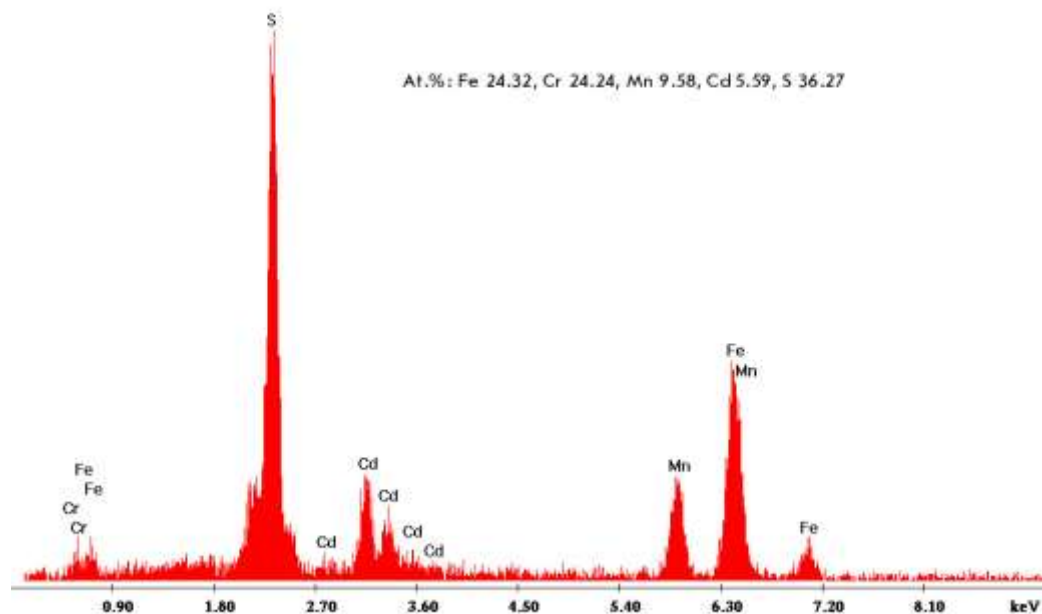
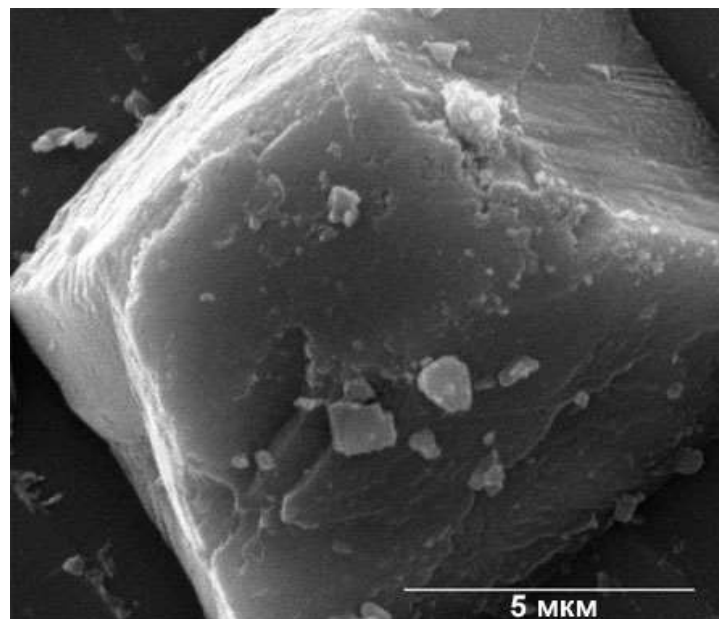
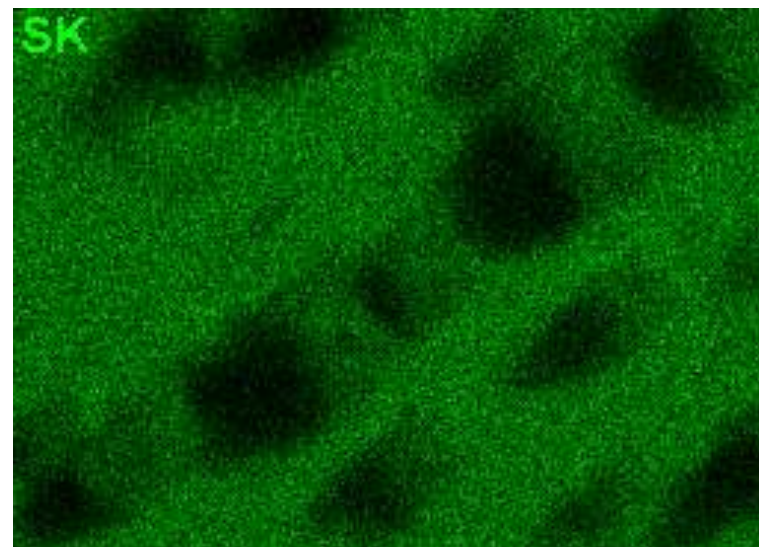
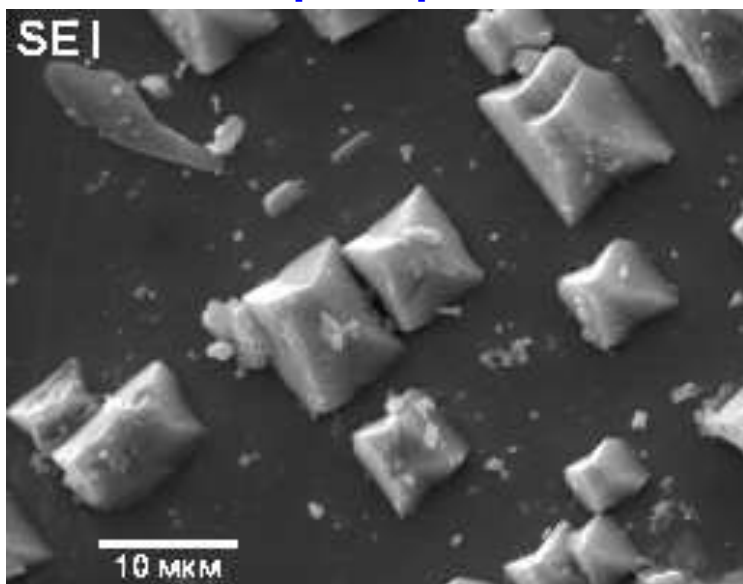


# АСМ изображения поверхности сосуществующих кристаллов пирита, магнетита и пирротина

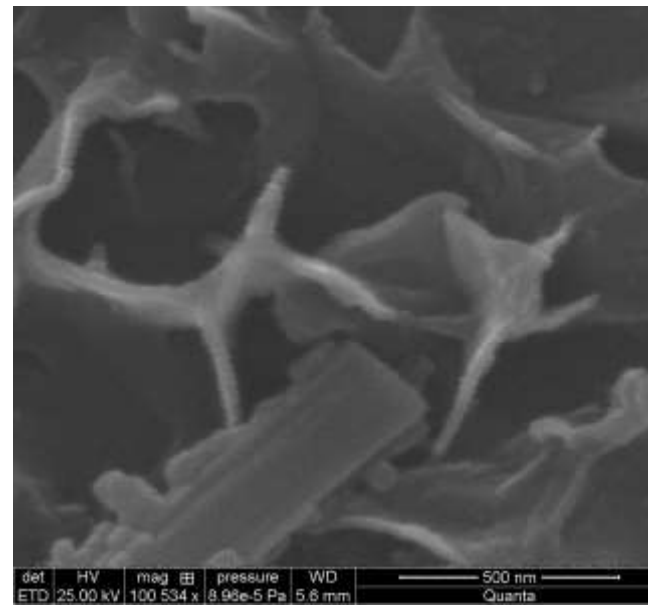
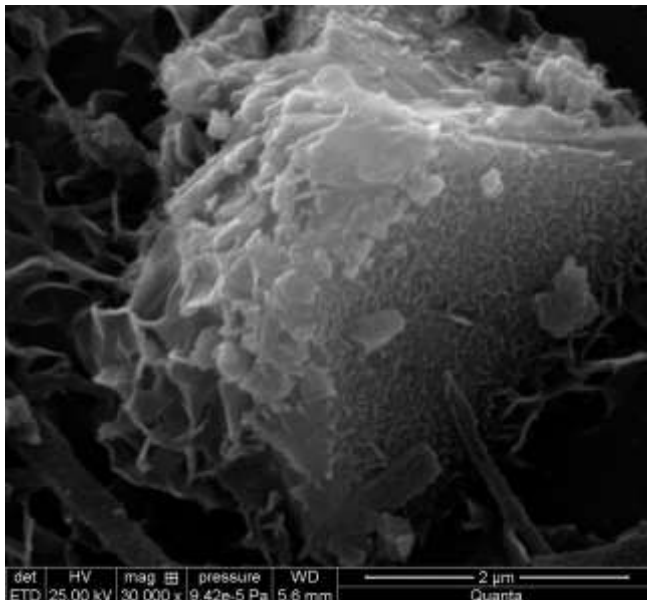
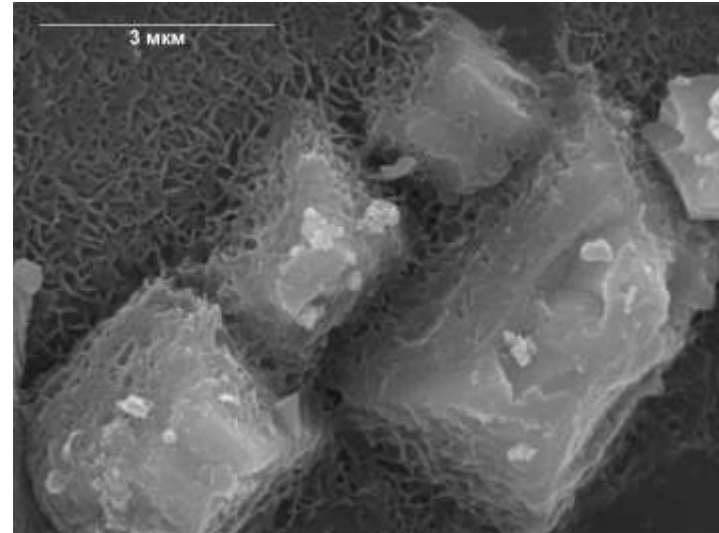
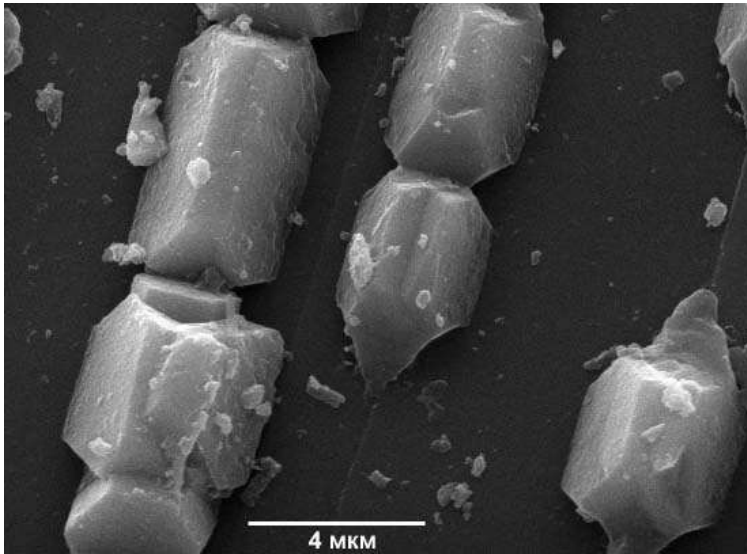


**Среднеквадратичная шероховатость поверхности, средний размер в плоскости XY и средняя высота объектов - 200, 800 и 400 (пирит); 60, 600 и 100 (пирротин); 10, 200 и 20 нм (магнетит). Степень покрытия поверхности ~70%.**

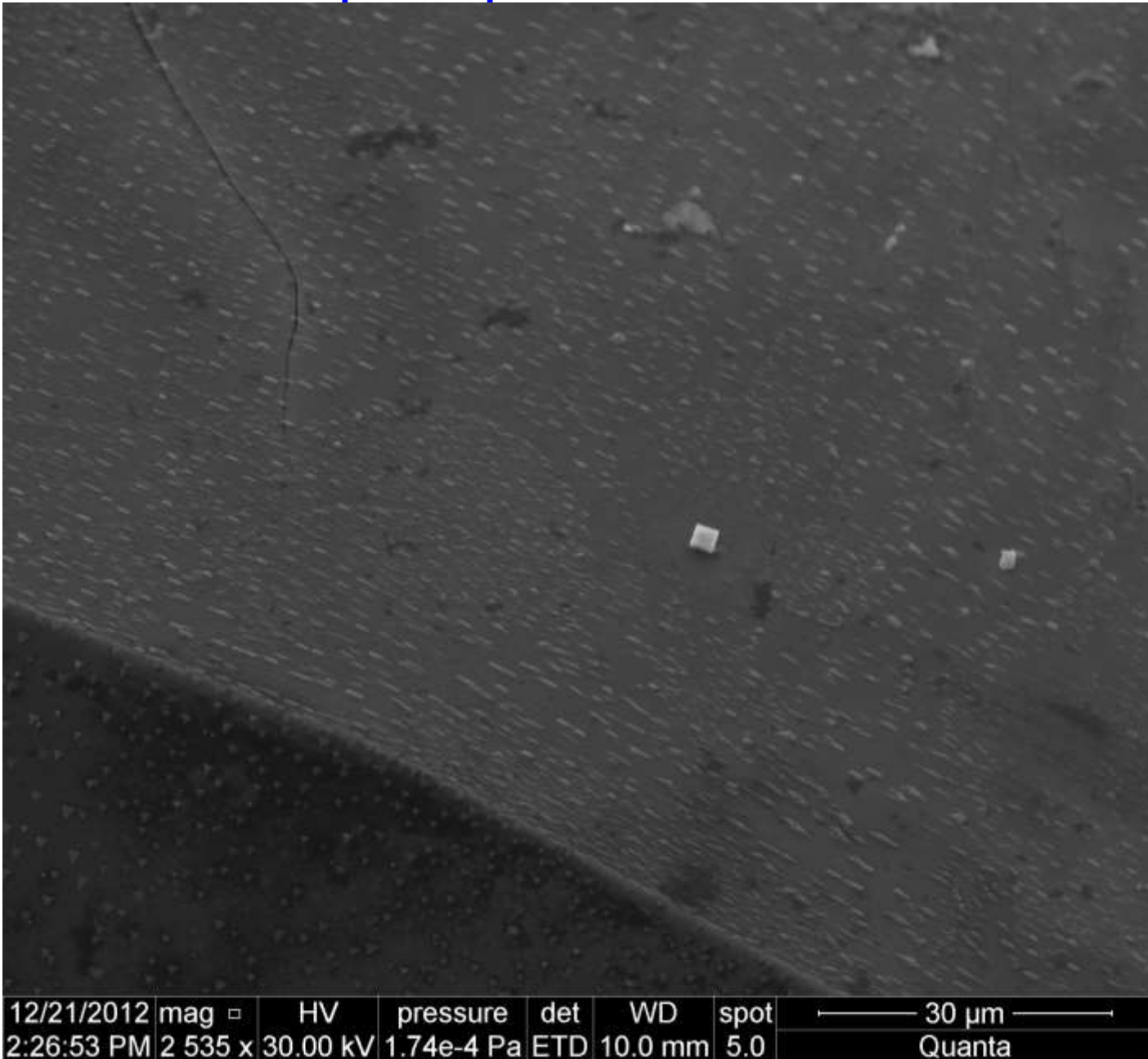
**РЭМ и ЭДС микровключений на поверхности пирита {100}, содержащих несовместимые элементы-примеси (Mn,Cd,Cr) в концентрациях, в сотни и тысячи раз превышающих валовые содержания в кристаллах**



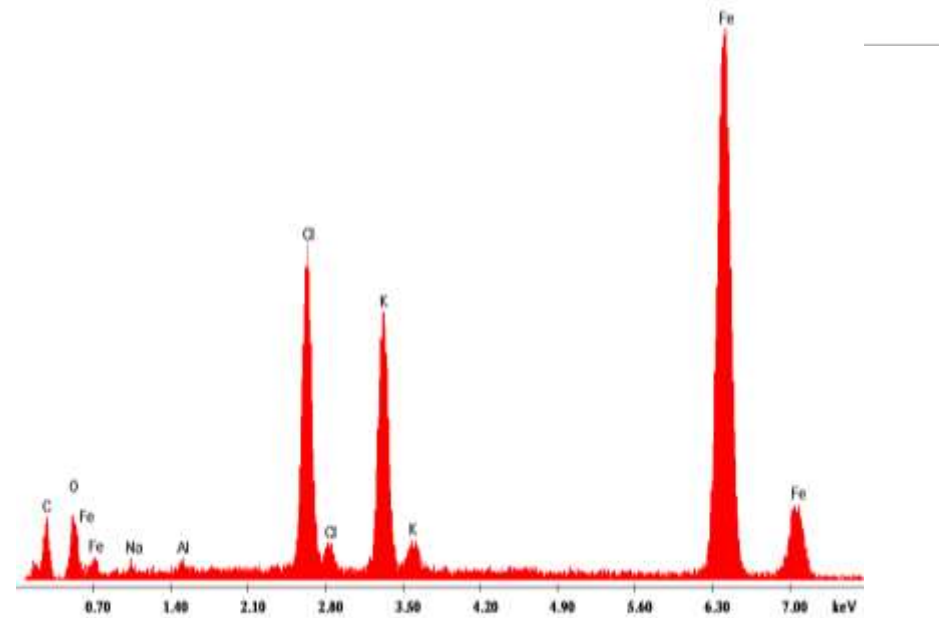
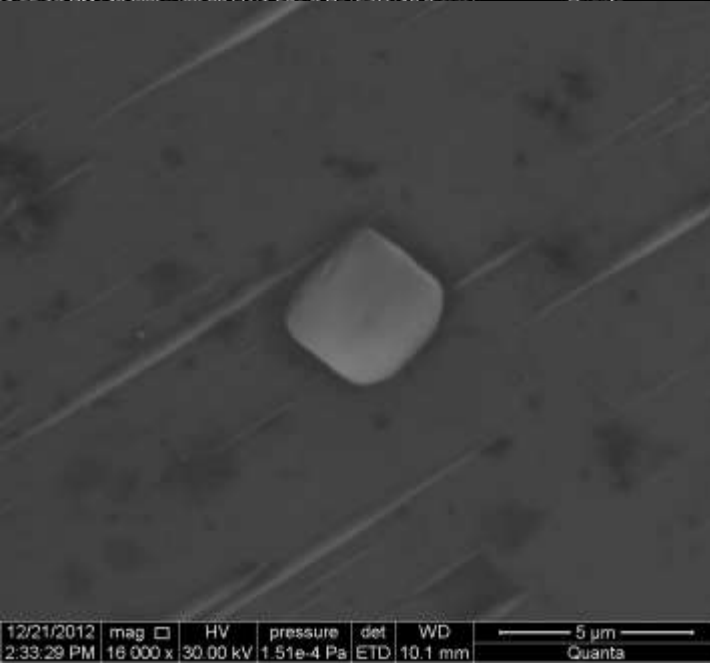
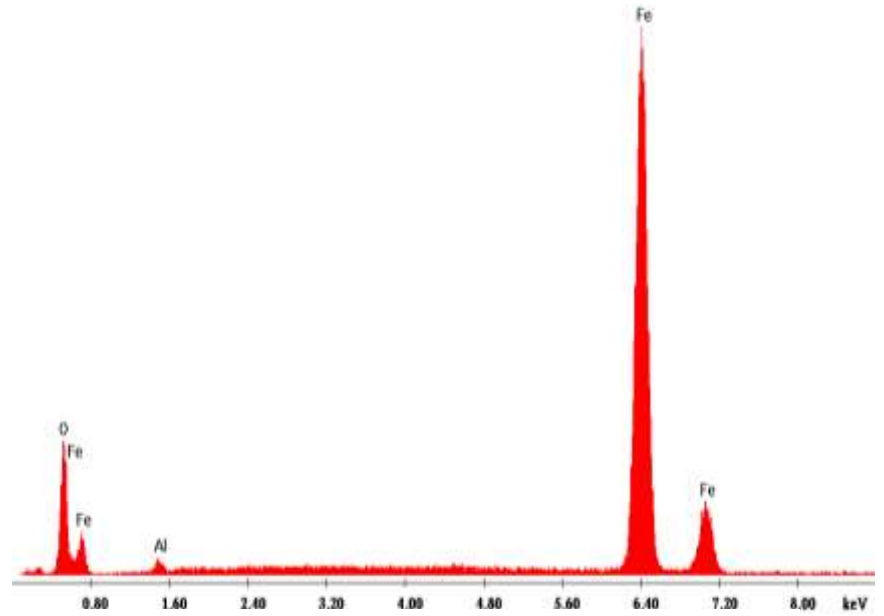
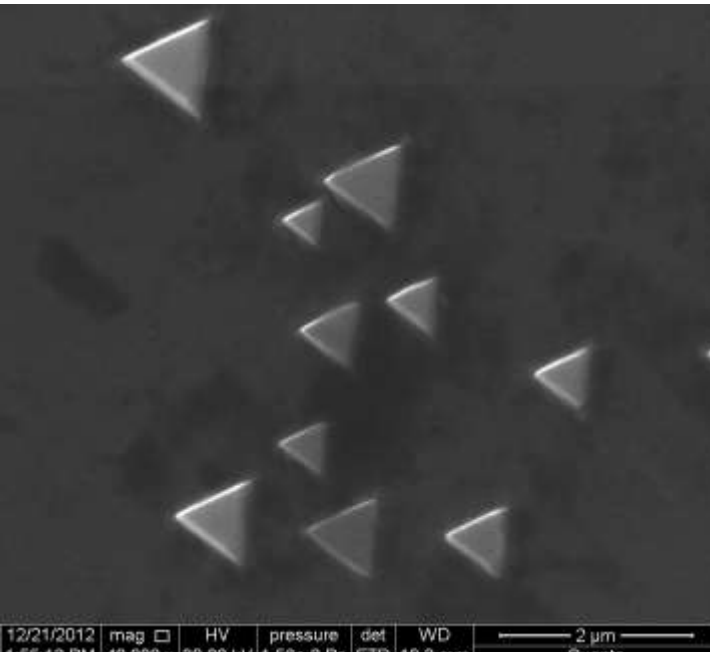
Микровключения на поверхности пирита {111}. Кристаллы пирамидального облика формируются из наноразмерных предшественников. Состав близок к моносulfиду  $Me_{0.82}S$ , но содержит много Cr

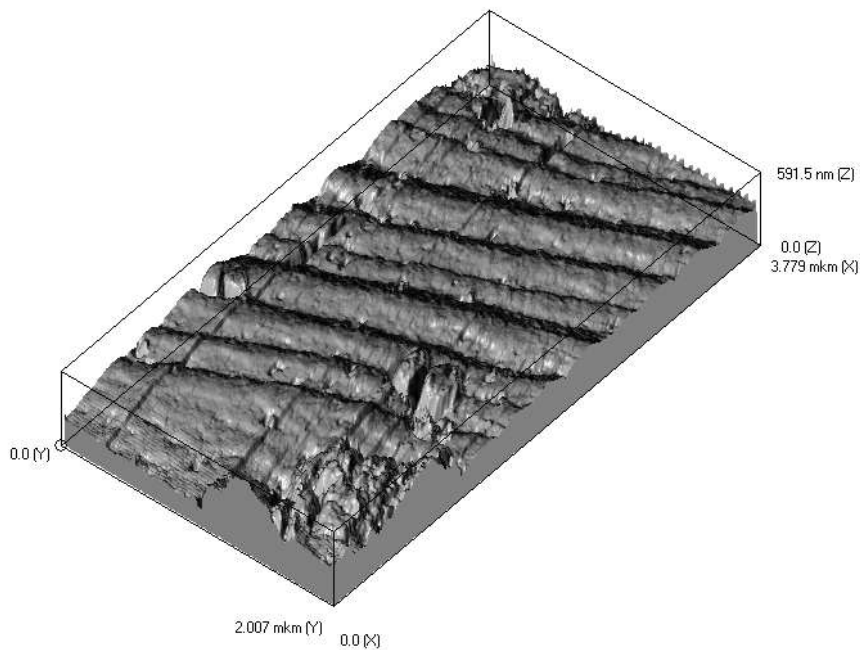
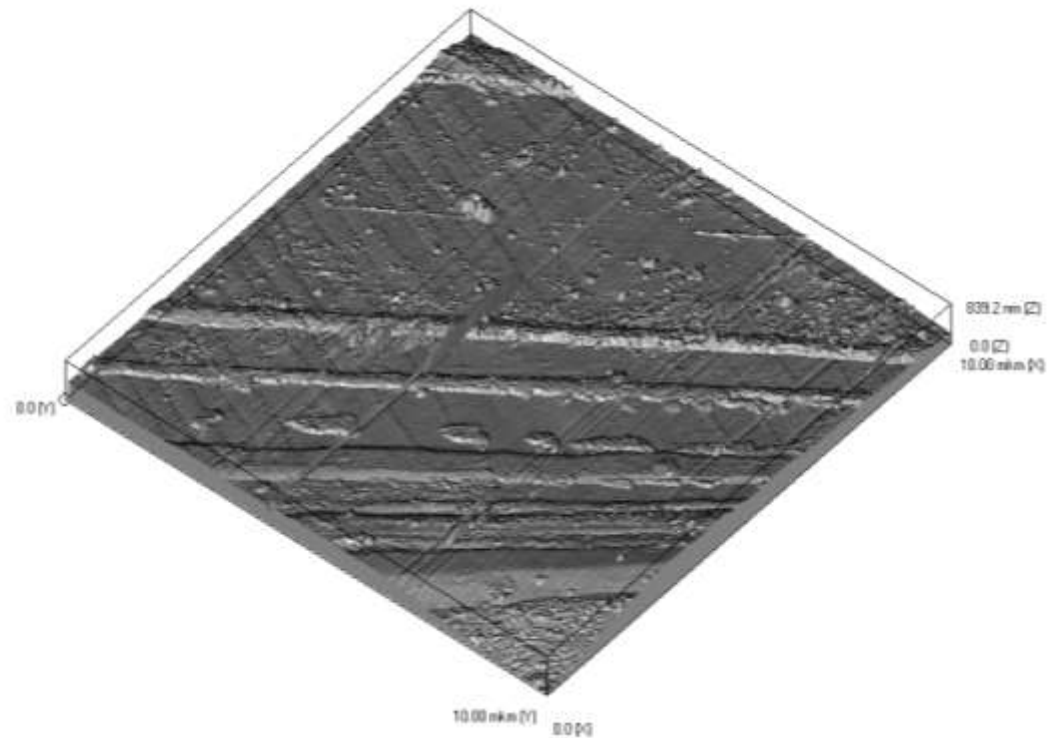


# Морфология микрофаз на кристаллографически неэквивалентных гранях кристалла магнетита



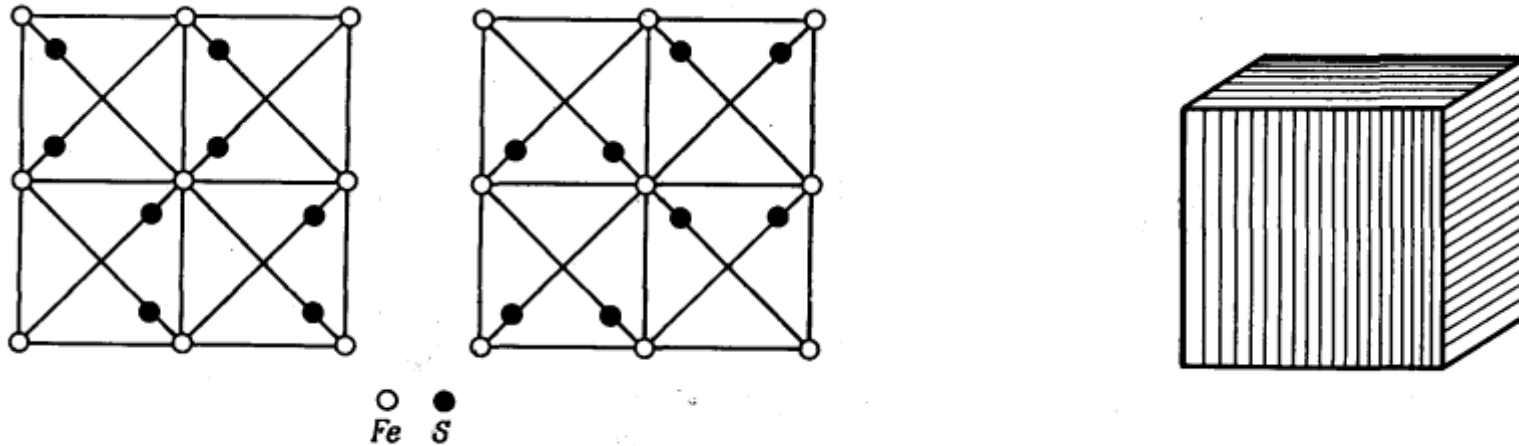
# Морфология и составы микрофаз на кристаллографически неэквивалентных гранях кристалла магнетита





**Некоторые труднообъяснимые явления из области роста кристаллов могут быть связаны с неавтономными фазами и их трансформациями в процессах роста. Так постоянно наблюдаемая на кристаллах пирита штриховка граней проявляется в масштабе от миллиметров до нанометров.**

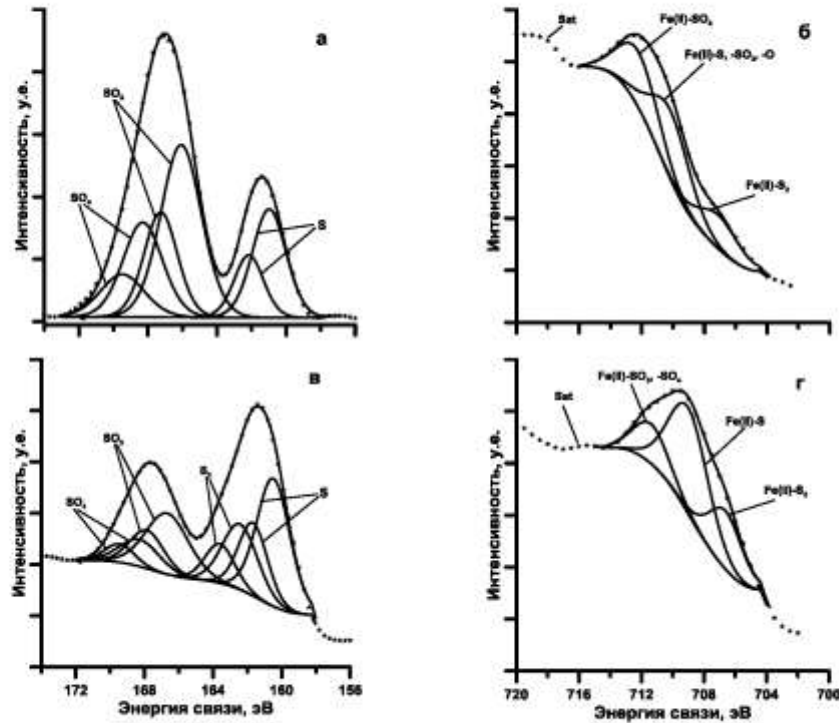
# Штриховка на плоскостях куба кристалла пирита параллельна парам атомов серы на проекциях



Проекция структуры пирита на (100) и (010); ось  $c$  в обоих случаях направлена вертикально.

Если принять объяснение, что направления штриховки соответствуют ориентации гантелей  $S_2$  в структуре пирита, то непонятно, почему она сохраняется и в макромасштабе. Если же, как полагают другие, она связана с переограничением (куб - пентагондодекаэдр), то непонятно, как это соотносится с атомной структурой кристалла.

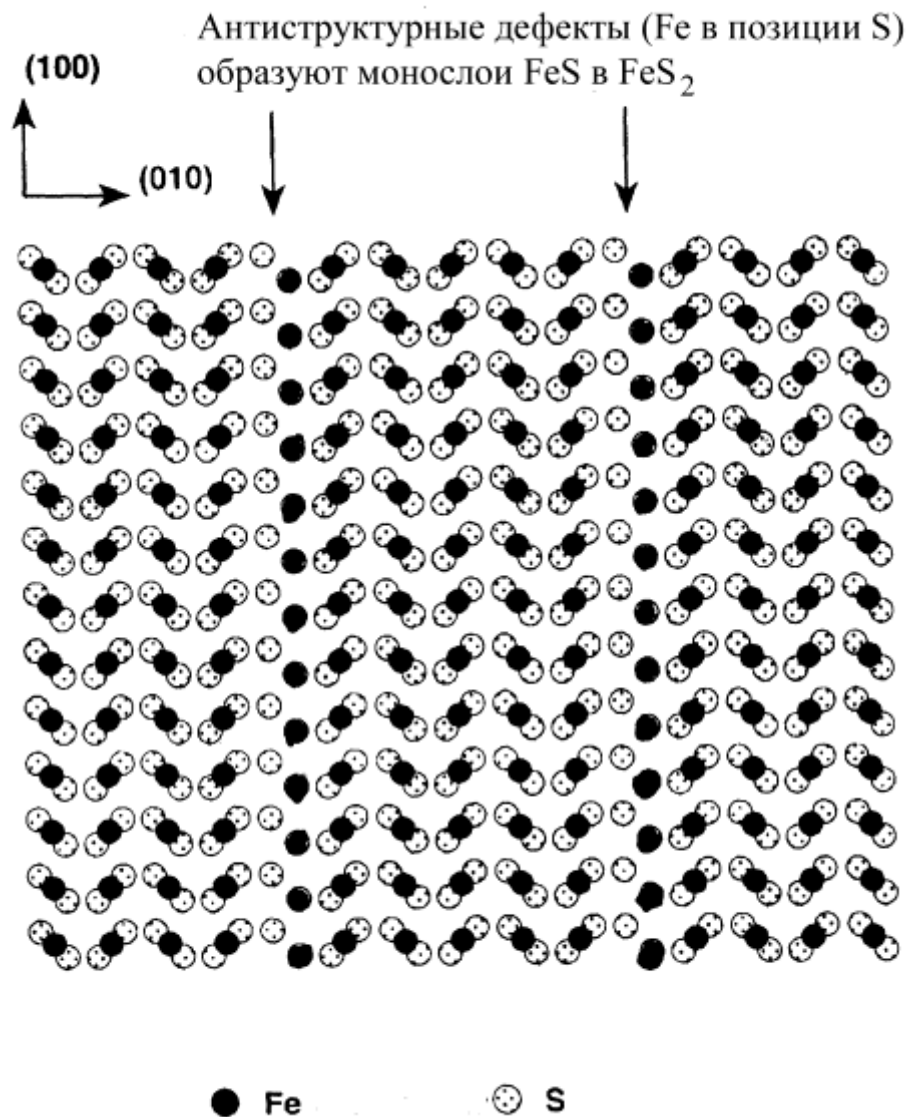
S 2p                      РФЭС                      Fe 2p<sub>3/2</sub>



← Травление  
~300 нм

Разгадка кроется в механизме роста пирита. Как мы показали ранее методами электронной спектроскопии поверхности и СЗМ [Таусон и др., 2008; 2009], растущий кристалл пирита несет на поверхности пирротиноподобную неавтономную фазу толщиной не более 500 нм. Прямая нуклеация пирита в водном растворе кинетически затруднена, и образование его кристаллов происходит посредством прекурсоров, прежде всего, FeS, который предпочтительно осаждается вдоль дефектов упаковки, представляющих собой монослои FeS в матрице FeS<sub>2</sub>.



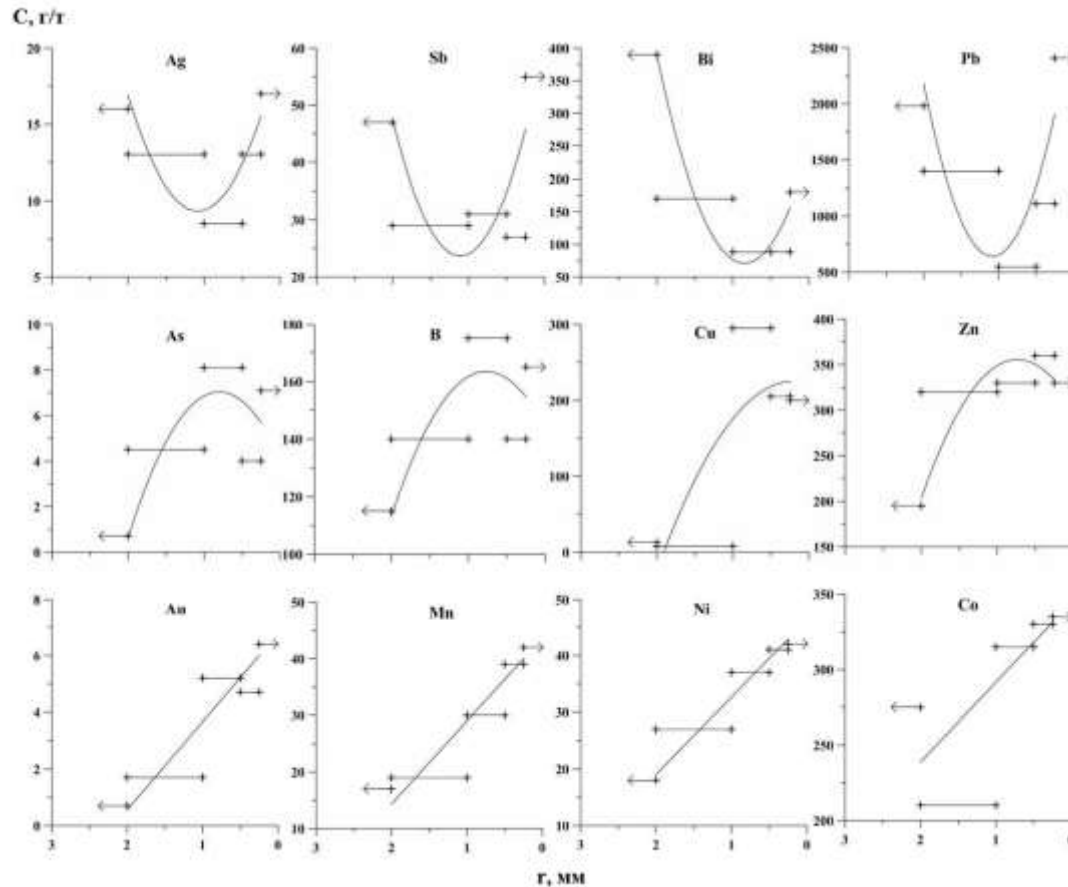


После достижения поверхностной фазой некоторого критического размера, нарушается диффузионная связь ее внутренних (т.е. прилегающих к объемной матрице) слоев с флюидной фазой. Эти слои теряют свою локальную устойчивость, поддерживаемую избыточным химическим потенциалом компонента в пересыщенном растворе, и трансформируются в стабильную объемную фазу по механизму реакции в твердом состоянии. При этом толщина выросшего слоя вблизи дефекта всегда больше, чем между дефектами, что и формирует рельеф штриховки.

Рассмотренный механизм роста кардинально отличается от всего, что предлагалось ранее. Хотя роль адсорбционного слоя признавалась всегда, он никогда не рассматривался в качестве неавтономной фазы со всеми вытекающими последствиями, касающимися, в частности, увеличения вариантности ростовой системы. При этом вопрос об элементарных единицах роста отходит на второй план. Какими бы они ни были - кватаронами по Асхабову или нанокластерами-прекурсорами по Илюшину, они не объясняют алгоритма поведения кристалла, растущего в многофазной и многокомпонентной системе и отбирающего именно те из них, которые подходят для его построения. Такую роль выполняют реконструированные в неавтономные фазы поверхностные слои самих растущих кристаллов. Они захватывают чуждые данному кристаллу элементы с колоссально высокими коэффициентами захвата, а затем сбрасывают их в виде микровключений автономных фаз (часто метастабильных) при своей трансформации в объем кристалла.

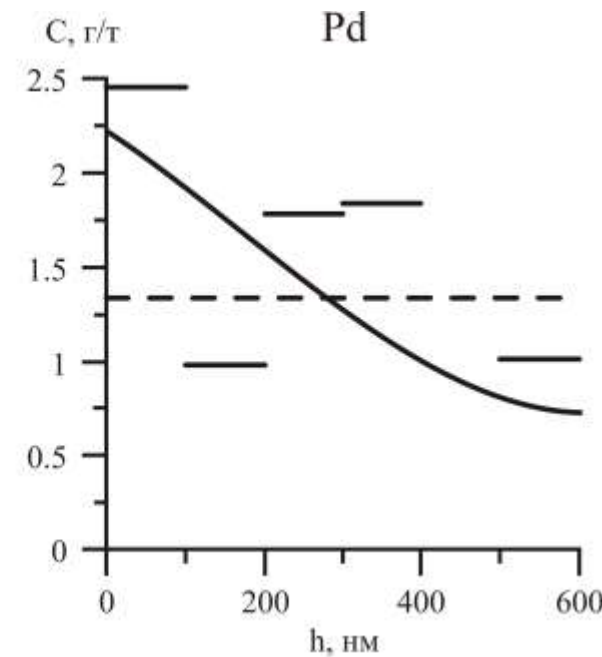
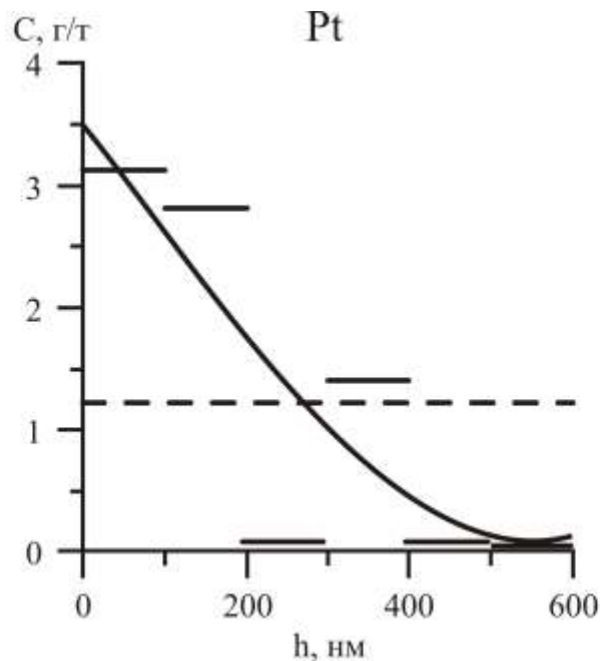
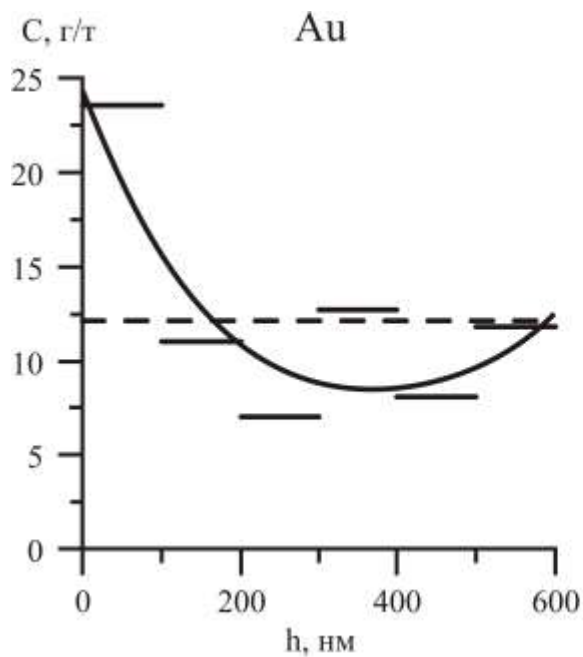
Но каким образом все это касается стадийности рудного процесса на месторождениях? С появлением ионных зондов, ИСП-МС с лазерной абляцией и нано-SIMS с диаметром первичного ионного пучка 50-100 нм появилась возможность выявлять тонкие элементы зональности кристаллов рудных минералов. Они часто отождествляются со стадиями рудообразующего процесса – пульсационного поступления флюида – метеорного, магматического или метаморфического, и металла – из осадочно-диагенетического, магматического или мантийного источника. Наличие наноразмерных поверхностных фаз, обогащенных несовместимыми элементами, в корне меняет эти представления. Дело в том, что из-за влияния этих фаз нам придется относить к разным генерациям различные размерные фракции одной и той же пробы минерала.

# Пирит. Амурские Дайки (Вост. Забайкалье)



Размерный концентрационный эффект часто очень значителен, хотя не всегда он связан исключительно с поверхностью. Так нами изучались различные размерные фракции кристаллов пирита месторождения Амурские Дайки. Наиболее четко размерные зависимости проявляются для нижнего ряда - золота, марганца, никеля и кобальта. Элементы среднего ряда (As, B, Cu, Zn) характеризуются кривыми с максимумом, приходящимся на фракцию 0.5-1 мм, что, скорее всего, указывает на их принадлежность к самостоятельной фазе – примеси в пирите, концентрирующейся в этой фракции. Однако на их распределение влияют и поверхностные фазы, поскольку содержания этих элементов резко убывают с увеличением размера кристалла.

# Арсенопирит. Наталка (Северо-Восток РФ)

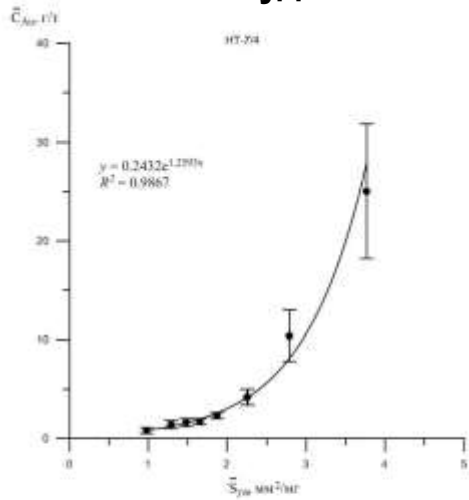


**Повышенное содержание Au, Pt и Pd в поверхностном слое кристаллов арсенопирита подтверждены с помощью метода ИСП-МС-ЛА (ИГХ СО РАН) на месторождении Наталка. Предварительный прожиг образцов с последующим замером глубины канавки на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000 в атомно-силовом режиме позволяет отстроить профиль по глубине образца. Практически важно, что рудные хвосты Наталкинского золоторудного месторождения могут быть сильно обогащены Au, Pt и Pd в составе мелких фракций арсенопирита, для которых вклад поверхности значителен. Кроме того, разработчики этого крупного золоторудного месторождения пока не понимают, в каких формах присутствуют платиноиды (минеральная форма не обнаружена), и теряют их в хвостах.**

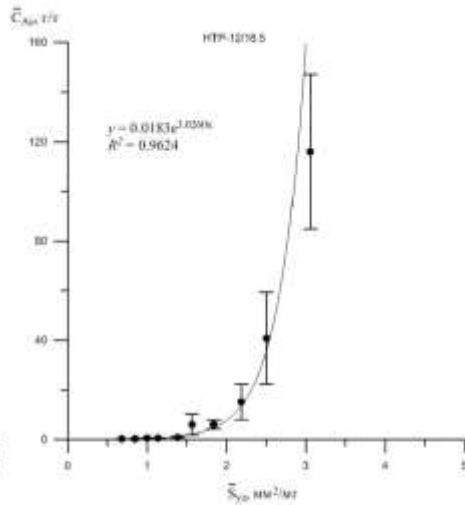
Завершая анализ проблемы, мы приходим к неутешительным выводам для тех, кто использует микровключения в минералах в генетических целях. Мы видели, что микровключения, если они образуются при трансформации неавтономной фазы, могут содержать в высоких концентрациях элементы, которые в материнской ростовой среде почти отсутствуют. Это не противоречит ЗДМ, это просто связано с ростом коэффициентов распределения несовместимых элементов в поверхностной фазе по сравнению с объемом кристалла на 3-4 порядка величины. Единственный параметр, который правильно отражает содержание элемента в среде роста – это концентрация его структурной формы, но выделить ее непросто, особенно, в общем случае присутствия подавляющего количества других форм.

# Зун-Холба

## Руда

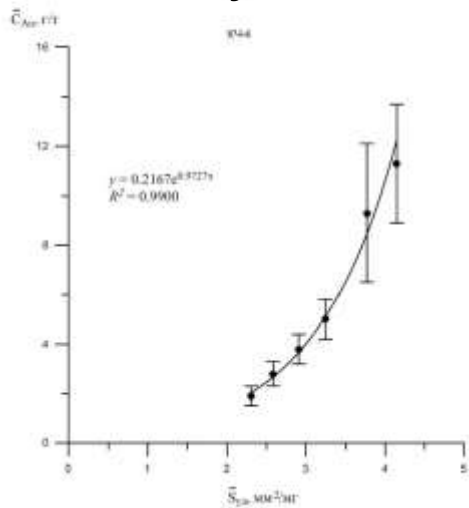


## Метасоматит

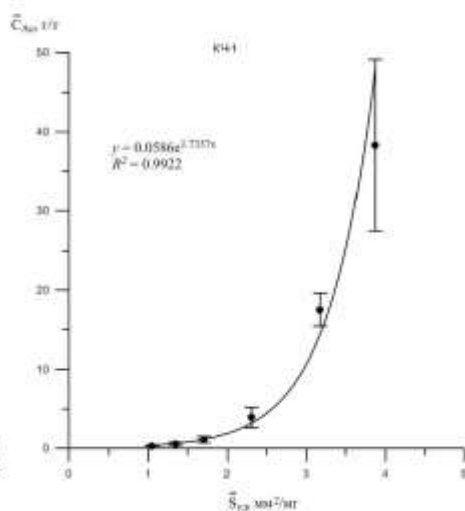


# Кочбулак

## Руда



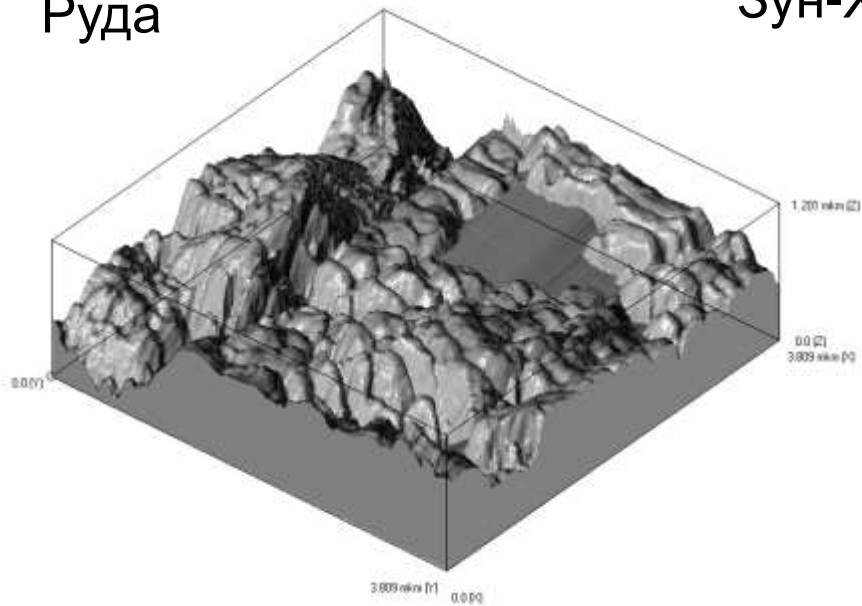
## Метасоматит



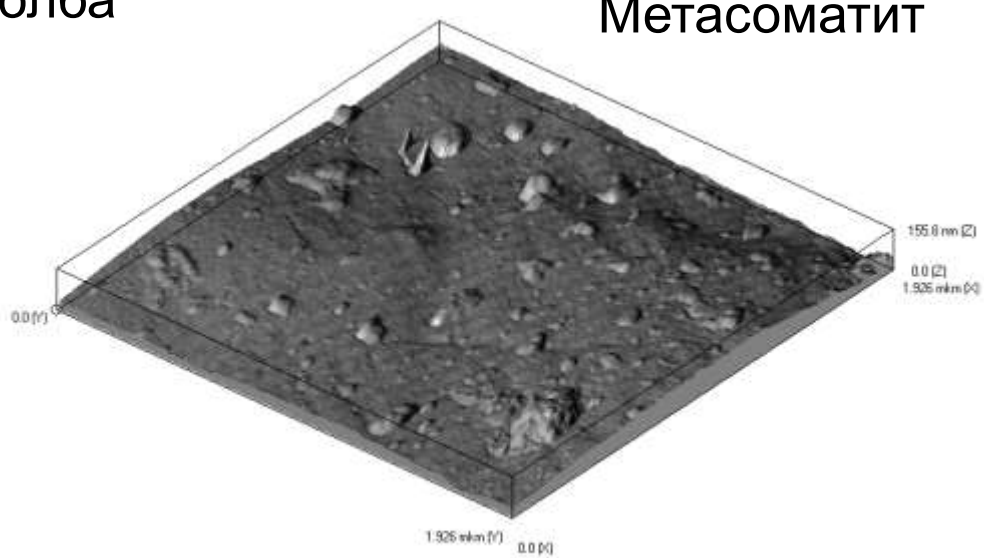
Как ни странно, помочь в этом могут сами поверхностные фазы. Поскольку они существуют только в поверхностном слое кристалла, т.е. гомотетичны его простой форме, то содержание элемента пропорционально именно топологической, а не реальной поверхности, как было бы в случае обычной адсорбции на активных центрах. Поэтому **почти все (!)** зависимости содержания, например, золота в пирите от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке на многих изученных нами месторождениях разного генетического типа являются высоко детерминированными экспонентами. Экстраполяция к нулевой поверхности, на условно бесконечный кристалл, дает содержание структурной формы Au. Именно эта величина является типохимическим признаком и, как показано на рисунке, она сильно различается для пиритов рудных тел и околорудных метасоматитов. Это и есть наиболее надежный признак для выделения генераций.

# Поверхность кристаллов пирита разного генезиса. АСМ.

Руда

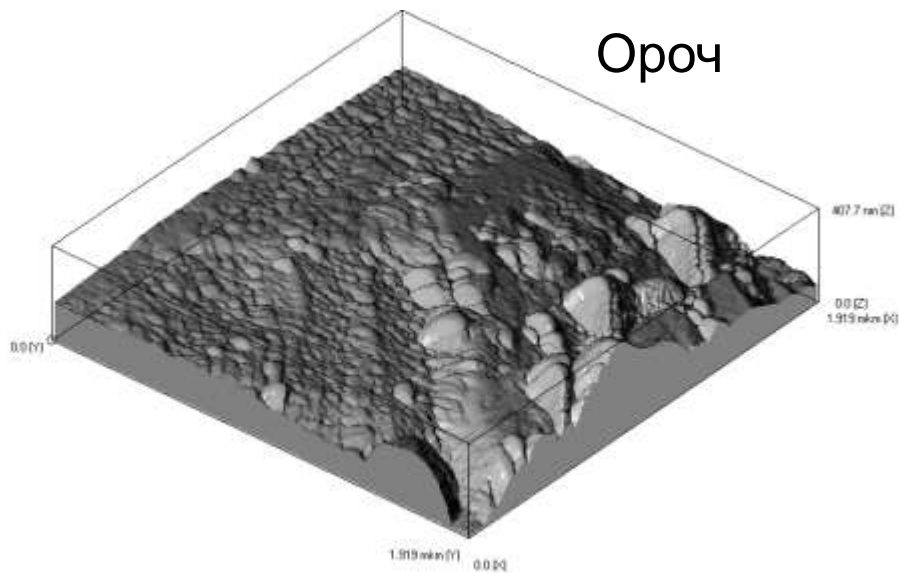


Зун-Холба

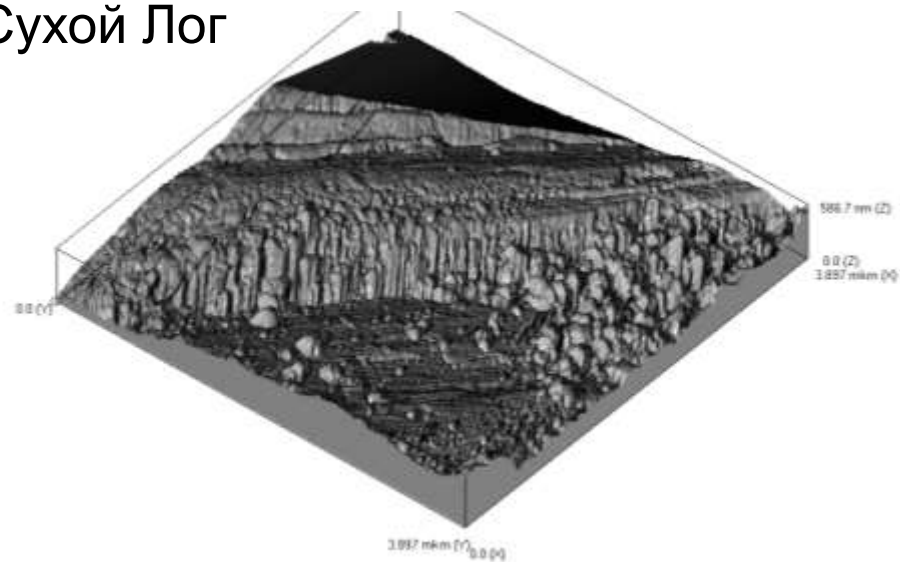


Метасоматит

Ороч

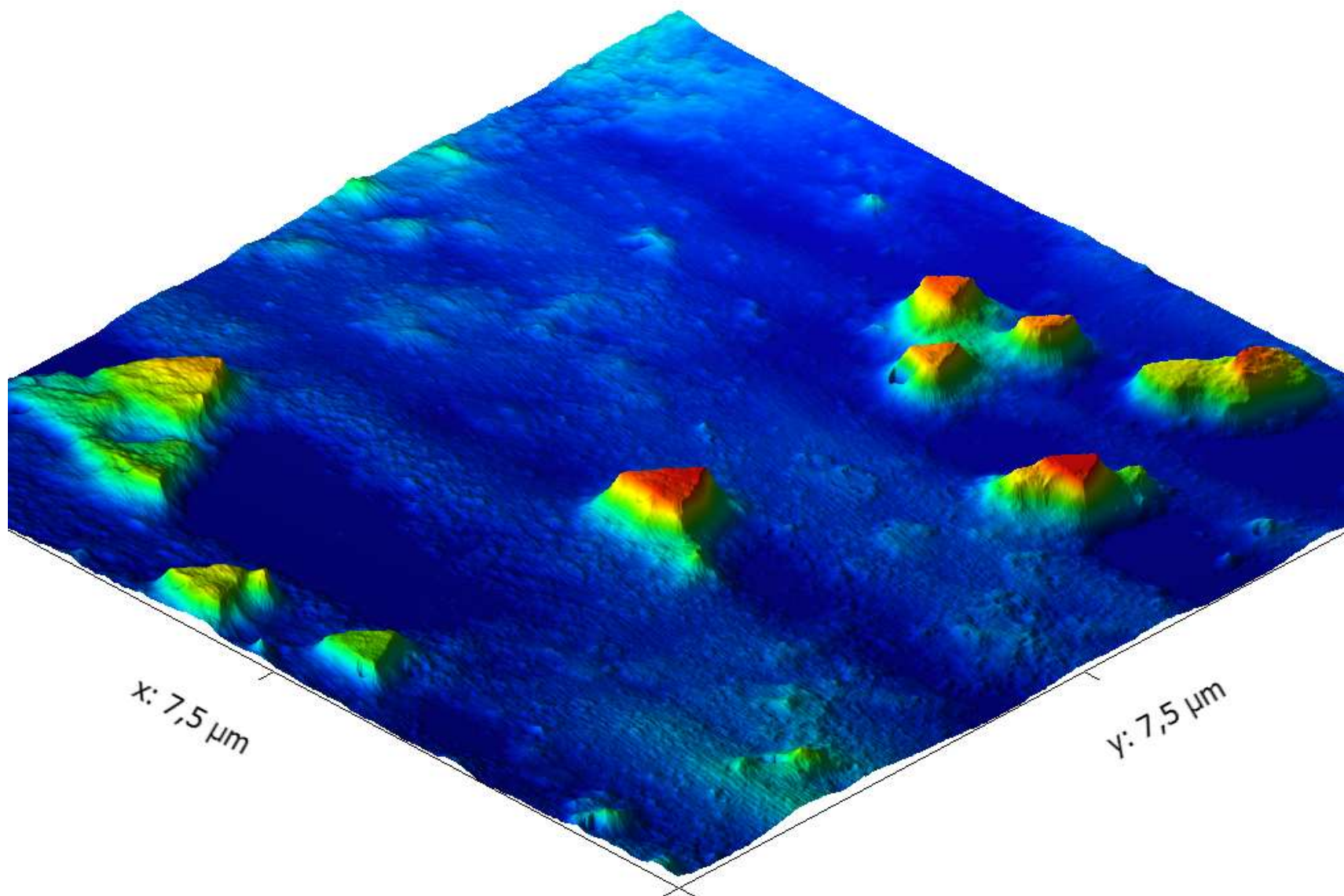


Сухой Лог





**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**



Научный семинар «Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов»  
Иркутск – Ольхон, 1-6 июля 2013 г.

# *Квазижидкие интермедиаы при нуклеации и росте наночастиц золота и сульфидов золота и платины в водных растворах*

Михлин Ю.Л., Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Романченко А.С.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск,  
[yumikh@icct.ru](mailto:yumikh@icct.ru)*



# Содержание доклада

Обоснование

Цели и задачи исследования

Наночастицы в системе  $\text{AuCl}_4^- - \text{HS}^-$

Квазижидкие интермедиаты в растворах с  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4=3$

in situ атомно-силовая микроскопия

МУРР, DLS, DOSY NMR

трансформация интермедиатов, механизм нуклеации

Применимость к другим системам

Цитратный синтез НЧ золота

Система платина – сера

Иммобилизация продуктов на носителях

Выводы

Благодарности

# Наночастицы золота и сульфида золота



Chem. Rev. 2004, 104, 293–346 293

**Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology**

Marie-Christine Daniel and Didier Astruc\*

Molecular Nanosciences and Catalysis Group, LCOO, UMR CNRS No. 5002, Université Bordeaux I, 33405 Talence Cedex, France

Received August 6, 2003

<b>Contents</b>		
1. Historic Introduction	293	6.3. AuNP Sugar Sensors
2. General Background: Quantum Size Effect and Single-Electron Transitions	294	6.4. Other AuNP Bioconjugates: Peptides, Lipids, Enzymes, Drugs, and Viruses
3. Synthesis and Assembly	296	6.5. AuNP Biosynthesis
3.1. Citrate Reduction	296	7. Catalysis
3.2. The Brust–Schiffrin Method: Two-Phase Synthesis and Stabilization by Thiols	296	7.1. Catalysis of CO Oxidation
3.3. Other Sulfur Ligands	297	7.2. Electrochemical Redox Catalysis of CO and CH <sub>3</sub> OH Oxidation and O <sub>2</sub> Reduction
3.4. Other Ligands	298	7.3. Catalysis of Hydrogenation of Unsaturated Substrates
3.4.1. Phosphine, Phosphine Oxide, Amine, and Carboxylate Ligands	298	7.4. Catalysis by Functional Thiolate-Stabilized AuNPs
3.4.2. Isocyanide	298	7.5. Other Types of Catalysis
3.4.3. Acetone	298	8. Nonlinear Optics (NLO)
3.4.4. Iodine	298	9. Miscellaneous Applications
3.5. Microemulsion, Reversed Micelles, Surfactants, Membranes, and Polyelectrolytes	298	10. Conclusion and Perspectives
3.6. Seeding Growth	298	11. Acknowledgment
3.7. Physical Methods: Photochemistry (UV, Near-IR), Sonochemistry, Radiolysis, and Thermolysis	298	12. Abbreviations
3.8. Solubilization in Fluorous and Aqueous Media	299	13. References
3.9. Characterization Techniques	300	
3.10. Bimetallic Nanoparticles	303	
3.11. Polymers	304	
3.12. Dendrimers	307	
3.13. Surfaces, Films, Silica, and Other AuNP Materials	308	
4. Physical Properties	312	
4.1. The Surface Plasmon Band (SPB)	312	
4.2. Fluorescence	314	
4.3. Electrochemistry	315	
4.4. Electronic Properties Using Other Physical Methods	315	
5. Chemical, Supramolecular, and Recognition Properties	317	
5.1. Reactions of Thiolate-Stabilized AuNPs	317	
5.2. Supramolecular Chemistry	318	
5.3. Molecular Recognition	319	
5.3.1. Redox Recognition Using Functionalized AuNPs as Exoreceptors	319	
5.3.2. Miscellaneous Recognition and Sensors	320	
6. Biology	321	
6.1. DNA–AuNPs Assemblies and Sensors	321	
6.2. AuNP–Er	321	

- Au НС – S-R лиганд защитной оболочки
- композиты Au НС – сульфид металла
- сульфид-ионы как реагент-восстановитель при получении НС Au<sup>0</sup>
- наночастицы Au<sub>2</sub>S
- «невидимое» золото в минеральных системах

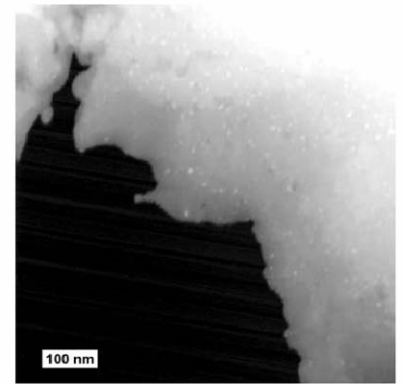
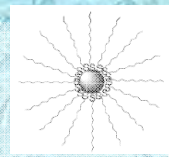


FIGURE 2. HAADF STEM image of Au particles (light contrast particles) dispersed throughout an As-rich iron sulfide matrix.

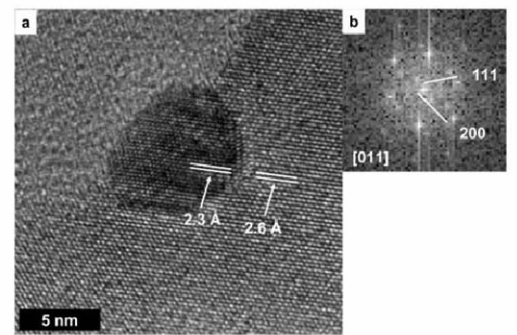
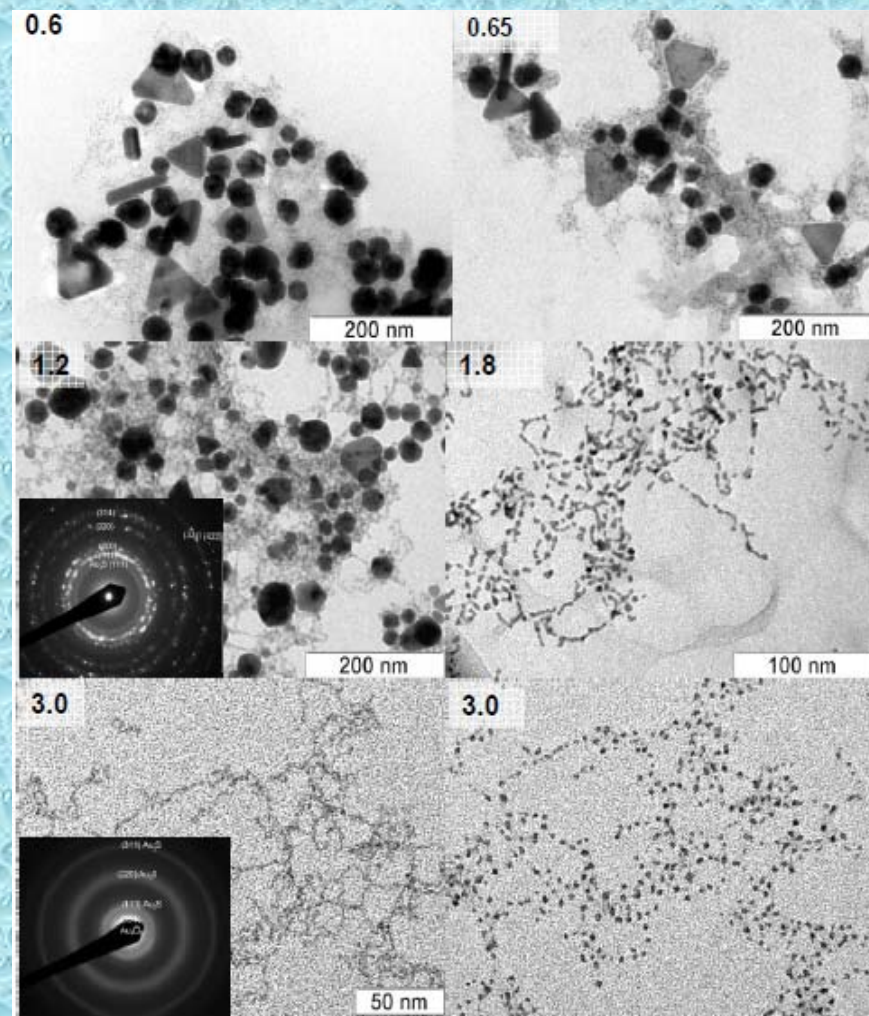
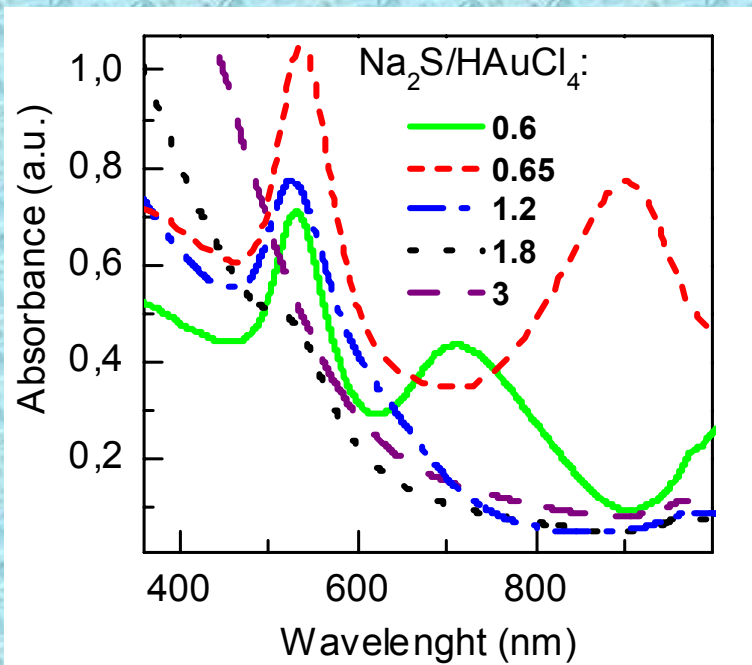


FIGURE 4. (a) HRTEM image of a gold particle in a polycrystalline matrix. An As-rich iron sulfide domain partially surrounds the gold particle. Note that the gold particle and the crystalline sulfide domain share a common lattice fringe despite the change in lattice dimension noted on the figure. (b) In the fast Fourier transform image, the diffraction maxima were indexed to be those of gold [011].

> 5 тыс. цитирований

Palenik C.S. et al., *Am. Mineral.* 2004, **89**, 1359

# Коллоидные наночастицы, образующиеся в водных растворах $\text{AuCl}_4^-$ - $\text{Na}_2\text{S}$



core/shell  $\text{Au}_2\text{S}/\text{Au}^0$  NPs (H.S. Zhou et al. *Phys. Rev. B* 1994, **50**, 12052 and others)

- aggregation of  $\text{Au}^0$  NPs (T.J. Norman et al. *J. Phys. Chem. B* 2002, **106**, 7005)

- non-spherical  $\text{Au}^0$  NPs

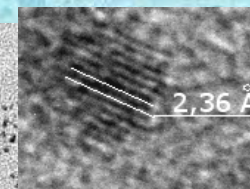
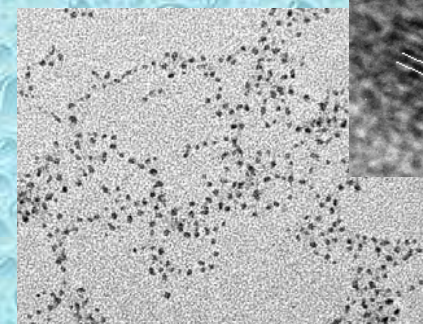
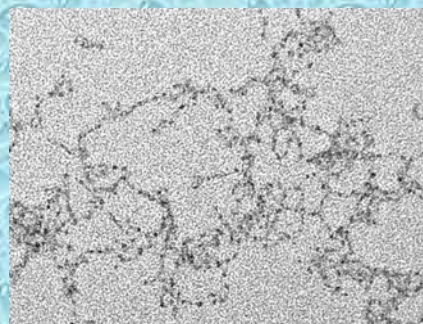
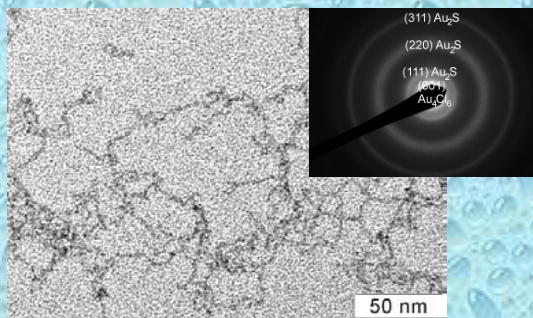
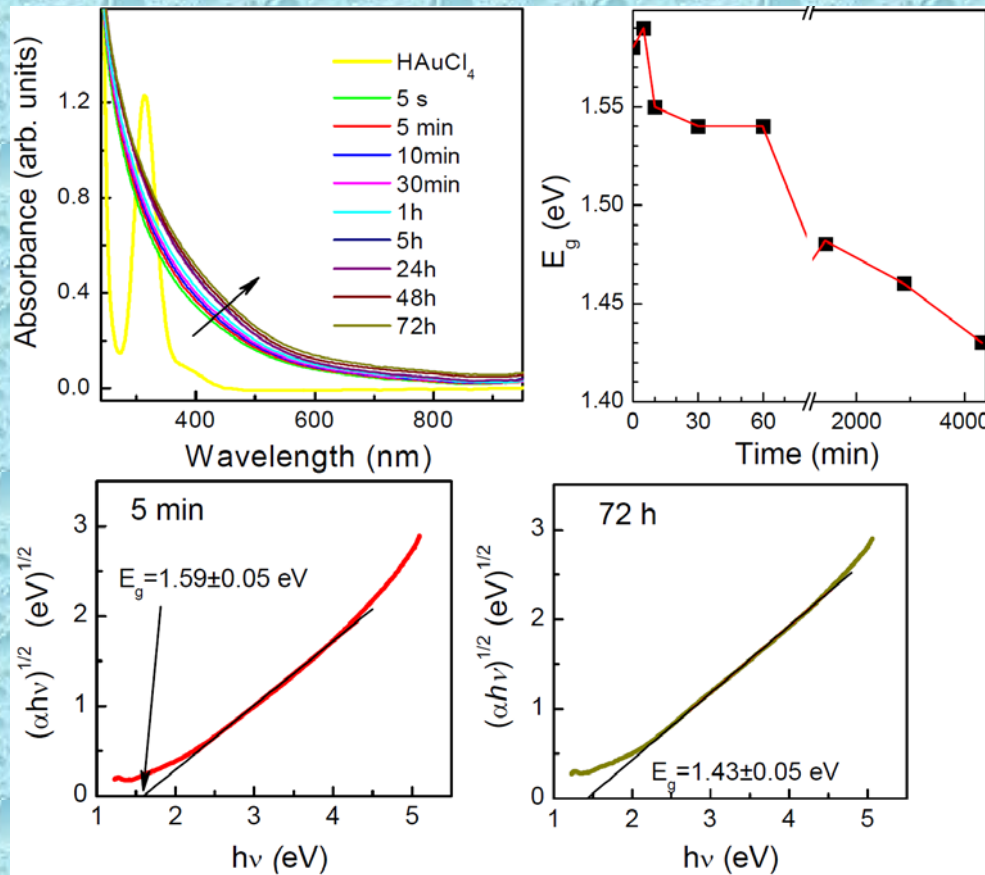
Yu. Mikhlin et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, **11**, 5445

## Цели работы

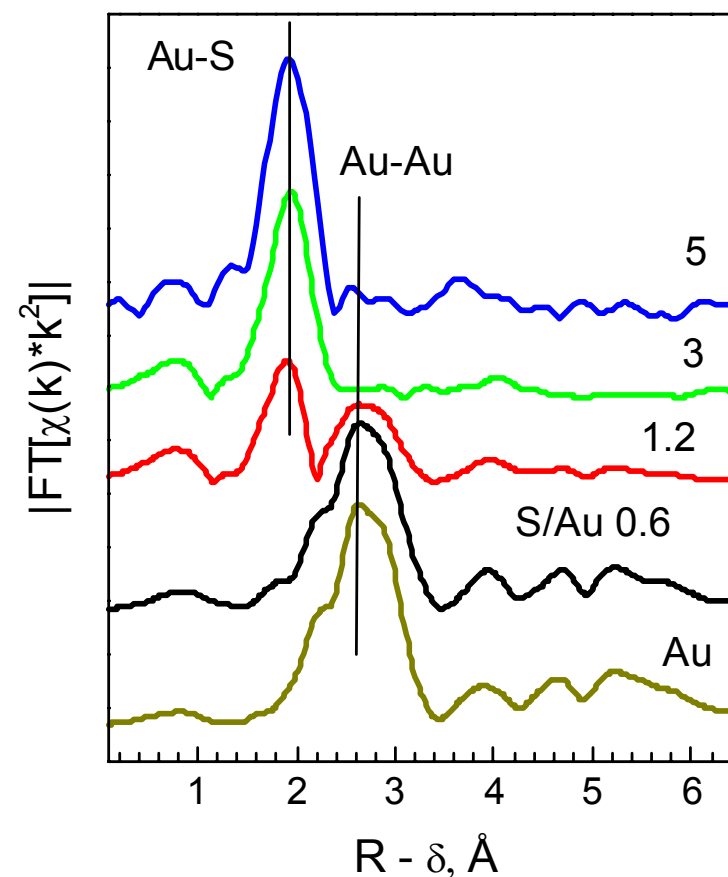
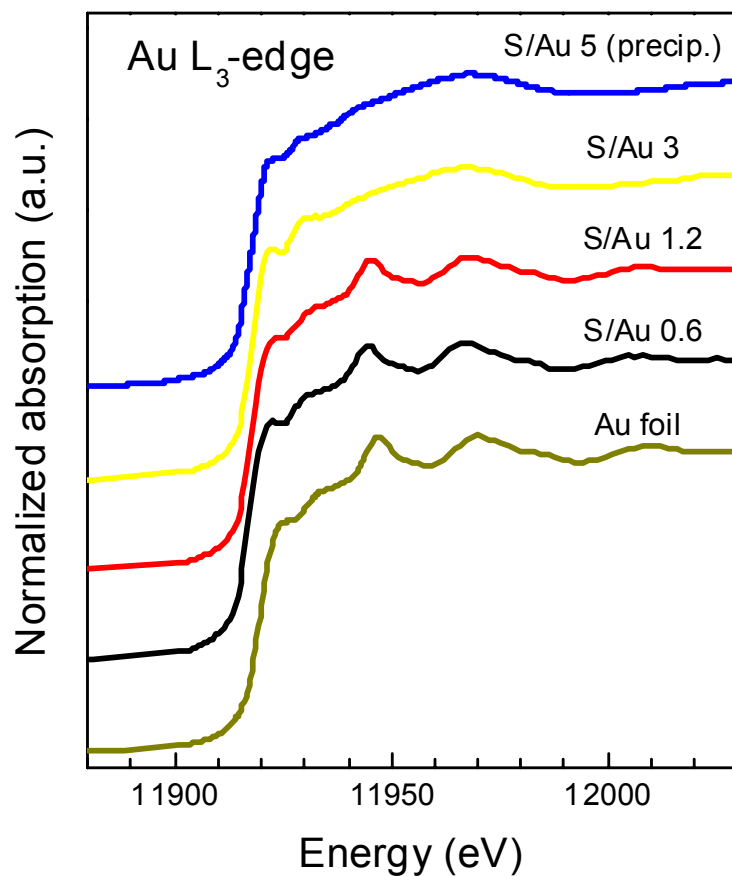
Изучение механизма нуклеации и начальных стадий образования НЧ в водных растворах

- исследование условий образования и характеристик нано, субмикронных интермедиатов в системе  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4=3$
- изучение особенностей взаимодействия интермедиатов с твердыми подложками
- поиск и изучение интермедиатов в других системах

# Взаимодействие при $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4 = 3$



# Рентгеновские спектры Au L<sub>3</sub>-края поглощения (XANES, EXAFS) Au-S продуктов на графите



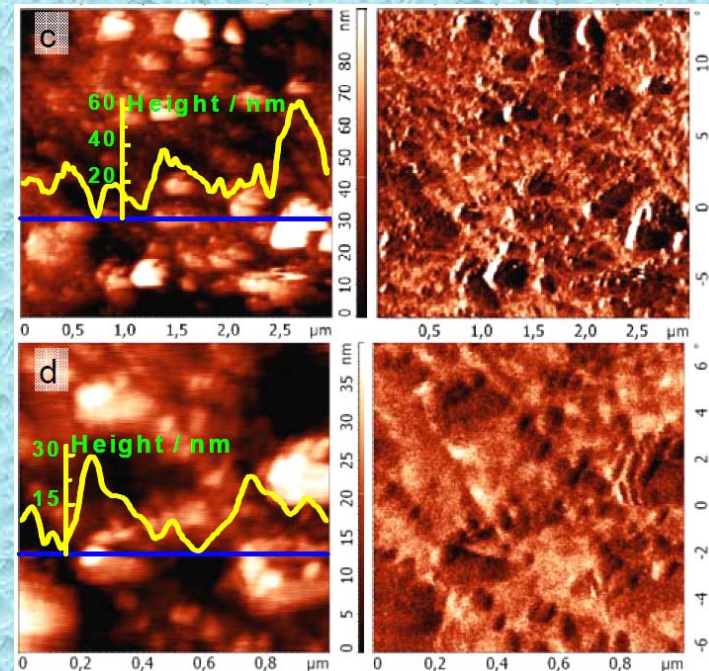
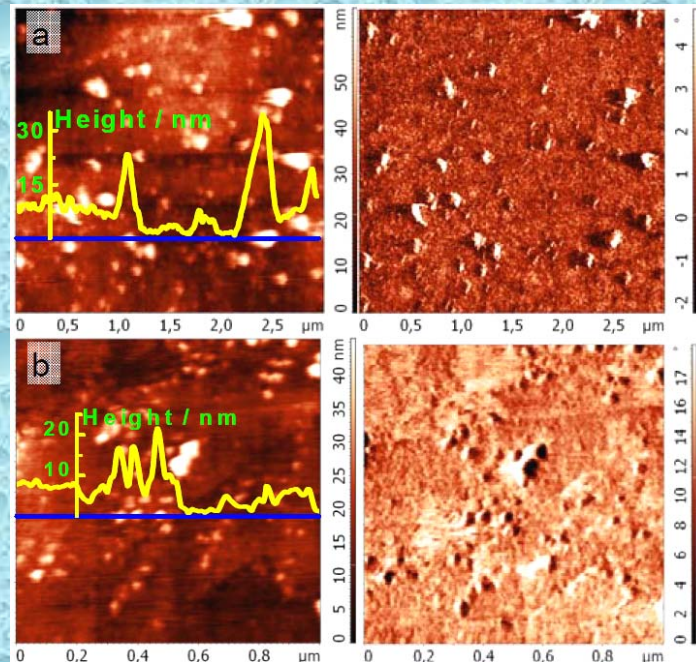
$N_{Au} = 1,4$



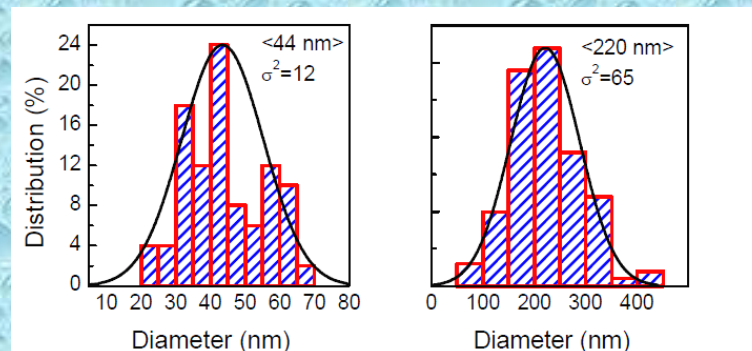
# Полуконтактная атомно-силовая микроскопия в жидкости (подложка HOPG)

20 мин

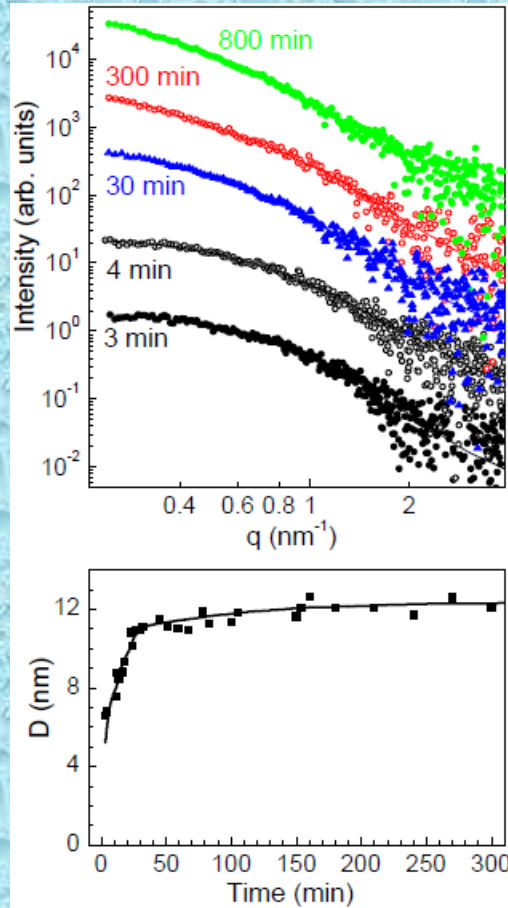
120 мин



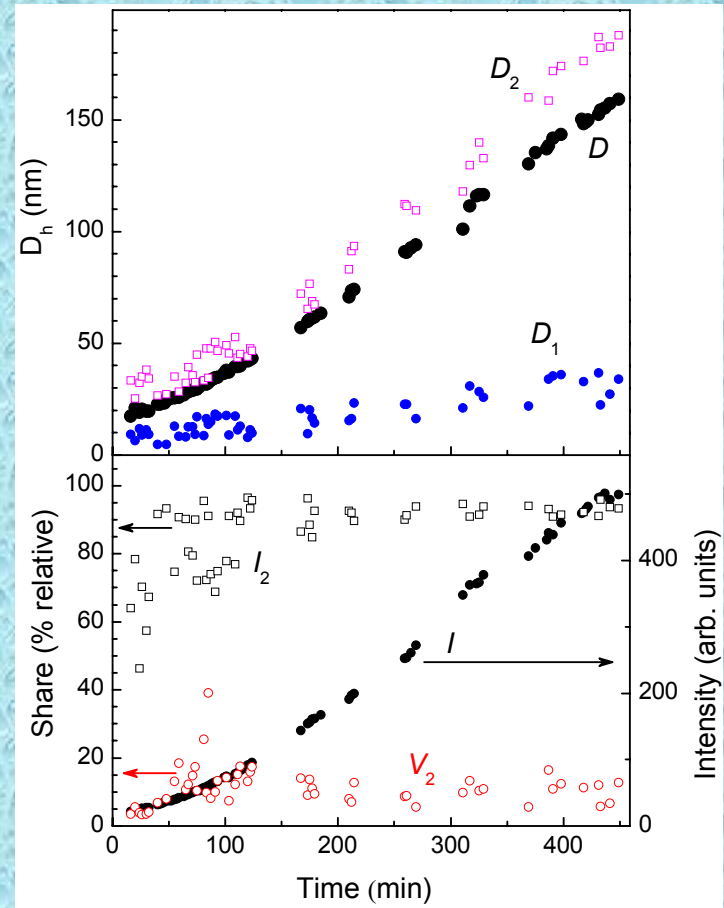
«шероховатость» ~3 нм  
«глобулы» ~40 нм  
«плотные капли» ~200 нм  
«конденсат» на HOPG



# МУРР и DLS растворов с $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4 = 3$



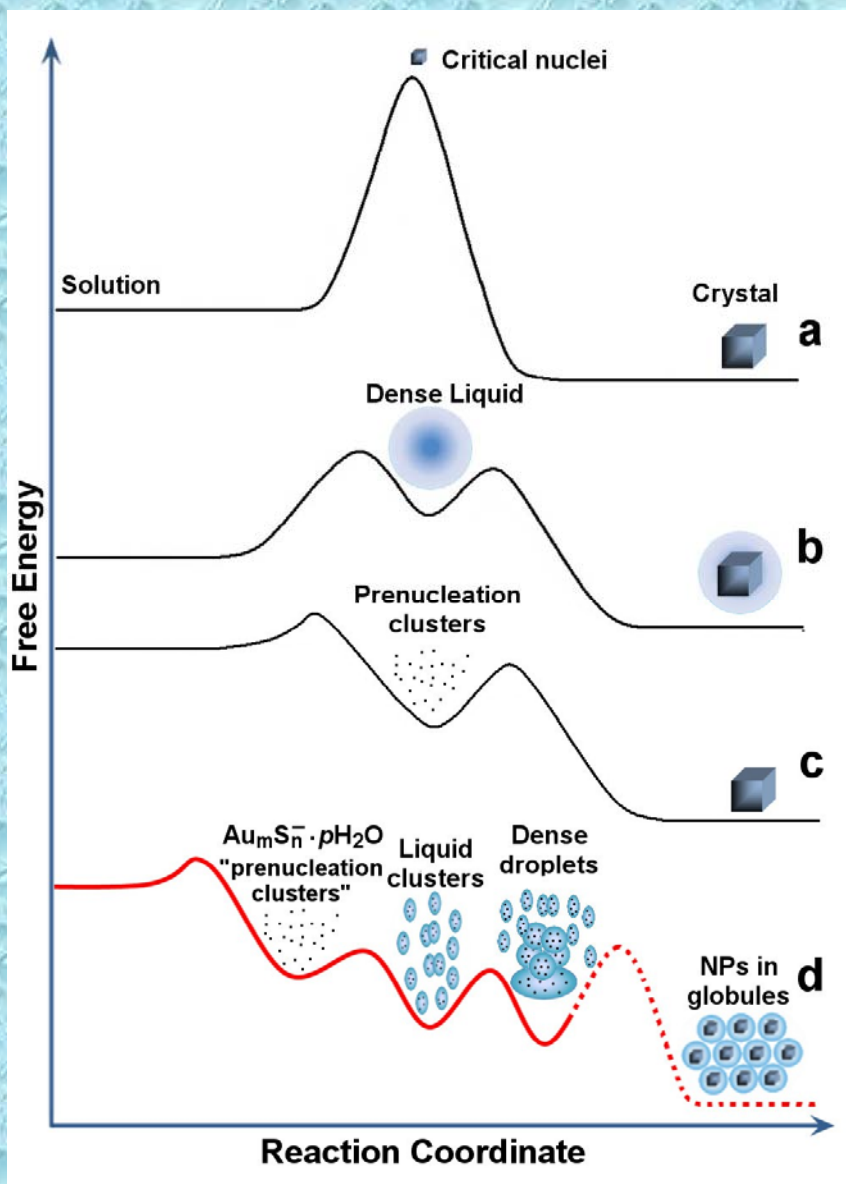
**МУРР**, MySpot beamline (BESSY II)  
Austrian SAXS beamline (ELETTRA)



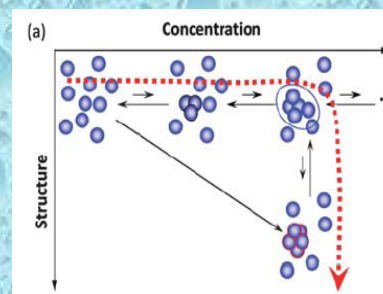
**DLS (ФКС)**, ИХР СО РАН

«жидкие кластеры» ~12 нм → глобулы ~40 нм →  
→ агрегаты глобул ~ 200 нм → «плотные капли»

# Механизм нуклеации



классический механизм

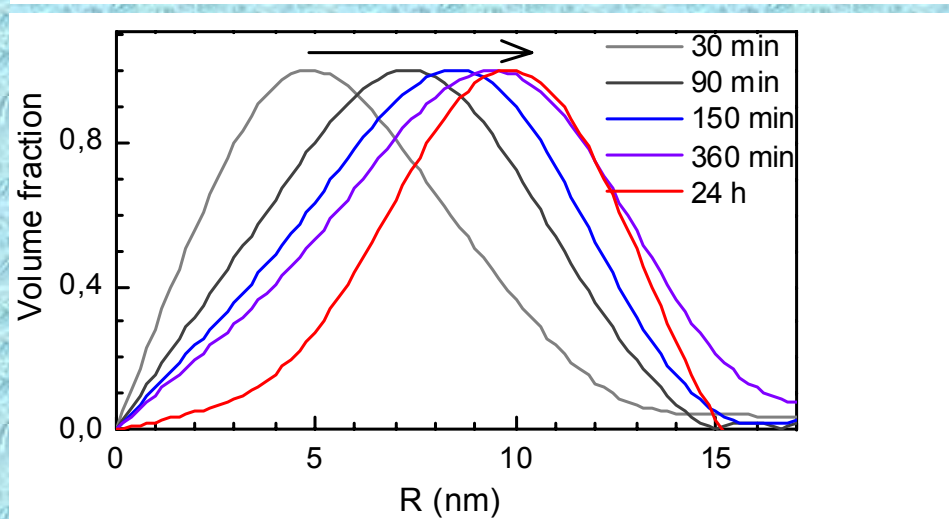
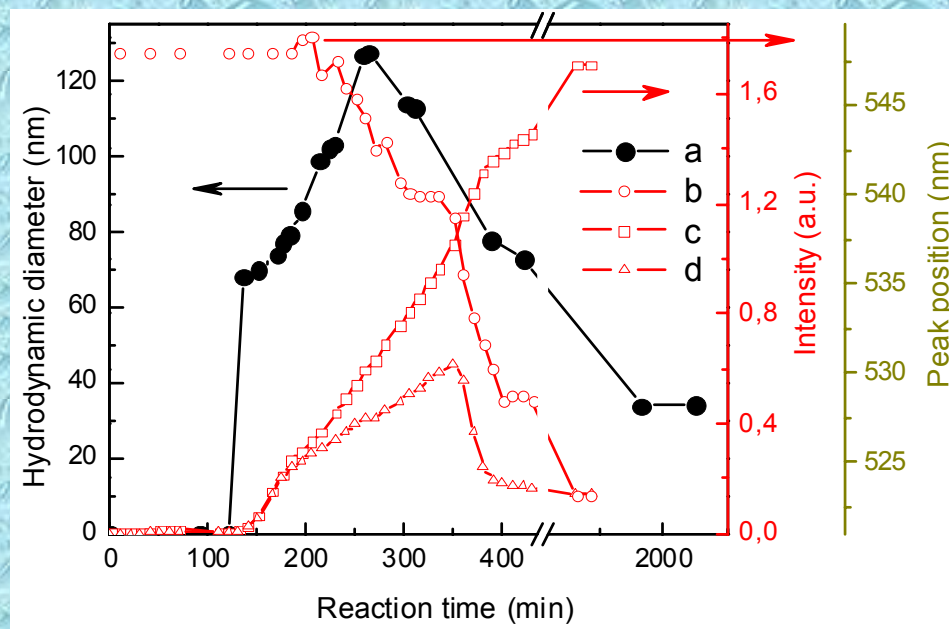
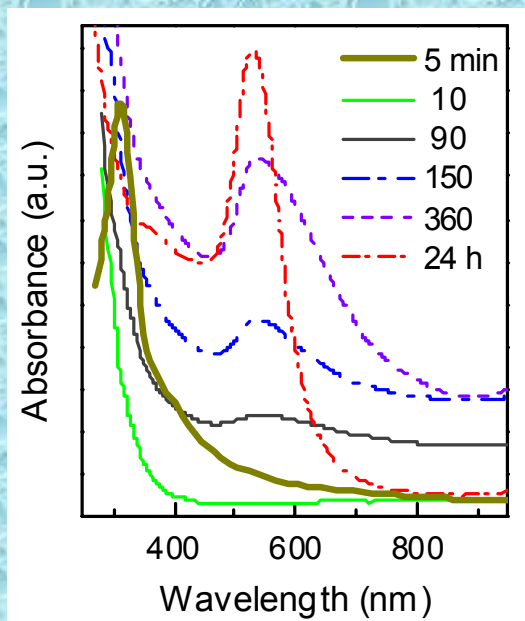


двухстадийный механизм («плотные капли» при кристаллизации белков)  
Р. Vekilov и др.

преднуклеационные кластеры (ПНК)

ПНК – жидкие кластеры – плотные капли

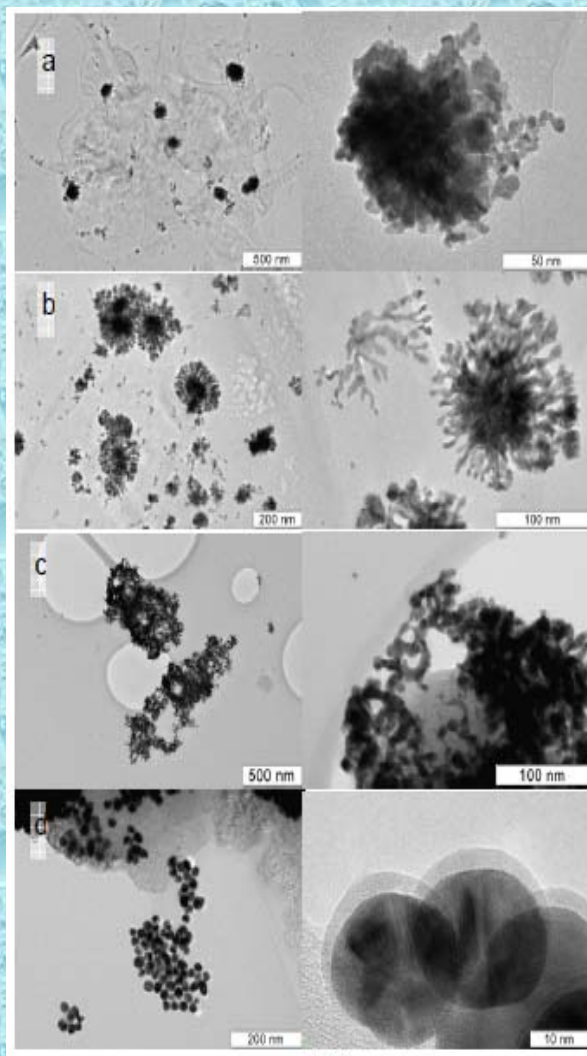
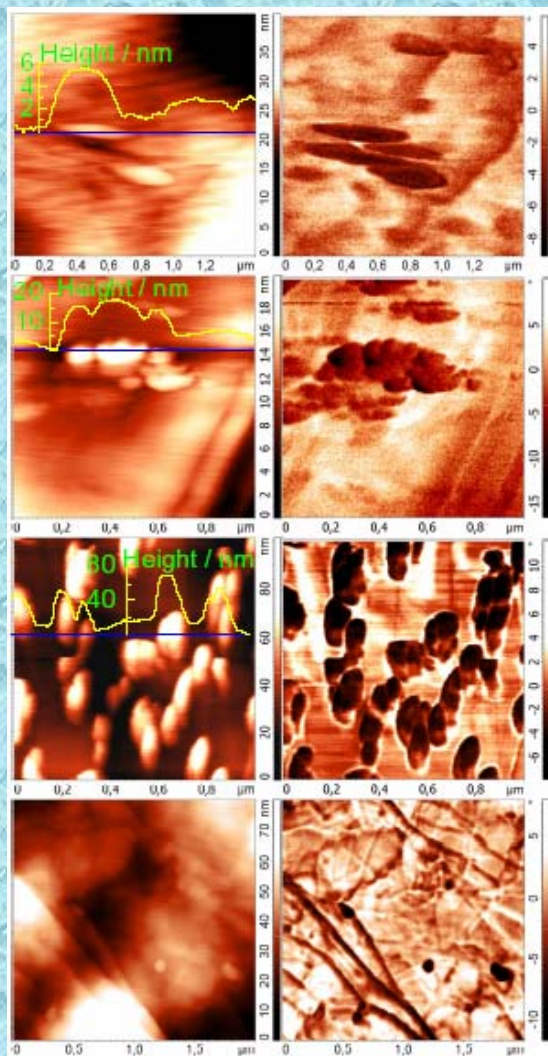
# Оптические спектры, данные DLS и МУРР для цитратного синтеза наночастиц Au<sup>0</sup>



# Данные микроскопии и РФЭС для промежуточных продуктов цитратного синтеза

*in situ* АСМ

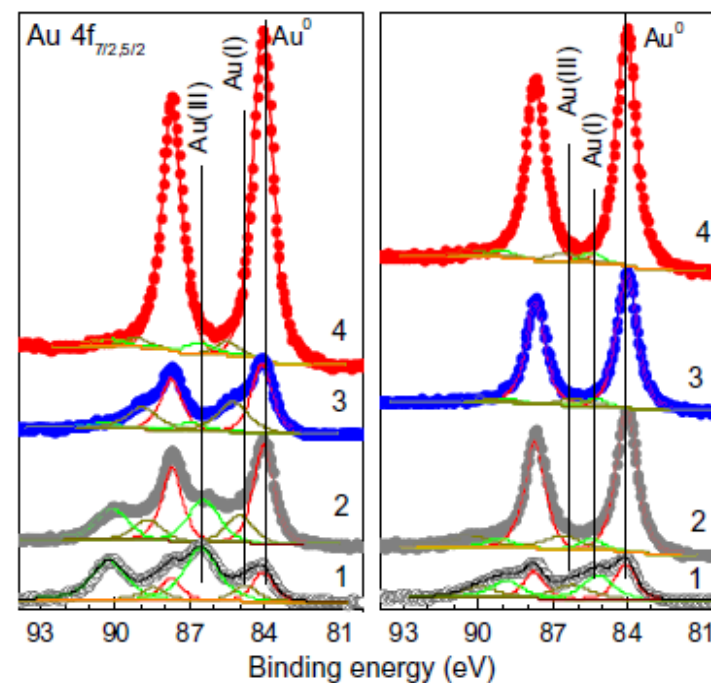
ПЭМ



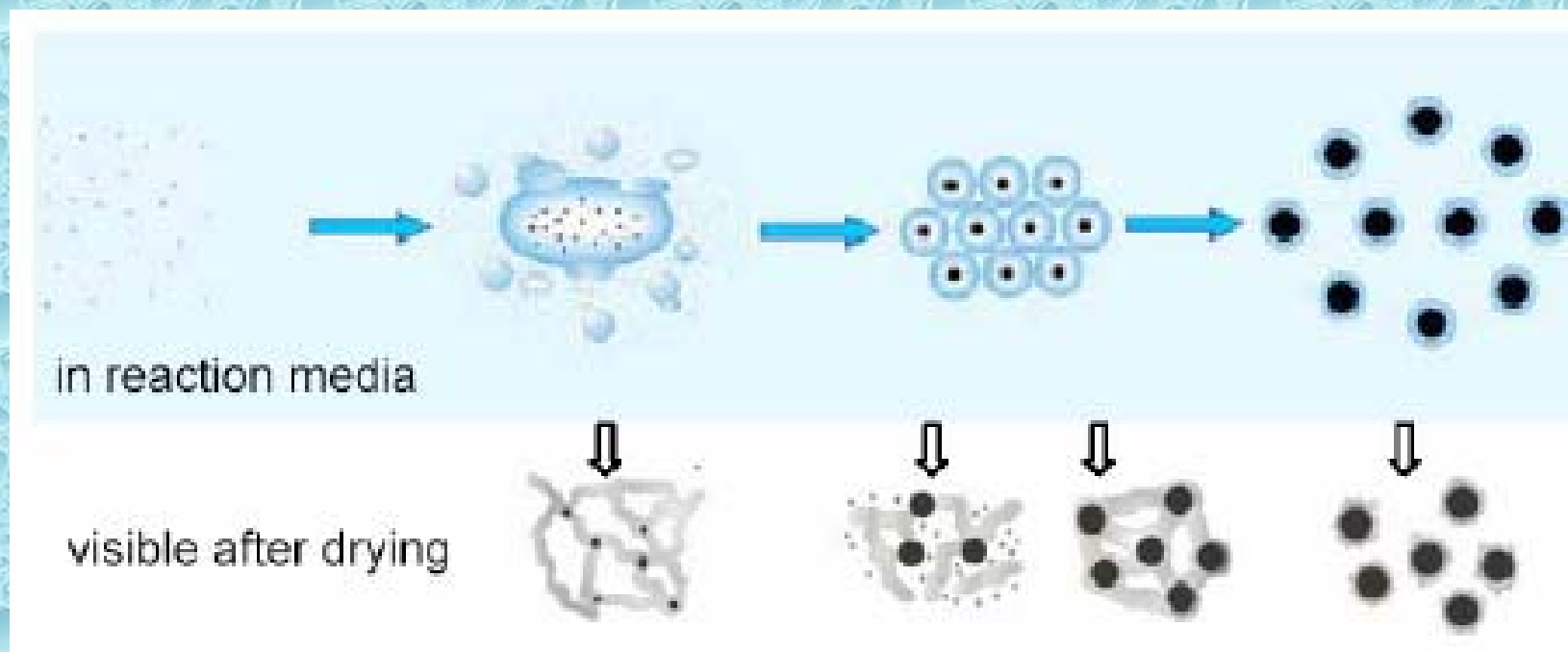
РФЭС на НОРГ

$\text{citrate}/\text{AuCl}_4^- = 3$

$=10$



# Нуклеация и рост нанокристаллов Au<sup>0</sup> в цитратной системе



Journal of Colloid and Interface Science 362 (2011) 330–336

Contents lists available at ScienceDirect



Journal of Colloid and Interface Science

[www.elsevier.com/locate/jcis](http://www.elsevier.com/locate/jcis)

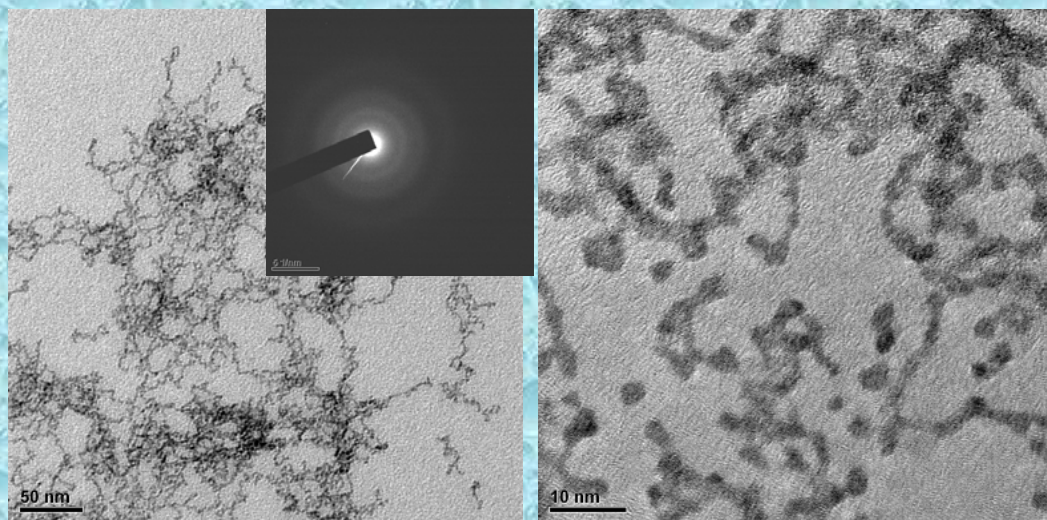
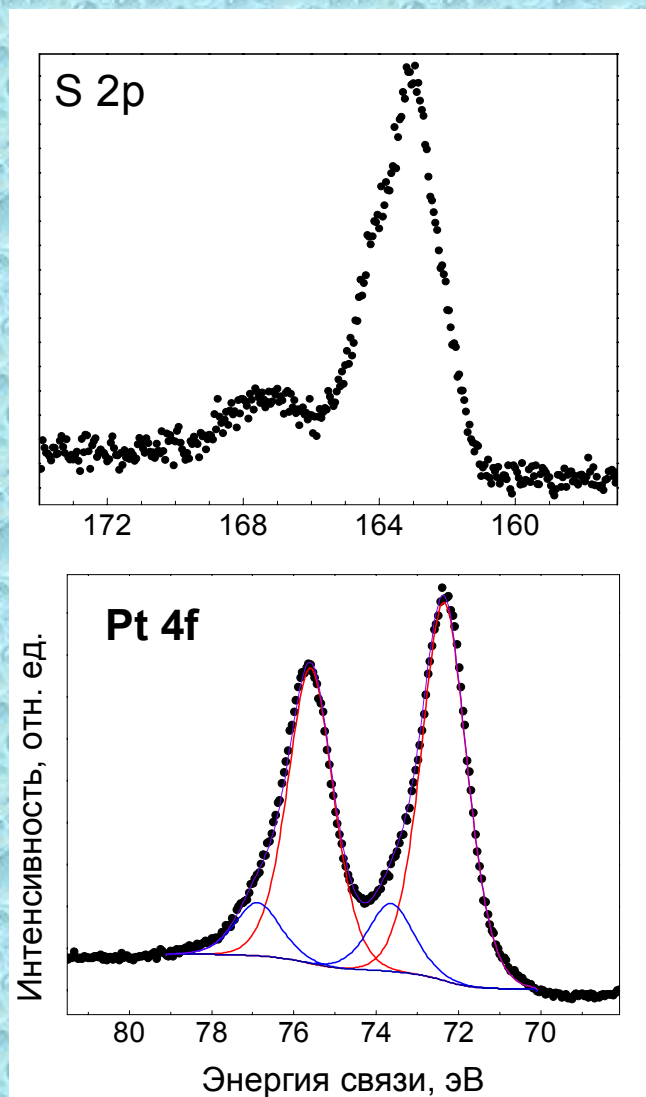
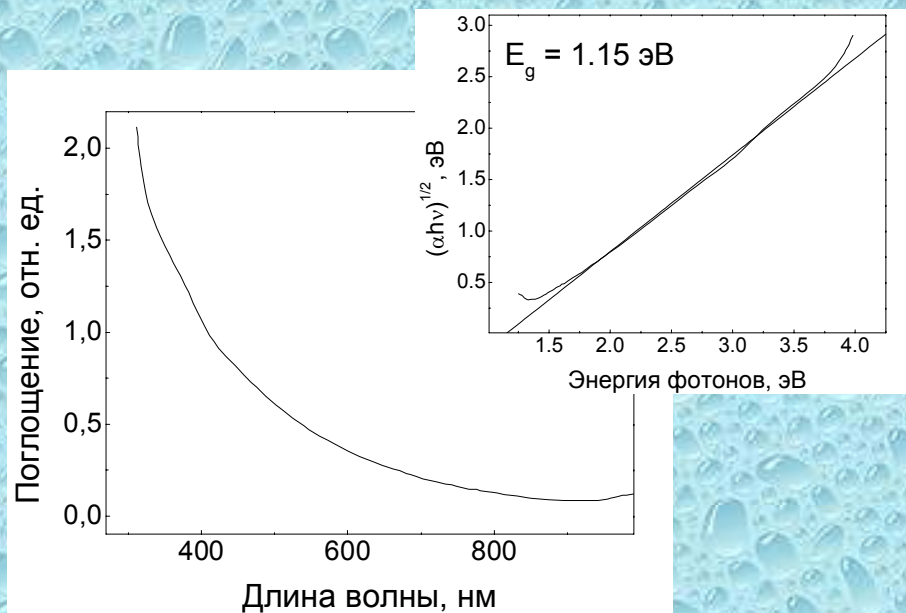
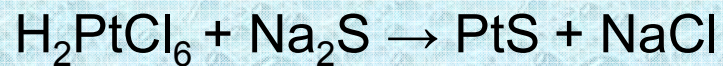


Submicrometer intermediates in the citrate synthesis of gold nanoparticles:  
New insights into the nucleation and crystal growth mechanisms

Yuri Mikhlin<sup>a,\*</sup>, Anton Karacharov<sup>a</sup>, Maxim Likhatski<sup>a</sup>, Tatyana Podlipskaya<sup>b</sup>, Yan Zubavichus<sup>c</sup>,  
Alexey Veligzhanin<sup>c</sup>, Vladimir Zaikovski<sup>d</sup>

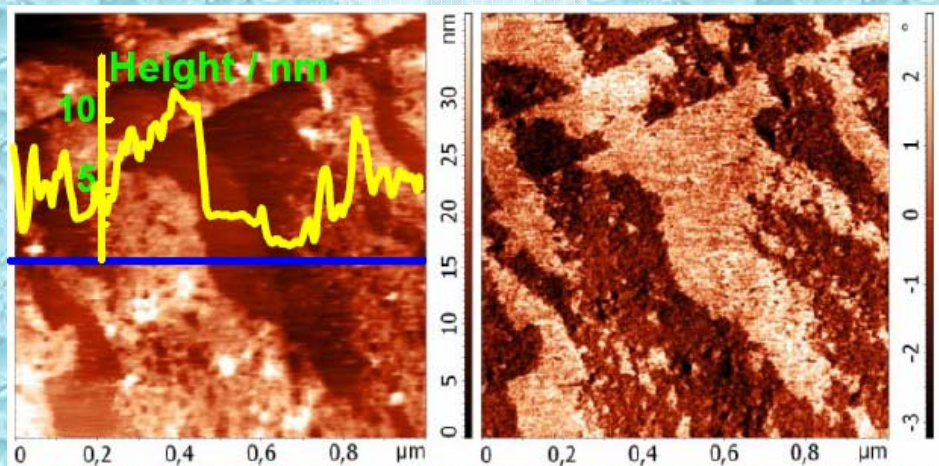


# Образование сульфидов Pt



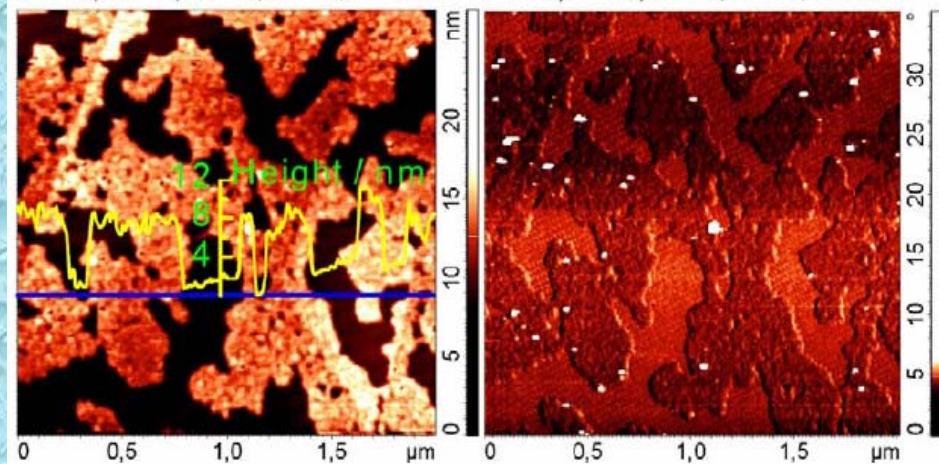
# Иммобилизованные продукты реакции $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4=3$

на НОРГ

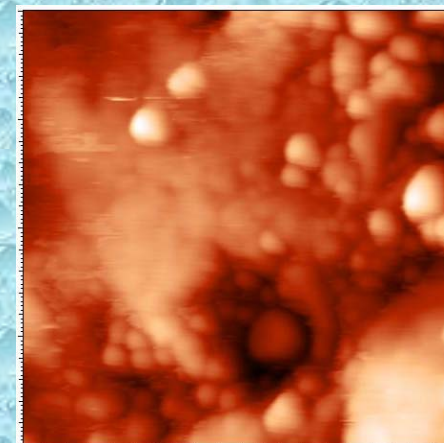


в растворе  
(участки, свободные от «капель»)

на пирите



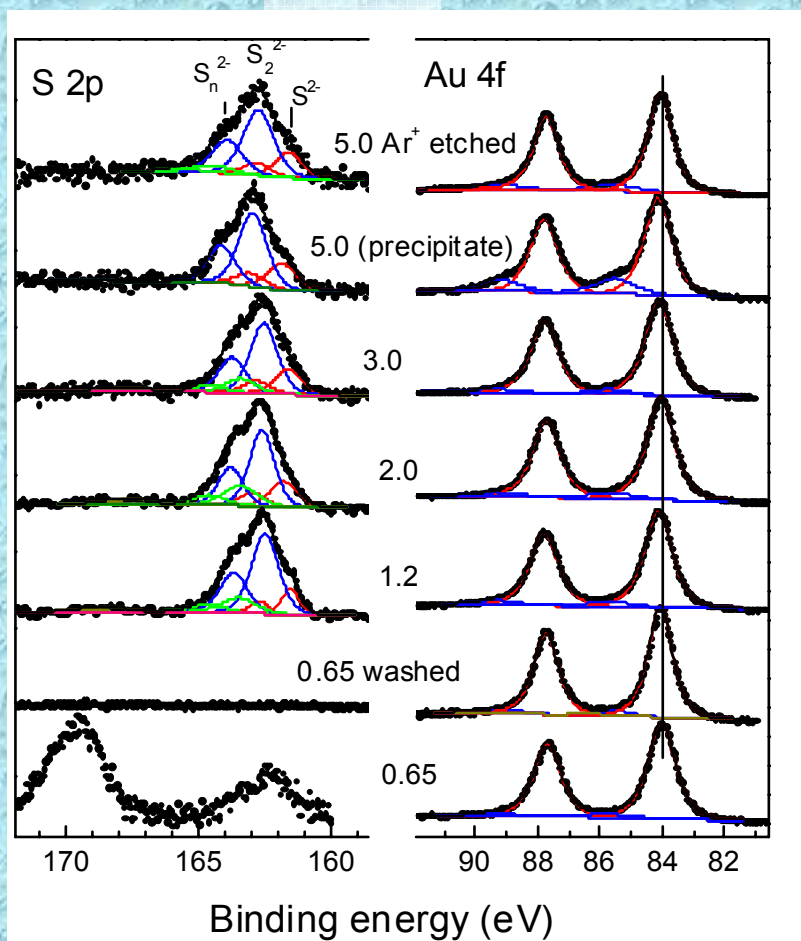
после  
высушивания



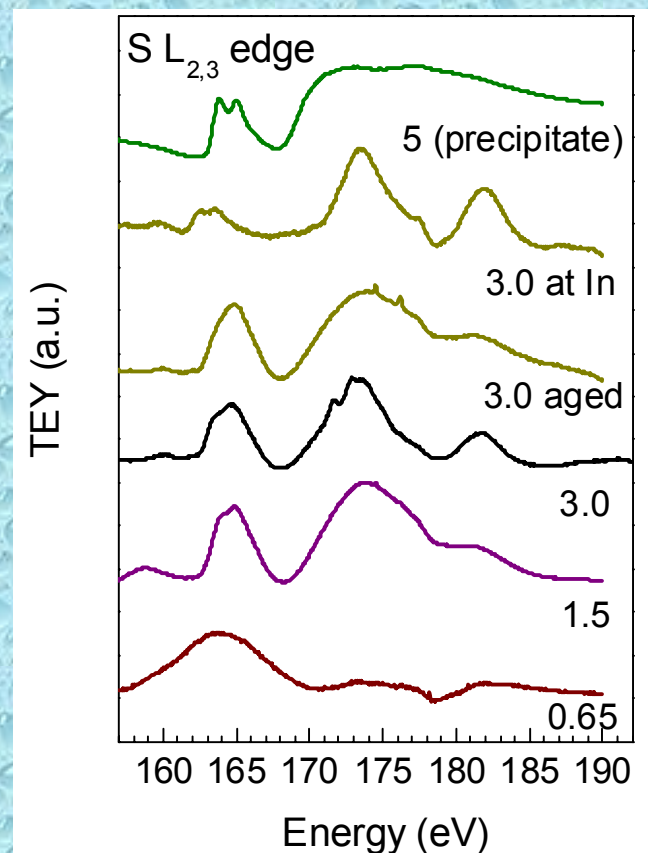


# Анализ поверхности продуктов реакций $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4$ , осажденных на HOPG

РФЭС

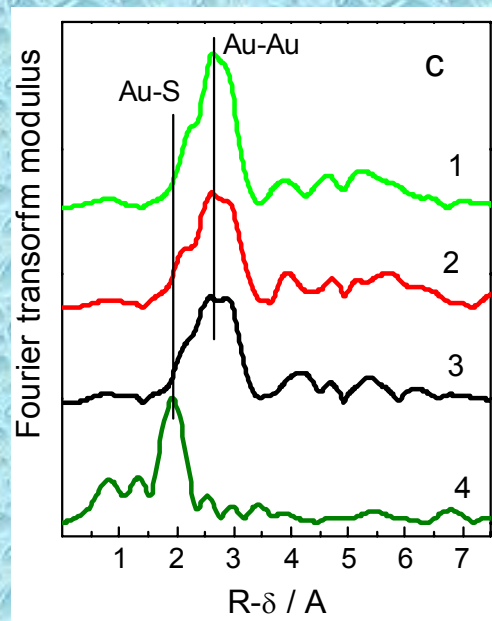
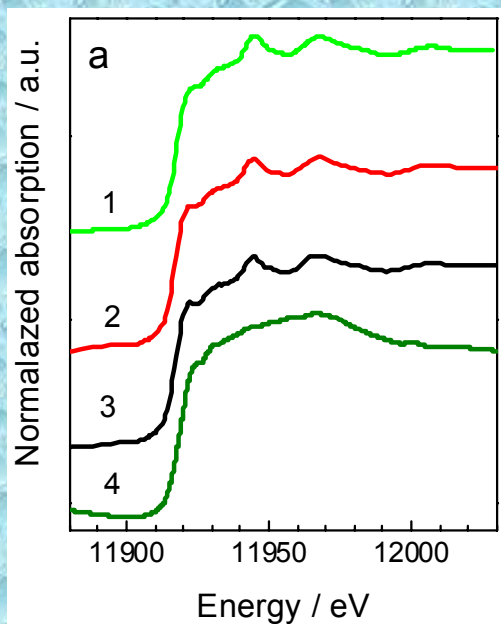


XANES

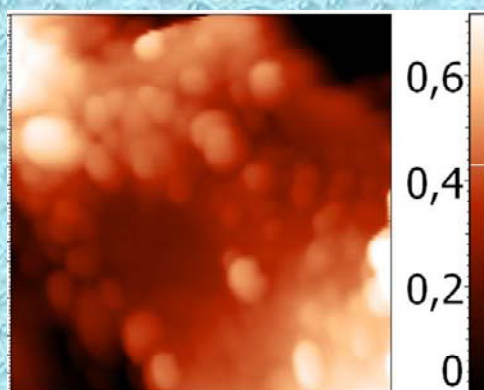


атомные отношения  $\text{S}/\text{Au} = 0.7-0.8$   
 $\text{S}/\text{Au} = 1.5$  для осадка (5) сульфида золота ( $\text{Au}_2\text{S}$ )

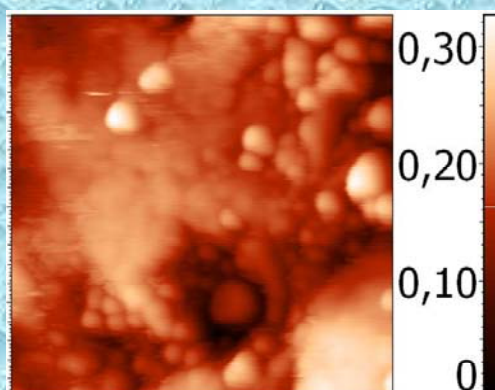
# Рентгеновские спектры Au L<sub>3</sub>-края поглощения Au-S продуктов на пирите



- 1 - Au фольга  
продукты, полученные  
при отношениях
- 2 -  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4=0,6$
- 3 -  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4=1,2$
- 4 -  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4= 3$



$\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4 = 0.6$

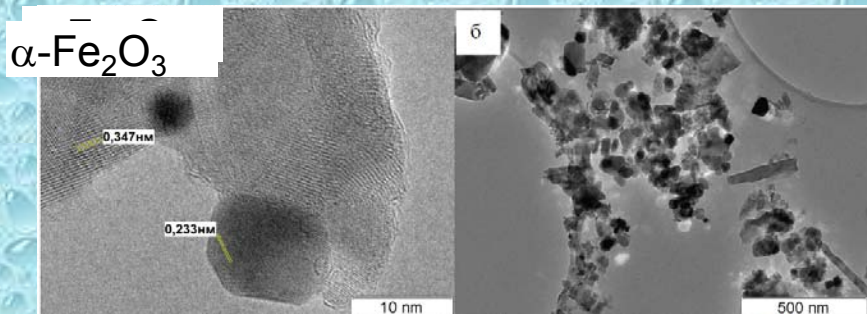


$\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4 = 3$

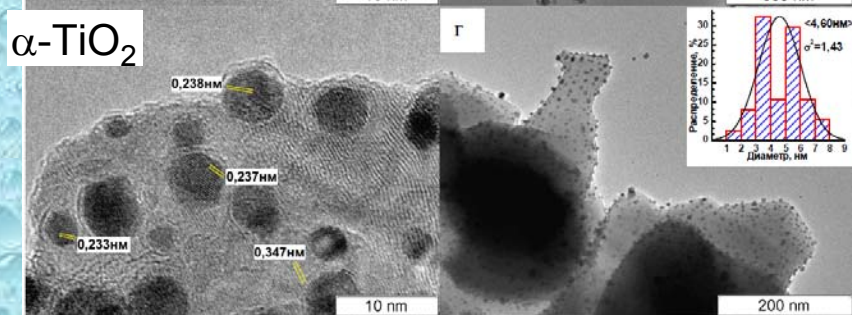
Поверхностный слой  
сульфидов золота  
разлагается

Yu. Mikhlin et al.  
J. Electron Spectrosc. 2010  
Ore Geol. Rev. 2012

# Осаждение золота на дисперсных оксидах

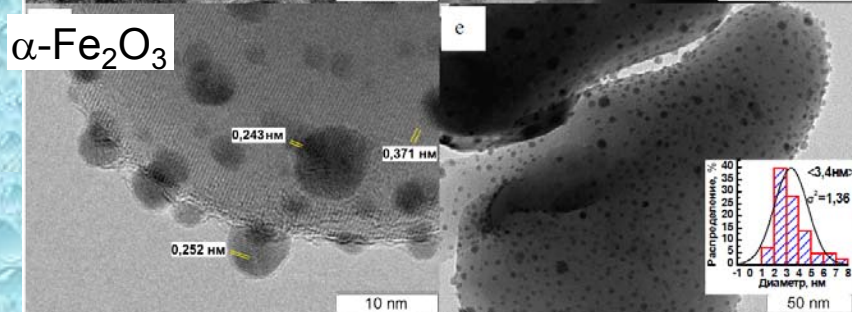


из раствора 1 mM  $\text{HAuCl}_4$



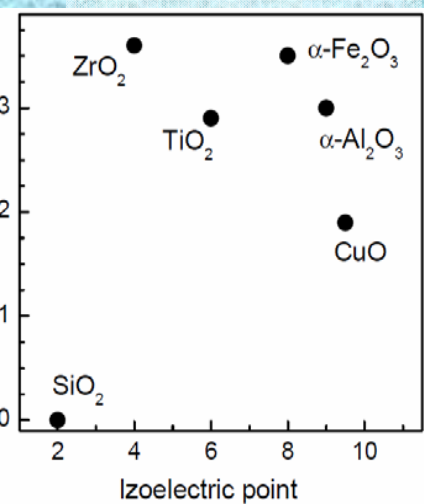
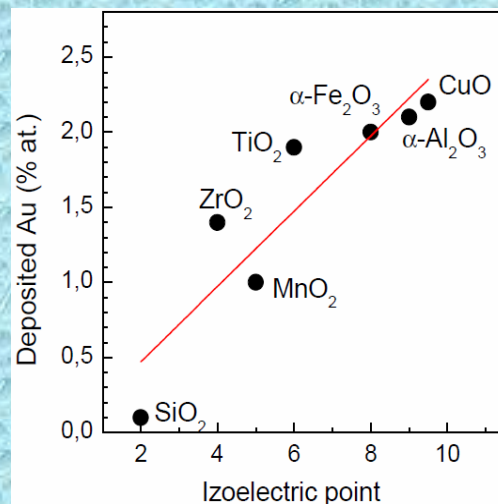
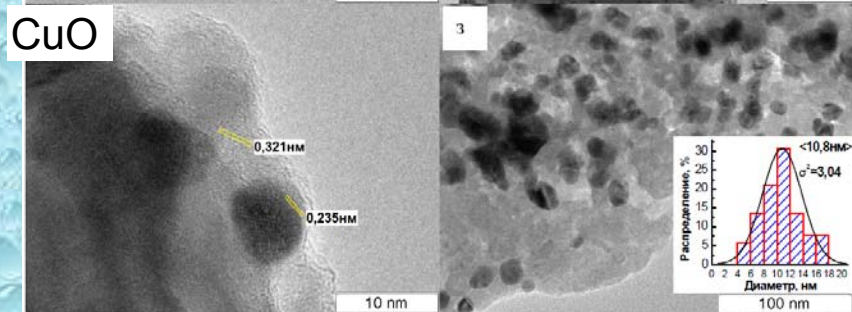
из раствора с  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4=3$

по данным РФЭС



через 1 ч

24 ч после приготовления



## Некоторые выводы

- 1) В реакциях в водных растворах, где нуклеация заторможена, обнаружено образование квазижидких нано- и субмикронных продуктов – ~12 нм кластеров, 40-50 нм глобул и их агрегатов, и «плотных капель».
- 2) Предполагается, что квазижидкие интермедиаты образуются за счет флуктуаций концентрации «преднуклеационных кластеров», нуклеация происходит в «каплях»
- 3) Из растворов с соотношением  $\text{Na}_2\text{S} / \text{HAuCl}_4$  сульфид золота, близкий к  $\text{Au}_2\text{S}$  со структурой куприта, осаждается в виде тонкой пленки, «смачивающей» поверхность, или высокодисперсных наночастиц.
- 4) Поверхностный слой осажденного сульфида золота подвергается разложению на воздухе и в вакууме с образованием наночастиц металла с покрытием полисульфидного типа.

# Наши благодарности

DLS – Т.Ю. Подлипская, А.И. Булавченко (ИНХ СО РАН)

EXAFS – С.Б. Эренбург, С.В. Трубина (ИНХ СО РАН)

TEM – В.И. Зайковский (ИК СО РАН)

SAXS – Я. Зубавичусу, А. Вылегжанину (РНЦ Курчатовский Институт),  
I. Zizak (HZB, BESSY II), H. Amenitsch (ELETTRA, TU Graz)

За финансовую поддержку:

РФФИ (12-03-31178), Программа ОНЗ 5.1, ИП СО РАН №89,

Двусторонняя программа “Russian-German Laboratory at BESSY II” ,  
центры СИ BESSY II, ELETTRA

The background of the slide is a dense, repeating pattern of small, realistic water droplets. Each droplet is rendered with soft shading and highlights, giving it a three-dimensional appearance. The droplets are scattered across a light blue, slightly textured surface, creating a fresh and clean aesthetic.

**Спасибо за внимание!**

# Рентгенографическое исследование лазурита – природного квазикристалла из Прибайкалья

**А.Н. Сапожников**

*Институт геохимии им.А.П.Виноградова  
СО РАН, Иркутск*



## Предыстория: Лазурит - $(\text{Na}, \text{Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$

Лазурит - минерал группы содалита известен человечеству свыше 5000 лет. Он ценился в Древнем Египте на вес золота и со средних веков используется церковью как устойчивый краситель, передающий божественную синеву небес обетованных. В наши дни лазурит как пигмент заменен ультрамарином, промышленный синтез которого был разработан в первой половине 19 столетия. Однако, лазурит сохраняет свое значение как самоцвет с относительно редкой в мире минералов глубокой синей окраской.

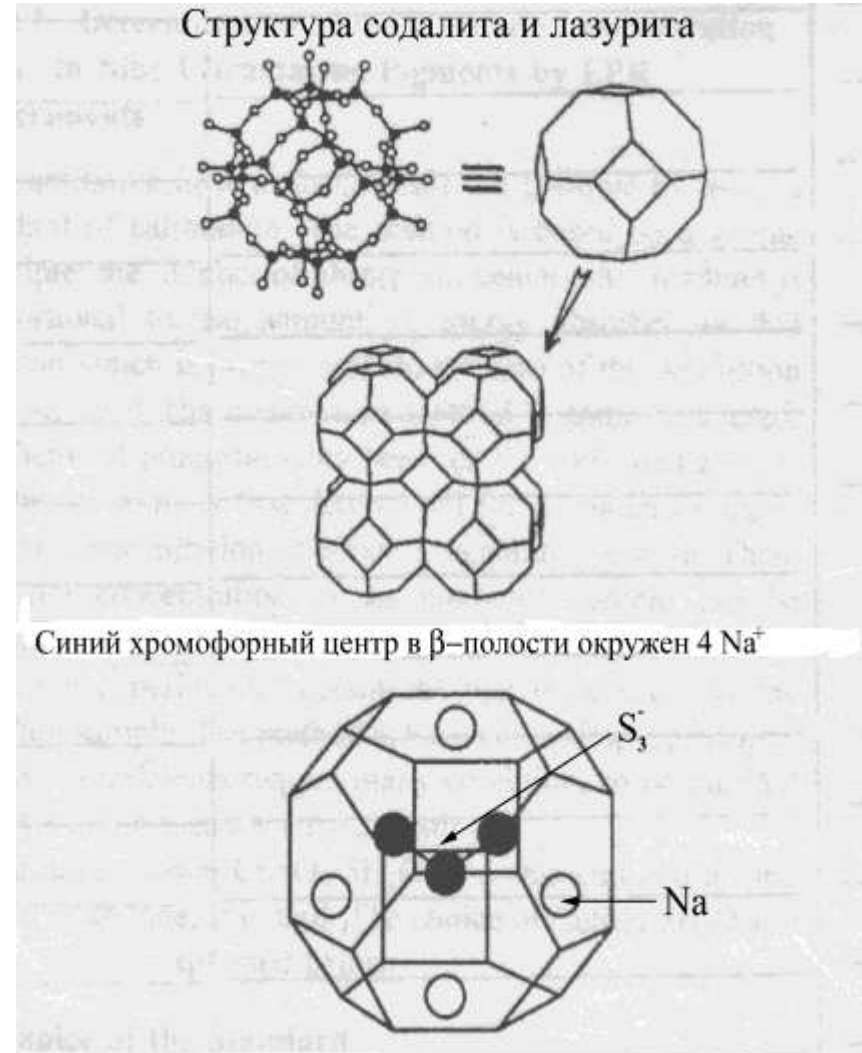


# Предыстория: Лазурит

Лазурит является «клатрасилом», то есть силикатом с изолированными структурными полостями, содержащими клатратные группы.

Он относится к группе содалита и имеет неупорядоченный по Al, Si- каркас из связанных углами тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ . Каркас содержит большие кубооктаэдрические (содалитовые) полости, занятые внутрикаркасными катионами ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ ) и анионами ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и т.д.).

Они образуют довольно крупные группы типа  $[\text{Na}_3\text{Ca}\cdot\text{SO}_4]^{3+}$ ,  $[\text{Na}_4\cdot\text{SO}_4]^{2+}$ ,  $[\text{Na}_3\text{Ca}\cdot\text{S}_3]^{3+}$  и могут включать, карбонат-ион, гидроксил, а также сульфид- и полисульфид-ионы и ион-радикалы  $\text{S}^-$ ,  $\text{S}_2^-$  и  $\text{S}_3^-$ .



## Прибайкальские лазуриты – модулированные фазы

В Прибайкалье, в зонах перекристаллизации лазуритсодержащих пород, обнаружены оптически изотропные и анизотропные образцы лазурита, изучение которых показало, что термин “лазурит” объединяет целую серию самостоятельных минеральных фаз, близких между собой по химическому составу и отличающихся индивидуальными наборами сверхструктурных линий на порошкограммах. Выделены следующие структурные модификации лазурита: триклинный, моноклинный, ромбический и кубический, которые отличаются оптическими свойствами, размерами и симметрией элементарной ячейки.

Разнообразие сверхструктур объяснено **модуляциями базовой кристаллической структуры минерала.**

## Модулированная структура – что это такое?

Термин “модулированная структура” в большинстве случаев используется для того, чтобы показать, что основная (базовая) периодическая структура, называемая субструктурой, модулируется периодической функцией дальнего порядка с длиной волны, значительно превышающей период субъячейки. Структурные модуляции возникают главным образом из-за упорядочения в расположении катионов или из-за незначительных периодических смещений атомов в субъячейках, а чаще всего в результате комбинаций того и другого. Модуляции могут образовываться в процессе роста кристаллов, охлаждения, спинодального распада, химической реакции и т. д. Дифракционные картины от кристаллов с модулированными структурами содержат сильные рефлекссы субструктуры и дополнительные, как правило, слабые отражения - сателлиты. Считается, что состояние модуляции - это состояние переходное и характеризует твердофазное превращение с изменением температуры и давления, при этом положение сателлитов в обратном пространстве может непрерывно изменяться с изменением температуры или какого-либо другого параметра. Полагают (Бузек, Каули, 1983), что такие модуляции являются реакциями на изменение энергетических условий, действующими независимо от факторов, определяющих нормальную субструктуру.

## Неопределенность выбора элементарной ячейки

Минералы традиционно описывались идеальной кристаллической структурой, которая строго периодична и может быть сложена при регулярном повторении элементарной ячейки во всех трех измерениях. Однако во многих случаях невозможно точно определить элементарную ячейку, которая содержит все характерные детали кристалла. Примерами являются модулированные структуры, которые характеризуются структурными или химическими изменениями, повторяющимися более или менее регулярно в относительно протяженном пространстве. Эти структуры могут быть строго или только статистически периодичными, а период повторения обычно больше нескольких десятков ангстрем. Разнообразные модуляции наблюдались в структурах полевых шпатов, пироксенов и серпентинов, сульфидах и окислах.

## Предыстория: Квазикристаллы

- В природе и технологии кристаллических материалов существуют соединения, не обладающие трансляционной симметрией в физическом трехмерном пространстве, но образующие когерентные, хорошо упорядоченные структуры. Они дают четкие, неразмытые отражения на рентгенограммах, как Брэгговские, то есть отражения от основных плоских атомных сеток, так и сателлитные, обычно более слабые, указывающие на дополнительную к основной периодичность структуры, которая иногда оказывается дробной, т.е. не соответствующей периоду основной структуры, несоразмерной ей.
- В несоразмерно модулированных структурах иногда невозможно выбрать такую элементарную ячейку, транслируя которую можно было бы построить кристалл, т.к. в такой фазе исчезает трансляционная симметрия и, значит, отсутствует дальний порядок в расположении атомов. В данном случае мы встречаемся с интересной и нетрадиционной для кристаллов ситуацией, когда в кристалле со строго определенным расположением атомов возникает неупорядоченная фаза без трансляционной симметрии, т.е. образуется **квазикристалл**.

# Предыстория: Квазикристаллы

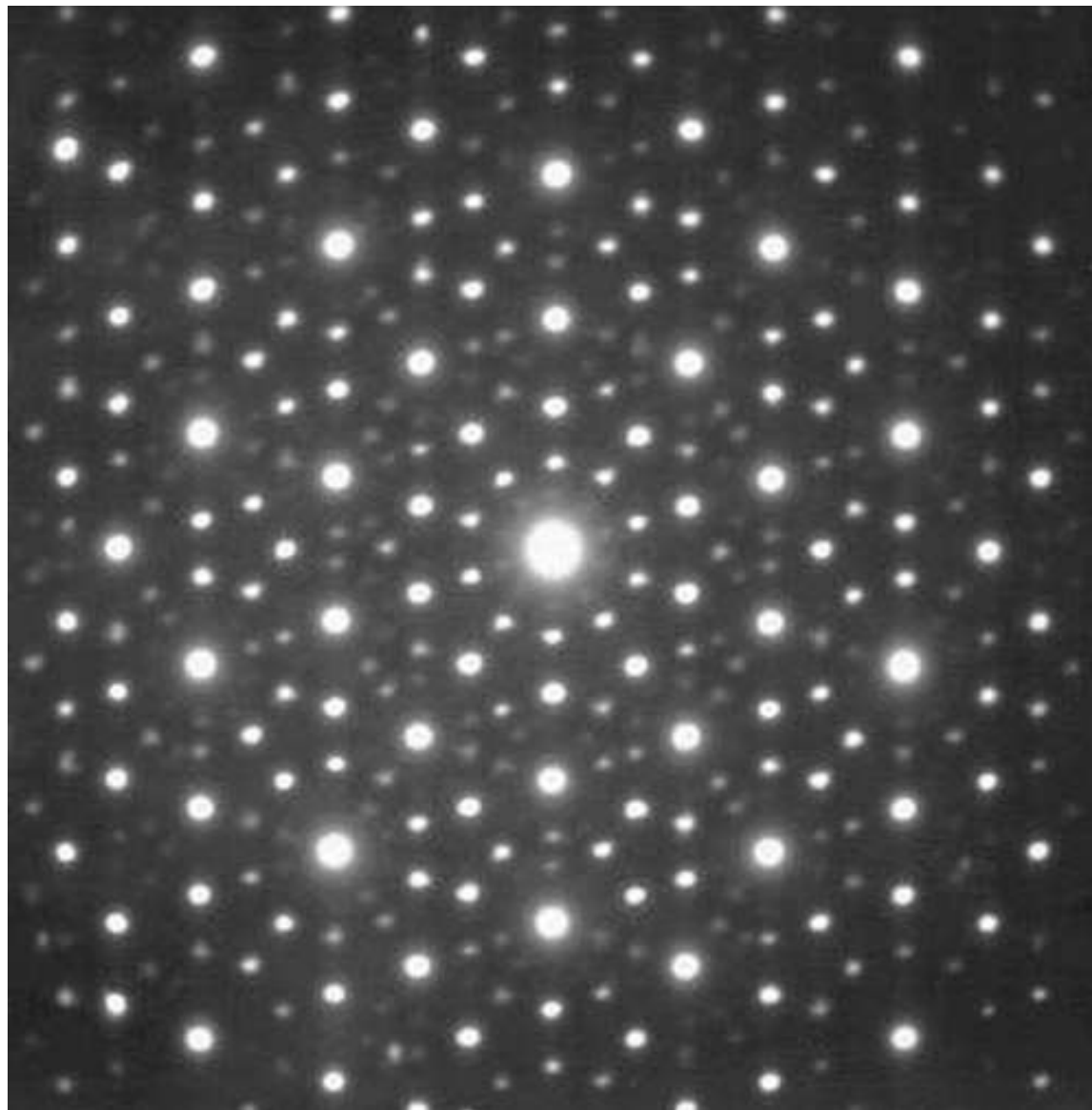
Термин «квазикристалл» возник из понятия «квазипериодичности» и был введен в 1984 г. Д.Левиним и П.Штейнхардтом. Значение этого понятия некоторые авторы ставят в один ряд с добавлением понятия иррациональных чисел к рациональным в математике.

«Помимо того, что **несоизмеримые фазы** дают когерентную дифракционную картину, их структура обладает необычными свойствами, делающими их первыми представителями **квазикристаллов**» (Gratias, 1986).

За открытие квазикристаллов, с которыми в настоящее время больше связывают появление кристаллических тел с запрещенными кристаллографией элементами симметрии, Д. Шехтману в 2011 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. В 1984 г. он с коллегами наблюдал в быстро охлажденном сплаве Al-Mn фазу, дифракционная картина которой представляла совокупность брэгговских рефлексов, расположенных с симметрией икосаэдра, включающей запрещенные для периодических решеток оси симметрии 5-го порядка.

Вопрос, почему существуют квазикристаллы, до сих пор является актуальным.

## Электроннограмма квазикристалла с осью 5 - порядка

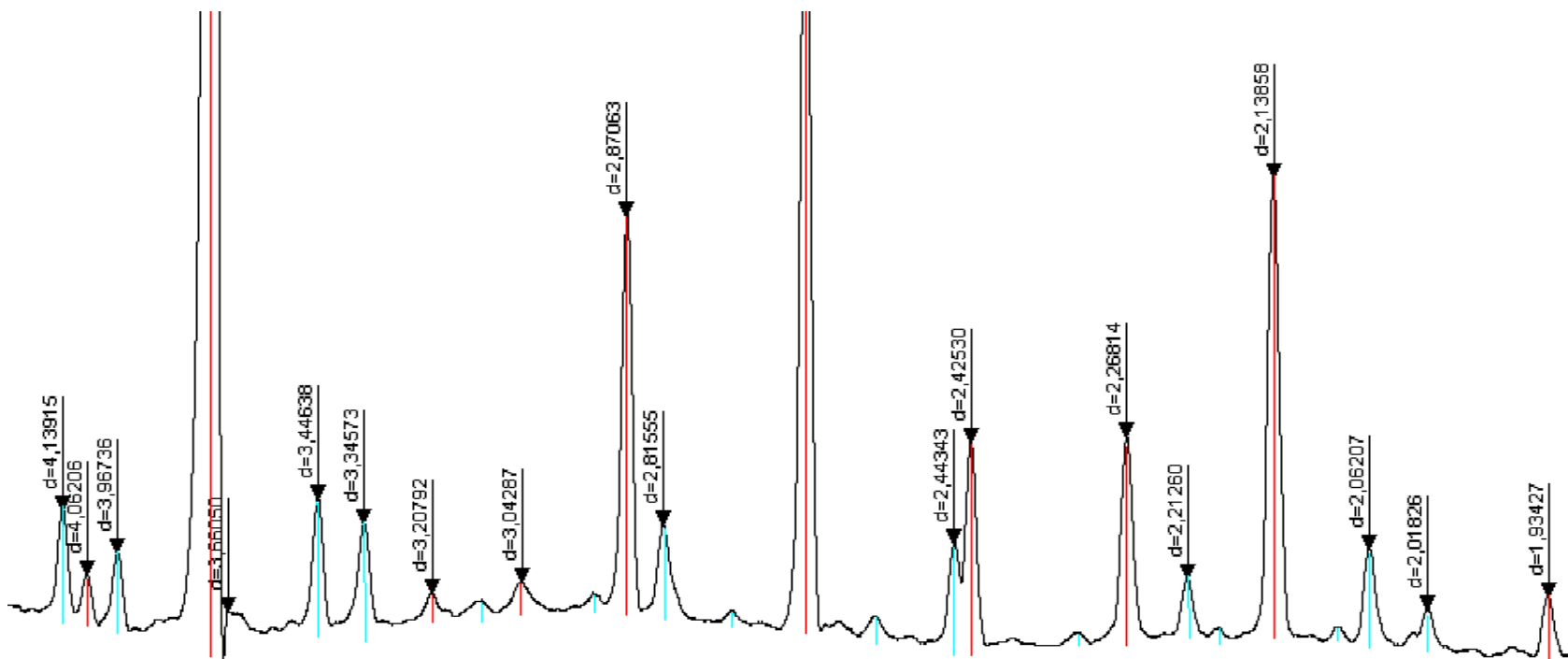


## Прибайкальский лазурит - квазикристалл

Примером подобных аperiодических структур или псевдо- кристаллов является кубический лазурит из Прибайкалья с несоразмерной трехмерно модулированной структурой. На рентгенограммах кубического лазурита почти все рефлексы базовой ячейки окружены дополнительными отражениями (сателлитами), определяющими примерно пятикратную ячейку. Период волны модуляции в структуре минерала не кратен периоду базовой ячейки, поэтому его порошкограмму, содержащую линии субъячейки и сателлиты, нельзя описать стандартными методами, а именно - охарактеризовать каждую линию тройкой индексов *hkl*.



## Фрагмент дифрактограммы кубического лазурита с трехмерной несоразмерно модулированной структурой.

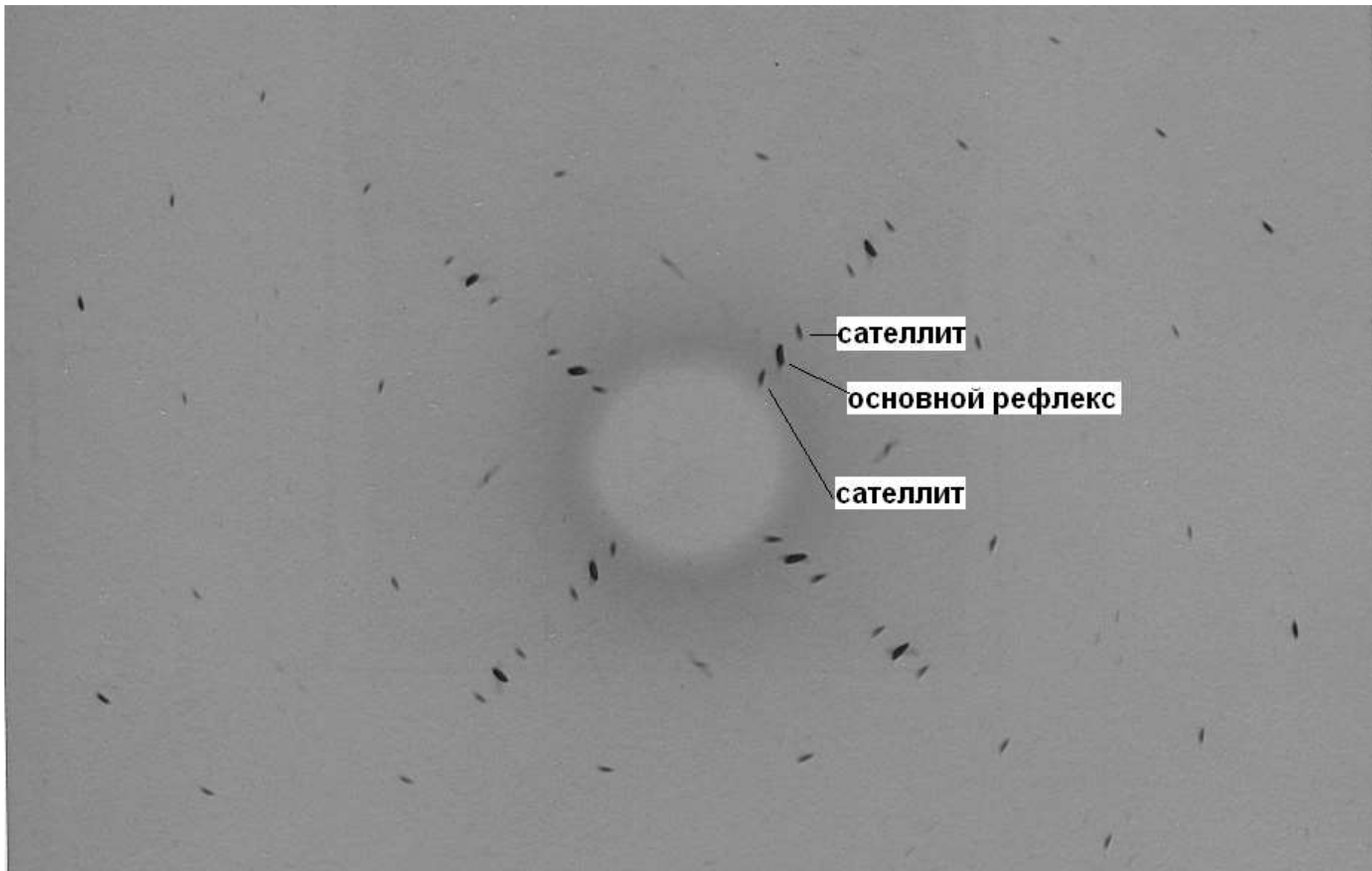


- **Красным** цветом отмечены линии базовой  $\sim 9\text{Å}$  ячейки.
- **Бирюзовым** – линии сверхструктуры, несоразмерной с базовой кристаллической структурой минерала.

## Индексирование порошковых дифракционных линий кубического лазурита системой индексов $hkn$

Используя результаты съёмки монокристаллов, порошковые рентгенограммы лазуритов с несоразмерными модулированными структурами были описаны системой индексов  $h\pm n, k\pm n, l\pm n$ , где  $hkl$  - индексы рефлексов кубической базовой ячейки,  $n$  - параметр модуляции структуры, величина которого определяет относительное смещение сателлита от основного рефлекса вдоль оси обратной решетки. В несоразмерно - модулированных структурах величина параметра  $n$  не делит нацело расстояние между двумя ближайшими рефлексами субъячейки. В кубическом лазурите из Прибайкалья  $n = 0.217$  ( $1/n = 4.61$ ), в изотропном памирском лазурите  $n = 0.175$  ( $1/n = 5.71$ ) при одной и той же схеме распределения сателлитов в обратной решетке. В зависимости от величины  $n$  одни и те же сателлиты на порошковых рентгенограммах имеют разные межплоскостные расстояния при относительном постоянстве межплоскостных расстояний базовых рефлексов.

# Сечение $hk2$ обратной решетки монокристалла прибайкальского кубического лазурита



## Метрические характеристики решетки кубического лазурита: период базовой ячейки и период модуляции его структуры

Значение параметра несоразмерной модуляции  $n$  вычислили из кфорограмм и уточнили с помощью квадратичной формы для кубических кристаллов, модифицированной нами для описания спутных отражений:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h \pm n)^2 + (k \pm n)^2 + l^2}{a^2}$$

- где  $d$  - межплоскостное расстояние спутника,  $hkl$  - индексы базового рефлекса, возле которого располагается данный спутник,  $a$  – период базовой ячейки.
- Отношение  $a/n = T_m = 9.072/0.217 = 41.81 \text{ \AA}$  определяет величину периода модуляции структуры лазурита ( $T_m$ ).

Таким образом, в решетке кубического лазурита выделены два метрических параметра: **период базовой ячейки минерала и период несоразмерной модуляции его структуры.**

**Задача настоящей работы состояла в изучении изменений этих параметров при термической активации структуры минерала.**

## Отжиг и дифрактометрия охлажденных образцов

- После прокаливания лазурита на воздухе выше  $600^{\circ}\text{C}$  сателлиты на его рентгенограммах исчезали, интенсивность основных (базовых) рефлексов при этом не изменялась. Для каждой температуры брали отдельную навеску из зерен разной крупности размерами от 0.5 до 1.5 мм, прокаливали ее в течение 24 ч на воздухе и охлаждали при комнатной температуре. Затем зерна истирали в порошок и исследовали на дифрактометре.
- Период базовой ячейки исходного минерала и прокаленных образцов рассчитывали по основным рефлексам. Изменение длины волны модуляции с температурой определяли по смещению сателлитов на дифрактограмме. Расчет по этим данным показал, что при отжиге минерала величина параметра модуляции «n» оставалась постоянной и равной **0.217** вплоть до температуры снятия модуляции, хотя период базовой ячейки и период волны модуляции при этом возрастали («a» изменялся от 9.072 до 9.087Å,  $T_m$  – от 41.81 до 41.88Å).

## Вывод:

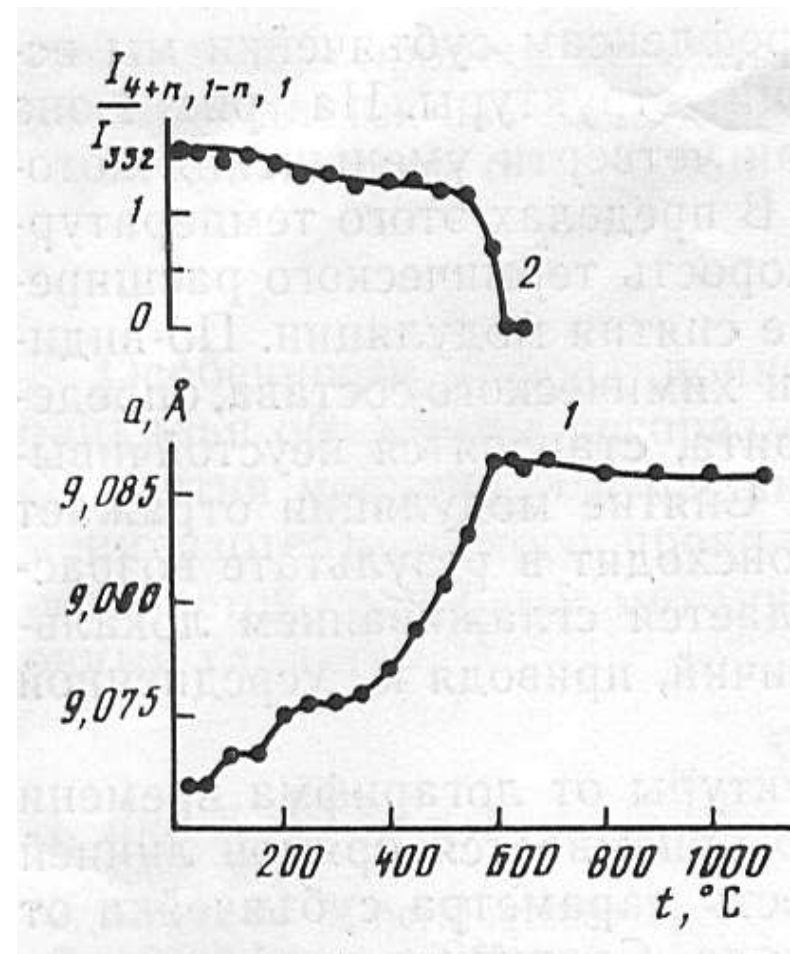
- При нагревании кубического лазурита параметр базовой ячейки и длина волны модуляции его структуры увеличиваются с одинаковой скоростью вплоть до температуры снятия модуляции.
- Таким образом, несоразмерно модулированная структура лазурита ведет себя при отжиге как обычная сверхструктура.

### Интенсивность сателлитов - мера величины модуляции

- Интенсивность дополнительных отражений на дифрактограммах понижается с ростом температуры прокаливания минерала неравномерно. Отношение интенсивностей сателлитов к рефлексам базовой ячейки мы использовали как меру величины модуляции структуры. На следующем рисунке она представлена отношением «I» сателлита  $(4+n, 1-n, 1)$  к «I» основного рефлекса (332). Три четверти уменьшения этого отношения приходится на интервал  $550 - 625^\circ \text{C}$ . В пределах этого температурного интервала отмечается наибольшая скорость термического расширения минерала, которое прекращается после снятия модуляции.

## Температурные зависимости параметра базовой ячейки (1) и величины модуляции структуры (2) лазурита (время отжига $\tau = 24$ ч)

- Зависимость параметра базовой ячейки от температуры до  $600^\circ\text{C}$  нелинейная, такая же как у содалита, и определяется расширением каркаса минерала. В районе  $600^\circ\text{C}$  на графике наблюдается излом и далее величина параметра базовой ячейки не зависит от температуры прокаливания образца. Расширение каркаса прекращается после исчезновения сателлитов на порошковой рентгенограмме минерала.



## Интерпретация результатов

- Сравнение графиков температурной зависимости позволяет сделать следующий вывод: периодические изменения порядка и химического состава, определяющие модулированную структуру лазурита, становятся неустойчивыми при термической обработке минерала. Снятие модуляции отражает процесс перемещения атомов, который происходит в результате возрастающих тепловых колебаний и сопровождается сглаживанием локальных химических и геометрических различий, приводя к усредненной структуре с ячейкой  $9.087\text{\AA}$ .

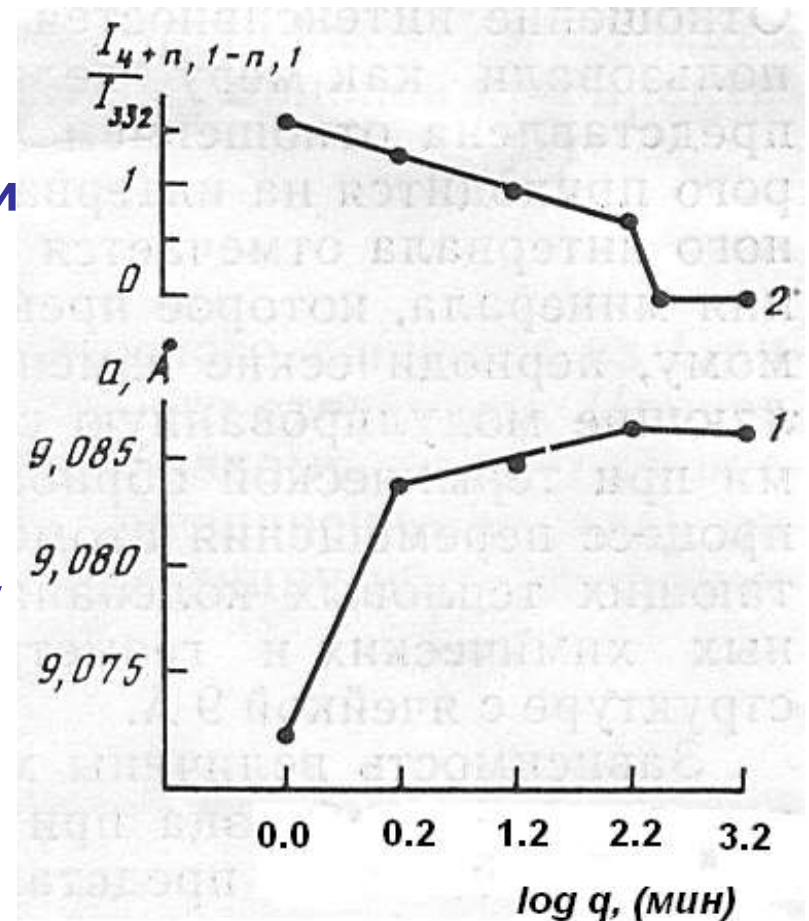
### Изотермический отжиг ( $t = 600^\circ\text{C}$ ) лазурита

- Зависимость величины модуляции структуры от логарифма времени прокаливания образца при  $600^\circ\text{C}$  хорошо описывается прямой линией (следующий рисунок). Здесь же представлена зависимость параметра базовой ячейки от продолжительности отжига минерала.



## Кинетические зависимости параметра базовой ячейки (1) и величины модуляции структуры (2) лазурита ( $t = 600^\circ \text{C}$ )

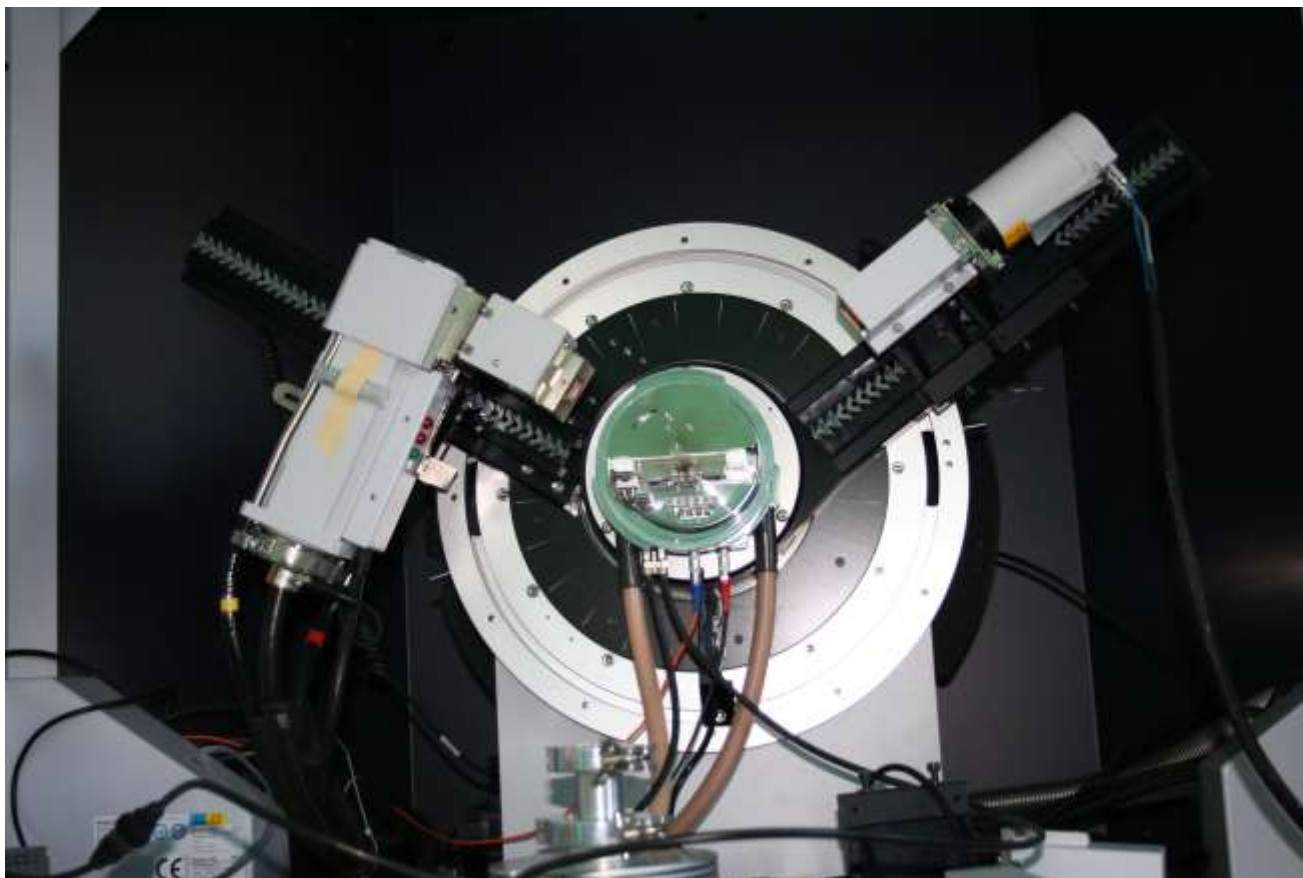
- Сравнение графиков выявляет различие в кинетике этих двух термически активированных процессов. Если снятие модуляции при  $600^\circ \text{C}$  продолжается 24 ч, то каркас в лазурите всего за 15 мин прокаливания минерала расширяется практически до максимального значения и дальнейшая термообработка приводит лишь к незначительному увеличению параметра базовой ячейки.
- Вывод – расширение каркаса определяется сдвиговым механизмом, снятие модуляции носит диффузионный характер.



## Высокотемпературная дифрактометрия

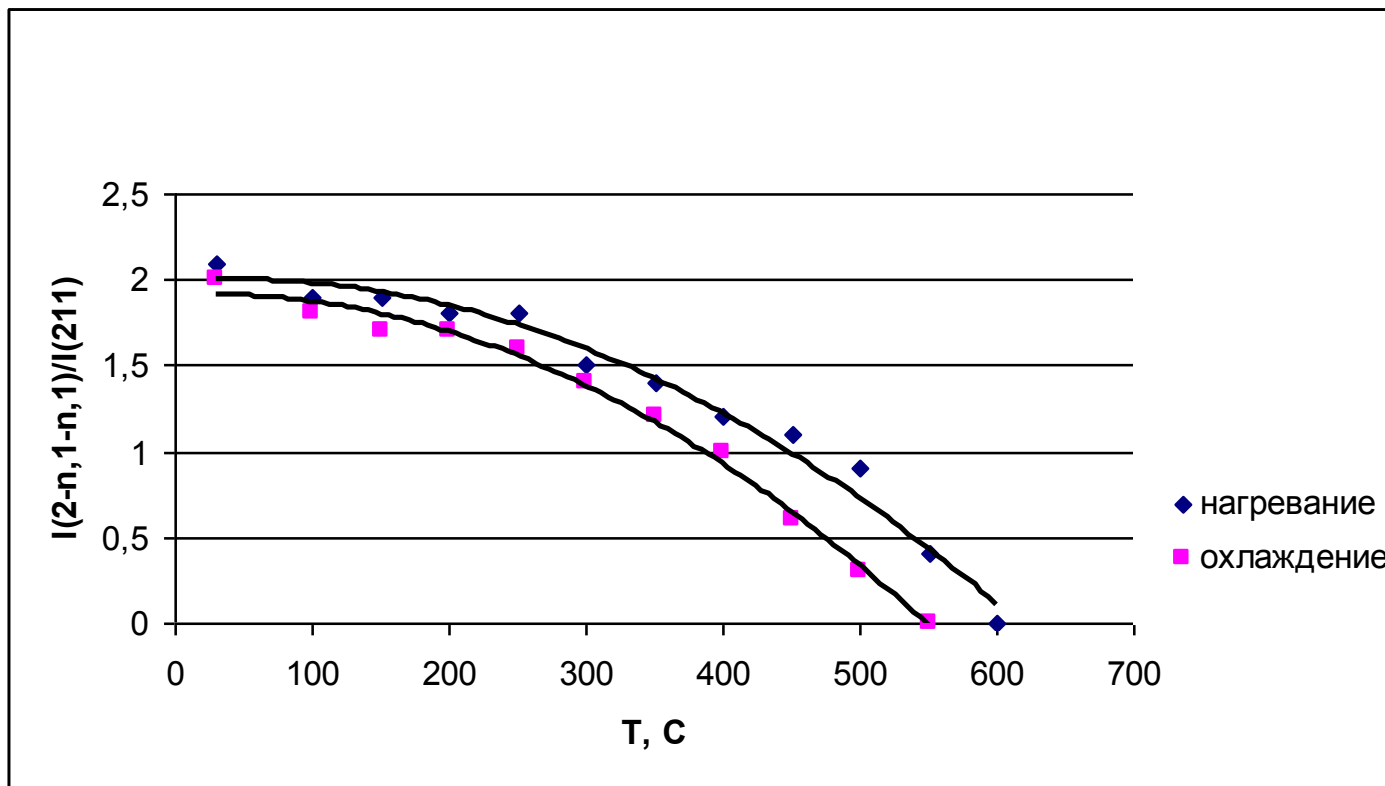
- С помощью высокотемпературной дифрактометрии показано, что сателлитные рефлексы, которые исчезают с дифрактограмм нагретого выше  $600^{\circ}\text{C}$  модулированного лазурита, могут вновь появляться на его дифрактограммах при охлаждении образца. Установлено, что модуляция структуры лазурита восстанавливается в том случае, если отжиг образца был сравнительно кратковременным.
- Исследование выполняли на порошковом автодифрактометре D8 ADVANCE, оснащённом высокотемпературной камерой НТК16, отжиг проводили на воздухе.

## Высокотемпературная камера дифрактометра D8



- Истертый до  $\sim 0.02$  м образец нагревали в ступенчатом режиме через  $50^\circ$  до  $750^\circ\text{C}$  в нагревательной ячейке **НТК16**. Скорость нагрева  $10$  град/мин с  $1$ -мин экспозицией при каждой  $T$  перед съемкой. Экспериментальные условия: Си-излучение, зеркало Гёбеля,  $40$  кV,  $40$  мА, экспозиция  $1$  с, шаг счетчика  $0.01^\circ$ .

## Температурная зависимость величины модуляции структуры при нагревании и охлаждении образца



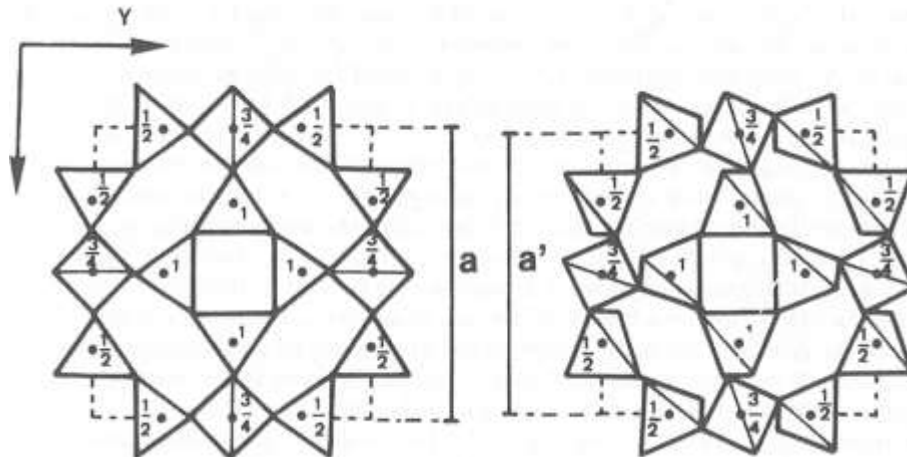
- По данным ВТ-дифрактометрии, с повышением  $T$  уменьшается величина модуляции структуры минерала. В образцах, нагретых до  $600-650^\circ\text{C}$ , сателлиты исчезают.

Но они появляются вновь при охлаждении до  $500^\circ\text{C}$ , и их интенсивности растут с понижением  $T$ , что указывает на восстановление модуляции.

Идентичность периода исходной и восстановленной модуляции показывает, что система обладает структурной памятью

## Обсуждение результатов и выводы

- Мы полагаем, что при отжиге лазурита в его структуре происходят два различных по кинетике термически активированных процесса. Первый процесс – расширение каркаса, его причиной является увеличение угла Si-O-Al с возрастанием температуры. Процесс обратимый, определяется сдвиговым механизмом, в ходе процесса тетраэдры каркаса изменяют свою ориентацию, но остаются в своих субъячейках. Второй процесс – выравнивание в структуре периодических локальных искажений носит диффузионный характер. В ходе второго процесса межкаркасные ионы переходят из одной субъячейки в другую, поэтому второй процесс должен быть более продолжительным, чем первый.



## Интерпретация результатов и выводы

- Сделан вывод о том, что при комнатной температуре основную роль в создании в базовой структуре периодических химических искажений играет подструктура межкаркасных ионов. Гибкий каркас лишь приспособливается к ней, но создает соответствующие геометрические искажения основной структуры, которые, по-видимому, вносят основной вклад в интенсивность сателлитных отражений.
- Полученные результаты интерпретированы следующим образом. При повышении температуры образца активируются оба процесса, однако расширение каркаса происходит намного быстрее, чем диффузия межкаркасных ионов, при этом периодические искажения каркаса выравниваются и сателлитные рефлексы исчезают с дифрактограмм. При понижении температуры каркас сжимается и опять приспособливается к конфигурации подструктуры межкаркасных катионов не успевшей или успевшей измениться за это время. После 2.5 ч отжига при 600° С сателлиты на дифрактограммах охлажденного образца восстанавливаются, после 24 ч – не восстанавливаются. Следовательно, в первом случае конфигурация межкаркасных ионов не изменилась, а во втором случае в результате диффузии произошло разупорядочение межкаркасных ионов, которое привело к истинному снятию модуляции.

## Заключение

- Полученные результаты показывают, что при отжиге лазурита на воздухе несоразмерная волна модуляции в его структуре изменяется вместе с его базовой решеткой. То есть волна модуляции «не пробегает при изменении температуры непрерывный интервал значений как соизмеримых, так и несоизмеримых с периодом кристаллической решетки». Это означает, что в условиях выполненных нами экспериментов волна модуляции вела себя как обычная сверхструктура.
- Однако, изменение условий отжига приводит к дискретному увеличению длины волны модуляции. Отжиг лазурита при 550°C в условиях низких активностей серы и кислорода в газовой фазе привел к смене модуляций его структуры. В результате, сателлиты на дифрактограммах скачком переместились ближе к основным рефлексам, схема их расположения в обратной решетке сохранилась, но период модуляции увеличился почти в полтора раза. Новая модуляция так же несоразмерная  $n = 0.147$  ( $1/n = 6.80$ ).
- Причины несоразмерности волн модуляций в структуре кубического лазурита пока не установлены.

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**

## Владимировановит – ромбический полиморф лазурита



Новый минерал владимировановит и его название утверждены КНМ Международной минералогической ассоциации **5 января 2011 года.**

Минерал назван в память о сотруднике ИГХ СО РАН  
Владимире Георгиевиче Иванове (1947-2002).



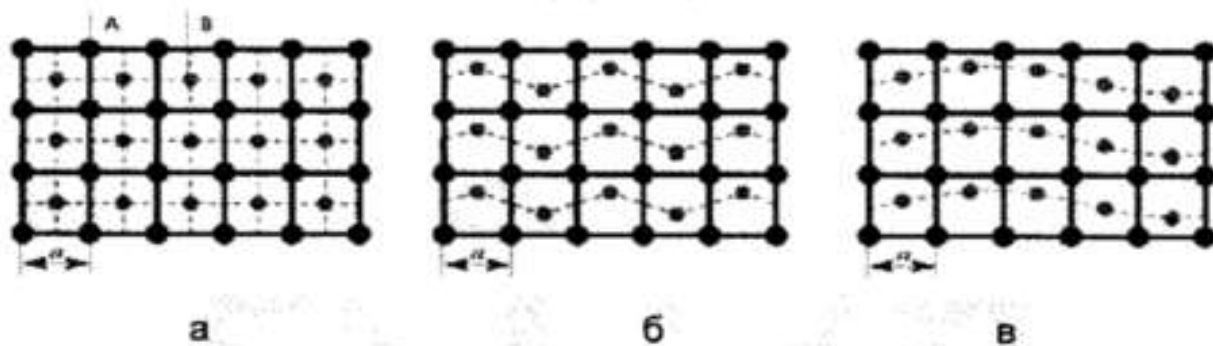
## Несоразмерная фаза – что это такое?

Модуляция может быть соразмерной или несоразмерной. Если она соразмерна, то период модуляции кратен периоду субъячейки. В этом случае модулированная структура неотличима от сверхструктуры.

Известно, что сверхструктура возникает в тех случаях, когда фазовый переход в кристалле сопровождается изменением трансляционной симметрии, т.е. изменением числа атомов в элементарной ячейке, а значит, и умножением ее объема.

Для большей наглядности и простоты рассмотрим возникновение сверхструктуры в результате структурного фазового перехода на примере двумерной решетки, содержащей два сорта атомов: А (большие кружки) и В (маленькие кружки). Пусть в исходной высокосимметричной фазе атомы А и В расположены так, как показано на рисунке: атомы А образуют квадратную решетку с периодом «а», атомы В находятся в центре каждой ячейки.

## Несоразмерная фаза – что это такое?



Образование в модельном кристалле со структурной формулой типа АВ (а) сверхструктуры. В одном случае (б) новый период соизмерим с параметром элементарной ячейки (он вдвое больше), а в другом (в) - длина замороженной волны смещений несоизмерима с параметром элементарной ячейки и образуется несоразмерная структура. (по С.А. Гридневу)

## **Трансляции. Изменение трансляционной симметрии кристалла.**

**Нетрудно убедиться в том, что, если взять в качестве элементарной ячейки квадрат со стороной «а» и многократно повторять его (транслировать) в двух взаимно перпендикулярных направлениях, то можно построить весь плоский модельный кристалл. То же самое удастся сделать и в трех измерениях. Именно это подразумевают, когда говорят, что кристалл имеет трехмерную трансляционную симметрию с периодом трансляции, равным «а».**

**Трансляционная симметрия может измениться при фазовом переходе, точнее, период трансляции может увеличиться и стать кратным величине «а»:  $a^* = na$ , где  $n$  – целое число. Например, если в результате фазового перехода атомы В в соседних ячейках оказались смещенными от центра на одинаковое расстояние в противоположных направлениях (рис. б), то в новой низкосимметричной фазе элементарная ячейка равна удвоенной ячейке исходной фазы и содержит**

## Соразмерная и несоразмерная фазы

большее число атомов, т.е. произошло изменение трансляционной симметрии кристалла. На рисунке видно, что соединенные штриховыми линиями атомы В образуют **замороженную волну смещений**, период которой в два раза больше периода решетки исходной фазы. Таким образом, в результате фазового перехода образовалась сверхструктура с периодом, удвоенным по отношению к исходному. Причем она соизмерима с кристаллической решеткой, поскольку отношение периода волны смещений к периоду решетки выражается рациональным числом (изменяется в целое число раз), поэтому новая низкосимметричная фаза называется **соразмерной**.

Иная ситуация возникает в кристалле, когда смещение атомов В относительно их исходных положений также образуют в новой фазе сверхструктуру, но период замороженной волны смещений зависит от внешних условий (температуры, давления и пр., ) и пробегает при изменении этих условий некоторый

## Соразмерная и несообразная фазы

непрерывный интервал значений как соизмеримых, так и несоизмеримых с периодом кристаллической решетки. Это означает, что отношение длины волны смещений к параметру элементарной ячейки может быть любым, в том числе и иррациональным числом. В последнем случае возникшая фаза является **несоразмерной фазой** со сверхструктурой (рис. в). Теперь невозможно выбрать такую элементарную ячейку, транслируя которую можно было бы построить кристалл т.к. в новой фазе исчезла трансляционная симметрия и, значит, отсутствует дальний порядок в расположении атомов. В данном случае мы встретились с интересной и нетрадиционной для кристаллов ситуацией, когда в кристалле со строго определенным расположением атомов возникает неупорядоченная фаза без трансляционной симметрии, т.е. образуется **квазикристалл**.



## Постановка задачи

Рассматривается три аспекта проблемы:

- 1) механизм образования НТМ-лазурита;
- 2) условия сохранения его структуры и состава полостных групп и обратимость (возможность восстановления) НТМ;
- 3) статус «полиморфных» модификаций лазурита – триклинной, моноклинной и ромбической, возможность их интерпретации как новых минеральных видов.

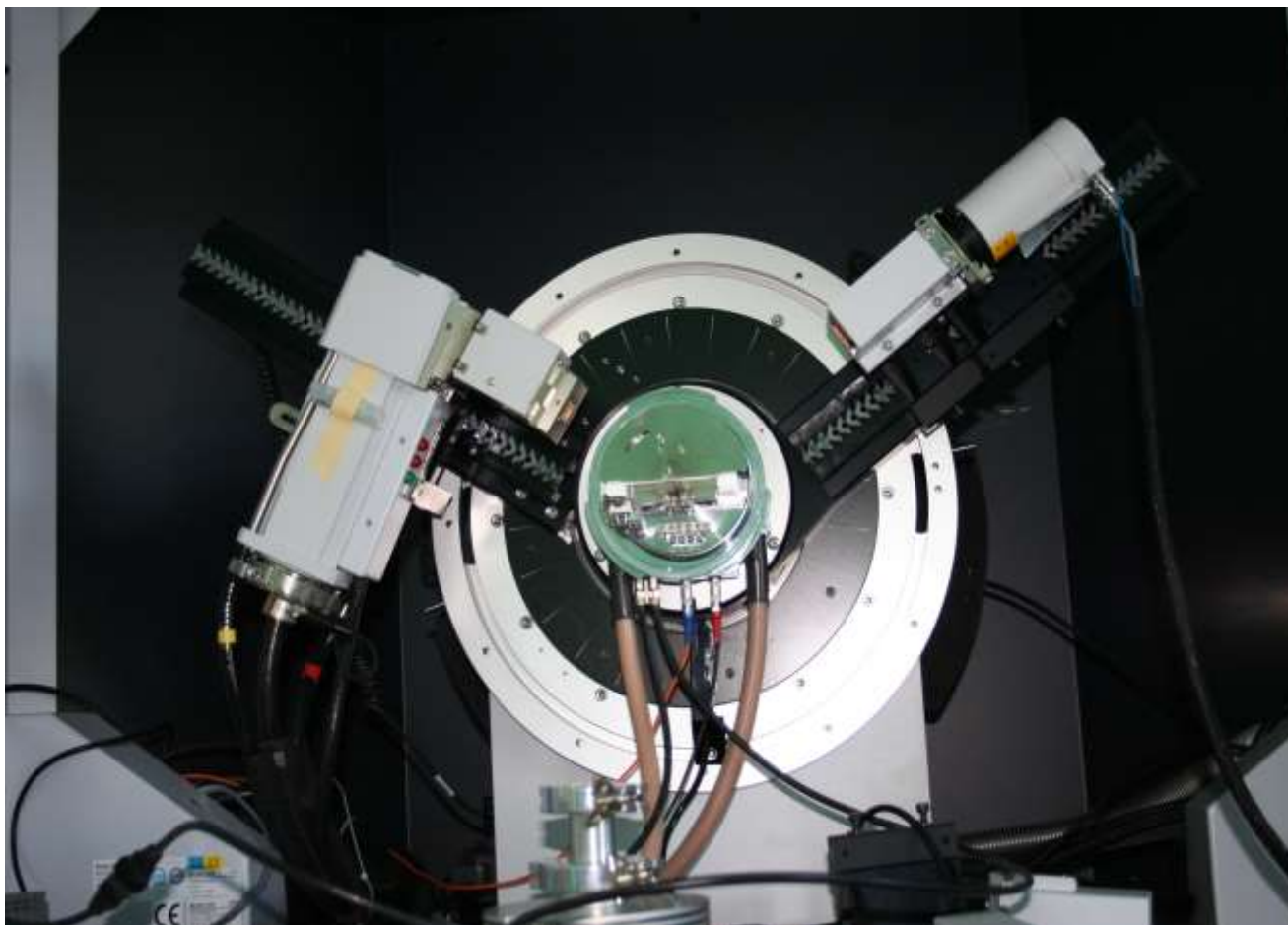
Решение этих задач позволит ответить на вопрос, может ли лазурит использоваться в целях геотермометрии и оценки окислительно-восстановительных условий минералообразования, а также на фундаментальный вопрос о типе систем, в которых может реализоваться подобное аномальное состояние кристаллического вещества.

# Методы

- 1) Физико-химический эксперимент в контролируемых условиях по активностям летучих ( $S_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ) с использованием металл-оксидных буферных смесей и пирротинового индикатора;
- 2) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для контроля форм серы (Riber LAS-3000, ЦНИГРИ, г.Москва);
- 3) Рентгеновская абсорбционная спектроскопия вблизи S K - края поглощения (накопительное кольцо источника синхротронного излучения АНКА в Карлсруэ);
- 4) Атомно-силовая микроскопия (СММ-2000, ИГХ СО РАН);
- 5) Синхронный термический анализ (STA 449 Jupiter с масс-спектрометром QMS 403 C Aelos, ЦКП ИНЦ СО РАН);
- 6) Высокотемпературная рентгенография (рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE, ИГХ СО РАН) .



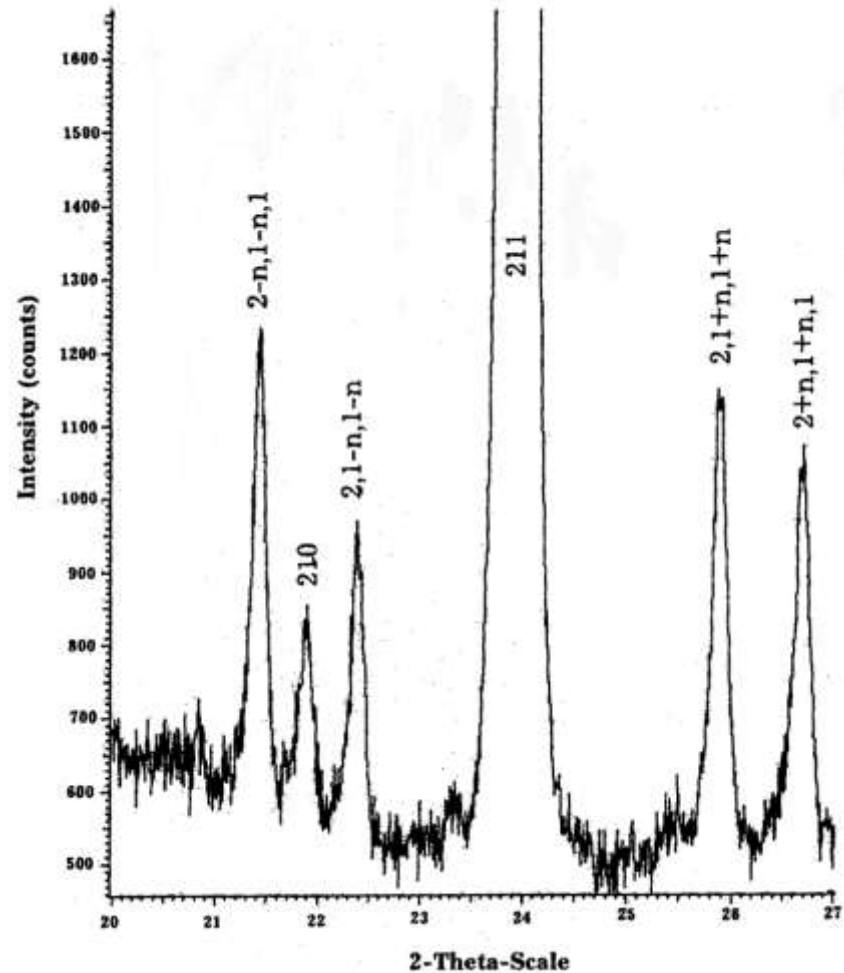
# Дифрактометрия



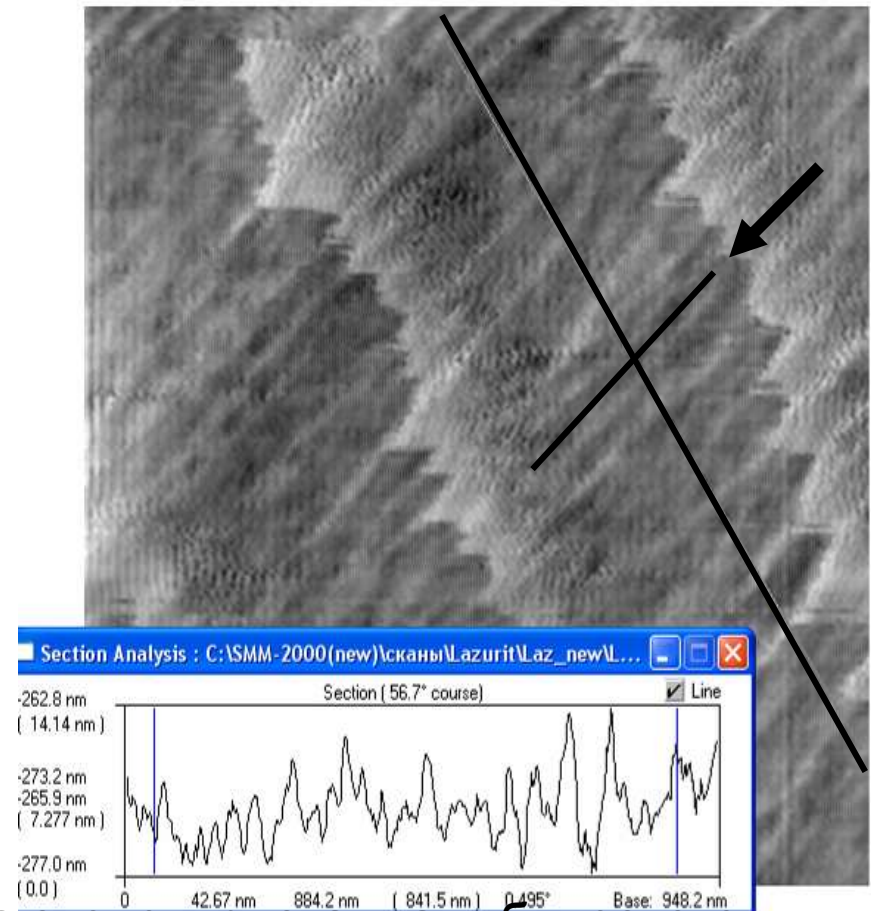
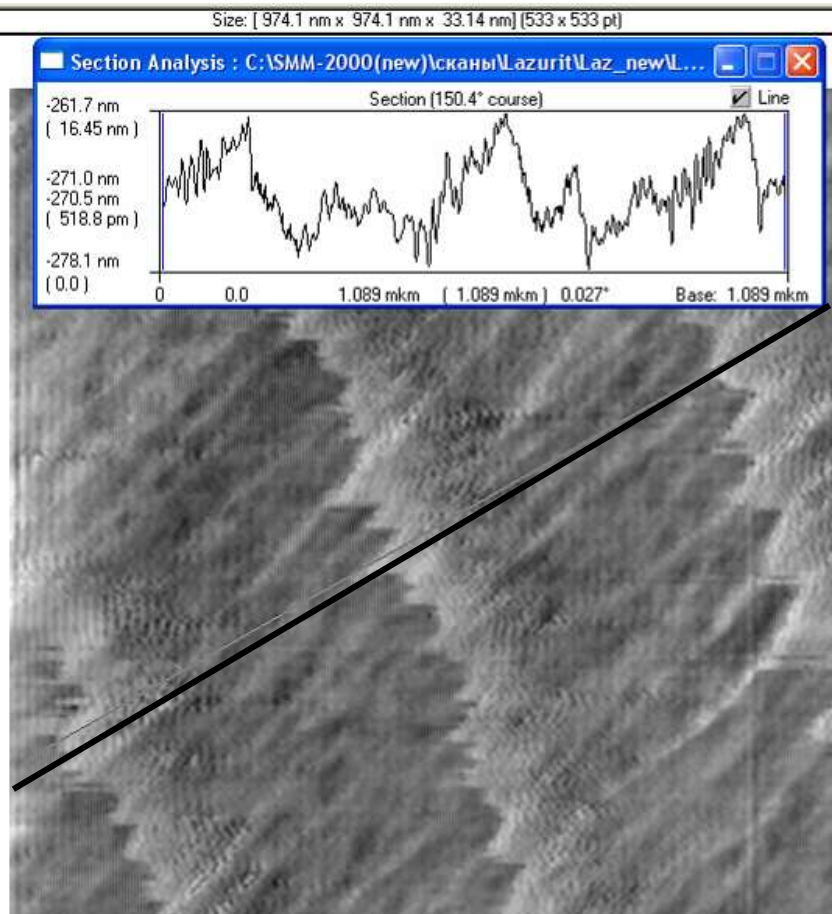
Истертый до  $\sim 0.02$  мкм образец нагрели в ступенчатом режиме через  $50^\circ\text{C}$  до  $750^\circ\text{C}$  в нагревательной ячейке **HTC16**. Скорость нагрева  $10$  град/мин с  $1$ -мин экспозицией при каждой  $T$  перед съемкой. Экспериментальные условия: Cu-radiation, Göbel mirror,  $40$  kV,  $40$  mA, time per step  $1$  s and step size  $0.01^\circ$ .

# Дифрактометрия

Дифракционный спектр изотропного кубического лазурита содержит отражения двух типов: основные рефлексы, относящиеся к содалитовой субъячейке, и сателлиты. В кубическом лазурите период модуляции ( $T_m$ ) несоизмерим с элементарной ячейкой базовой структуры  $a$  и относится к ней как 4.6. Обратное отношение ( $n = a/T_m$ ) есть параметр модуляции  $n$ , который определяет относительное смещение сателлитов от базовых рефлексов в направлении оси обратной решетки. Положение сателлитов в обратном пространстве выражается как  $h \pm n$ ,  $k \pm n$ ,  $l$ , где  $hkl$  обозначает индексы Миллера отражений базовой кубической ячейки. Степень развития модуляции можно оценить по соотношению интенсивностей сателлита  $2-n, 1-n, 1$  и базового отражения 210 или 211. Последнее предпочтительнее, поскольку это самое интенсивное отражение на дифрактограмме.



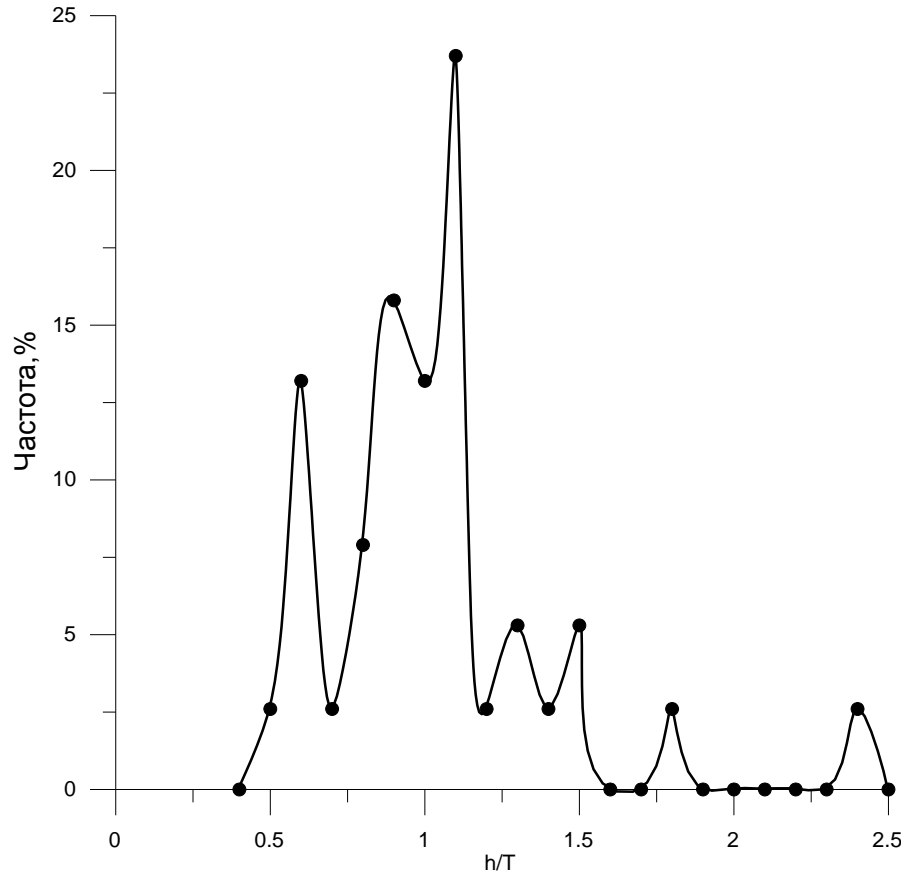
# Задача 1. Механизм образования НТМ-лазурита: Данные АСМ в пользу ростовой природы модуляции



Несоразмерная 3D-модуляция на сколе кристалла кубического лазурита. Средняя шероховатость по профилю, показанному стрелкой – 0,97 нм примерно соответствует параметру субъячейки. Параллельные полосы являются ростовыми доменами, ориентированными согласно волновым колебаниям состава питающей среды.

# Механизм образования НТМ-лазурита: Данные АСМ в пользу ростовой природы модуляции

Распределение частот относительной высоты элементов рельефа.



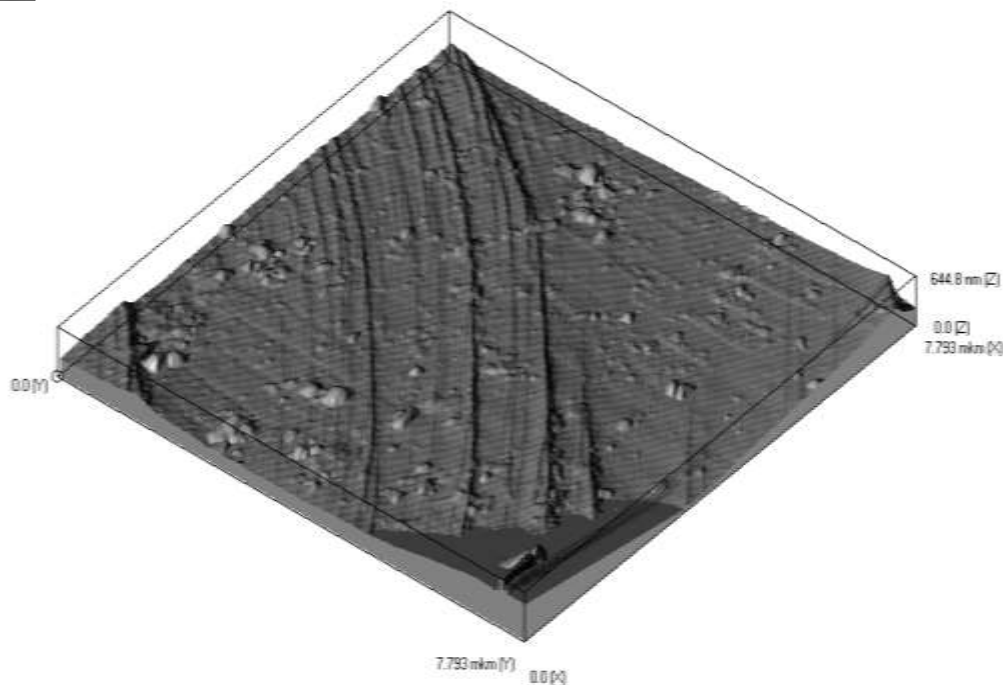
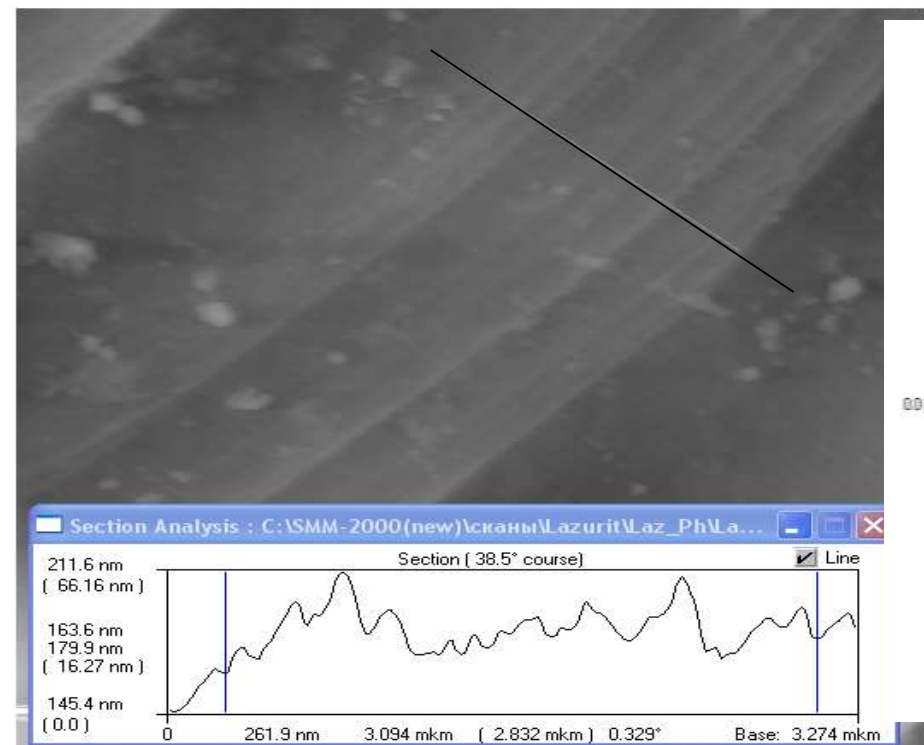
Результаты измерения  $h/T$  ( $n=38$ ) образца с доменной структурой на двух террасах, разделенных зубчатой границей; усреднение при движении по профилю в обе стороны.

Большинство значений (53%) группируется в окрестностях единицы, т.е. элементарная структурная единица – блок (модуль) размером  $4,6 a$ , где  $a$  – период субъчейки.

Разрешающая способность АСМ по Z-оси =  $1,1 \text{ нм}$  в используемой конфигурации, в контактной моде, позволяет визуализировать не только саму модуляцию ( $4,2 \text{ нм}$ ), но и возможную субгармонику ( $T/2$ ).

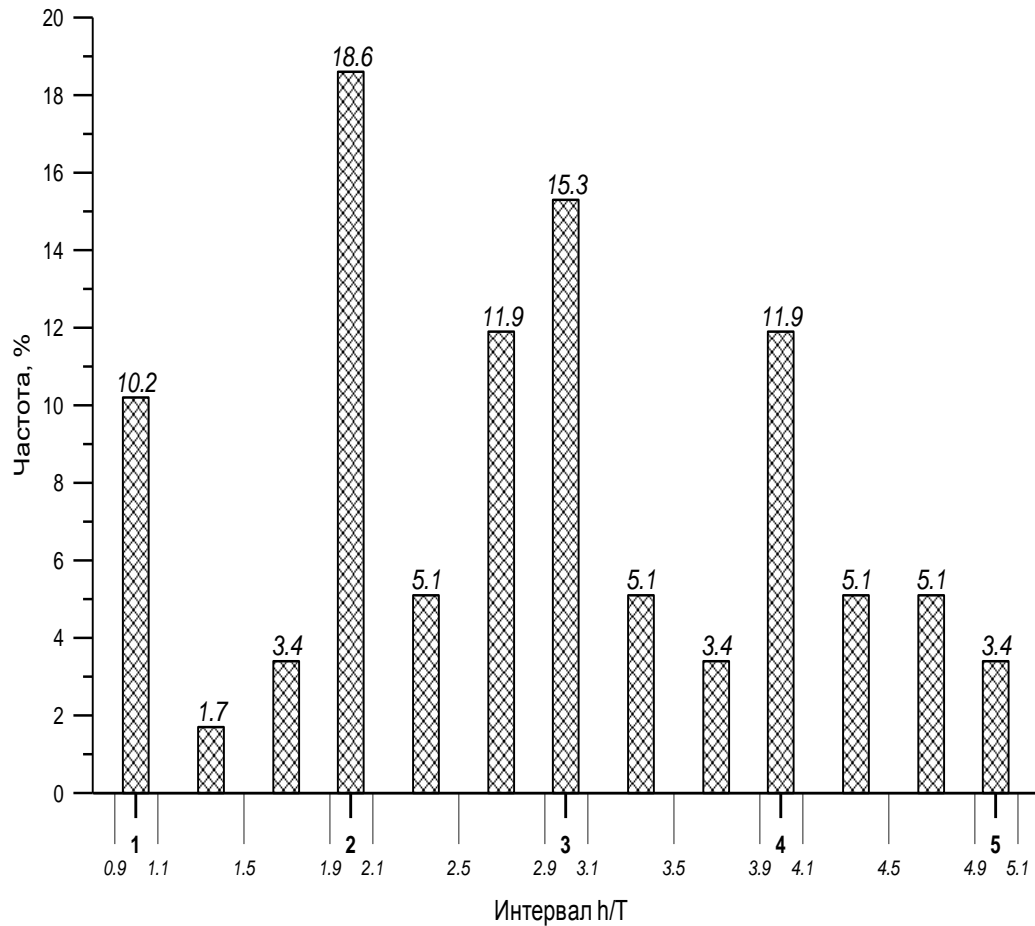
# Механизм образования НТМ-лазурита: Данные АСМ в пользу ростовой природы модуляции

Size: [ 7.793 mkm x 7.793 mkm x 644.8 nm ] [ 533 x 533 pt ]



**Сгусток ступеней роста на грани кубического НТМ-лазурита**

# Механизм образования НТМ-лазурита: Данные АСМ в пользу ростовой природы модуляции



По данным статистики по 6 профилям (60 точек), наиболее вероятные значения группируются вблизи целых чисел  $h/T$ , где  $h$  - высота объекта (ступени),  $T$  - период модуляции, но лишь до  $4T$ . Это, возможно, говорит о том, что рост происходит присоединением блоков определенного размера.

# Механизм образования НТМ-лазурита: Модель образования квазикристалла (Холпанов, Гусев, 2009)

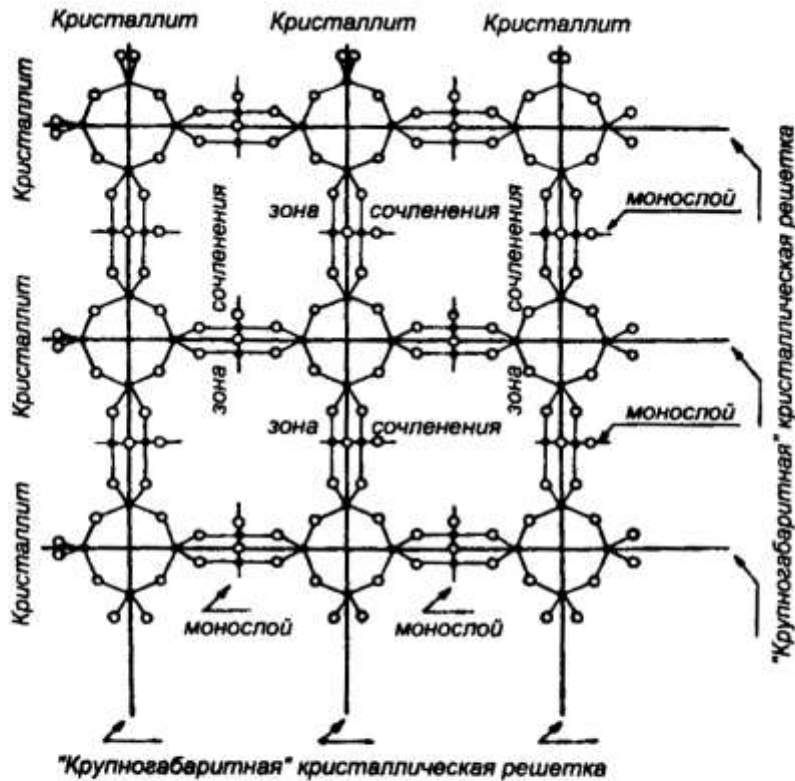
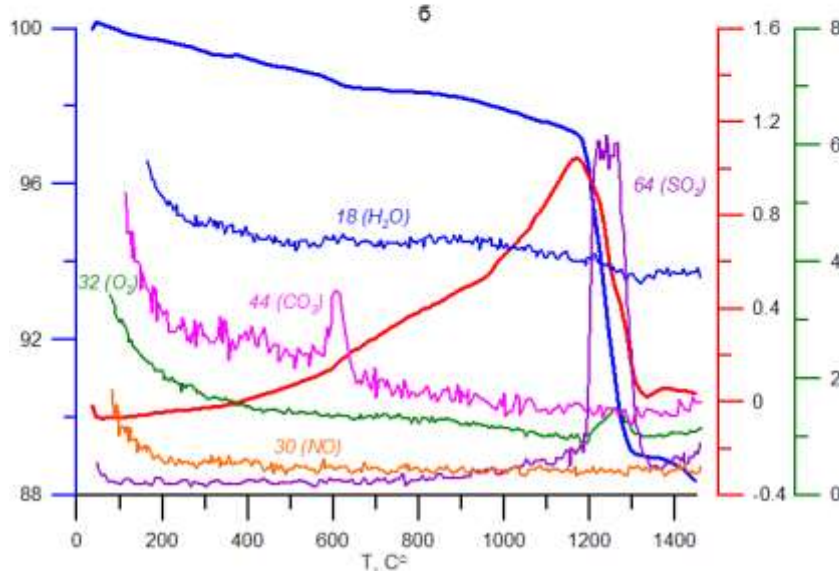
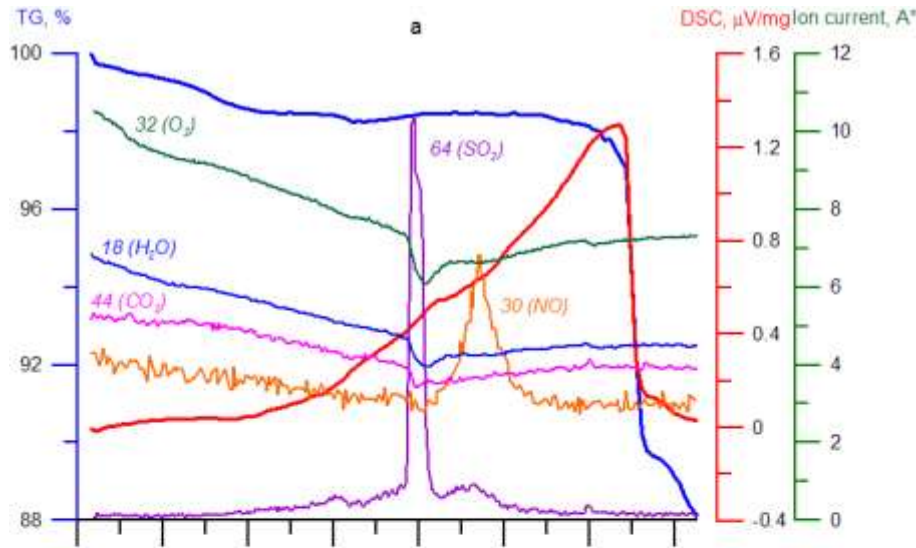


Схема образования упорядоченного множества частиц коллоидной дисперсности, свидетельствующая о соединении их химическими связями через посредство моноатомных слоев. По Холпанову-Гусеву, 2009

Механизм кристаллизации НТМ-лазурита может быть подобен так называемой коллоидно-химической кристаллизации, при которой кристаллиты коллоидной дисперсности образуют "крупногабаритную" кристаллическую решетку, соответствующую ориентированному дальнему порядку в трех измерениях. Исходя из этого, 3D структуру могут координировать межкристаллитные молекулы (ионы), такие как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  и др.

# Механизм образования НТМ-лазурита: Данные термоанализа



а) ПХ\_аргон;  $I(64, 44, 30) = I \cdot 10^{-12}$ ;  $I(18, 32) = I \cdot 10^{-11}$

б) ПХ\_воздух;  $I(64, 30) = I \cdot 10^{-12}$ ;  $I(18) = I \cdot 10^{-10}$ ;  $I(44) = I \cdot 10^{-11}$ ;  $I(32) = I \cdot 10^{-9}$

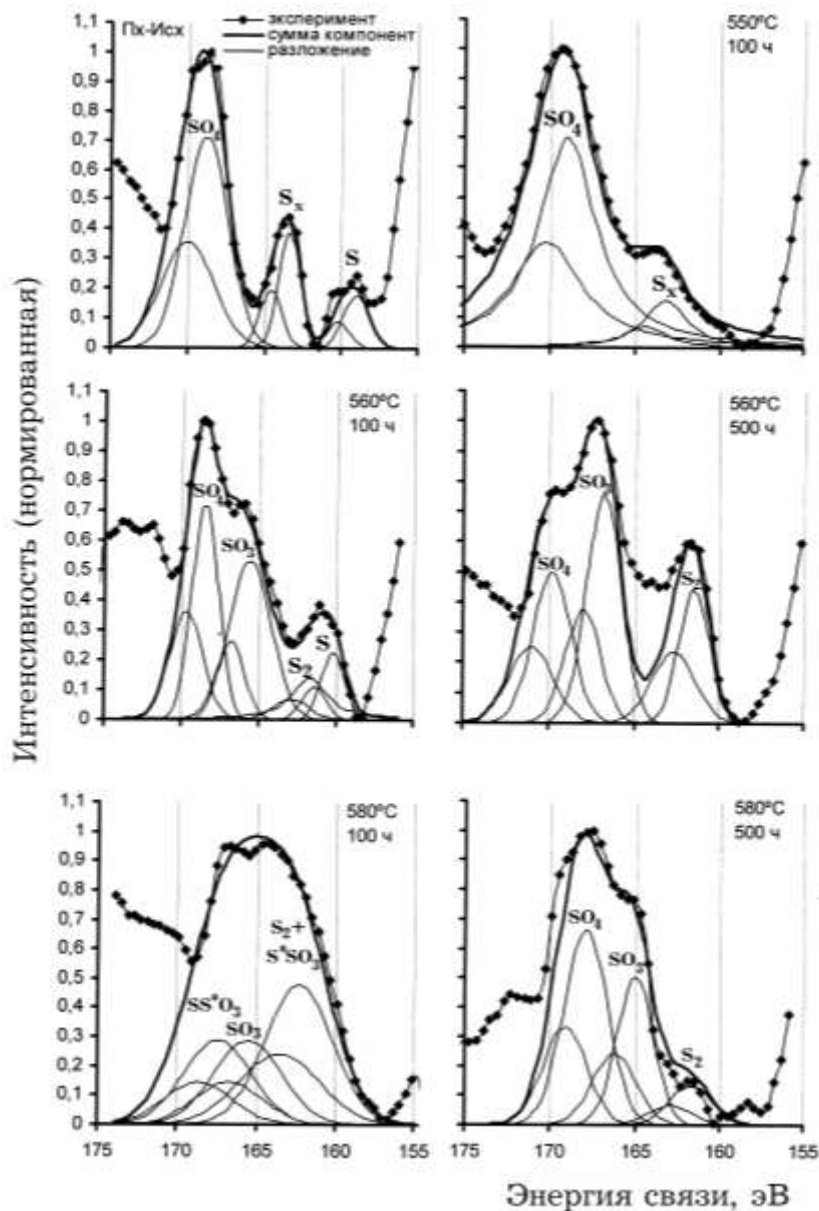
При проведении анализа НТМ-лазурита в токе воздуха (а) происходит гетерогенный процесс окисления межкристаллитных («связующих») частиц с выделением  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$ . В инертной атмосфере (б) имеется только внутрикристаллическая реакция взаимодействия с полостными анионами, и  $\text{SO}_2$  выделяется только при высокой  $T$ . В области  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  в окислительных реакциях участвуют также вода и  $\text{CO}_2$  (а). Триклинная и ромбическая разновидности лазурита лишены этих низкотемпературных особенностей,  $\text{SO}_2$  из них выделяется только выше  $\sim 1100^\circ\text{C}$ .



## **Задача 1. Механизм образования НТМ-лазурита**

**Непротиворечивое объяснение представленной информации заключается в том, что НТМ возникает в результате эволюции диссипативной системы, представленной блоками, структура которых модулирована под воздействием периодической окислительно-восстановительной реакции серы. Такая система могла возникнуть в процессе биметасоматоза при диспергировании и замещении микроклинпертита. Субколлоидные блоки такой структуры проявляют самоорганизацию и связываются друг с другом химическими связями посредством молекул и ионов, располагающихся в межблочном пространстве (после образования квазикристалла - в границах структурных доменов). «Связующие» химические частицы могут быть представлены восстановленными формами серы ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.) и, возможно, азота.**

## Задача 2. Устойчивость и возврат НТМ

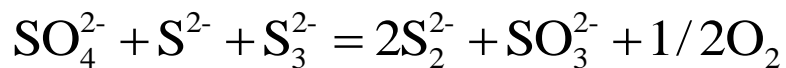


РФЭС S 2p<sub>3/2-1/2</sub>

Формы серы в НТМ-лазурите, после отжига в мелких зернах в условиях буфера Ni-NiO в течение 100 и 500 ч.

Уже при 560°C начинают происходить реакции, ведущие к выравниванию размеров полостных анионов и химических состояний серы.

В частности, происходит реакция образования сульфит- и дисульфид-ионов. При 550°C степень снятия модуляции не больше 24% в интервале от 100 до 2000 ч.

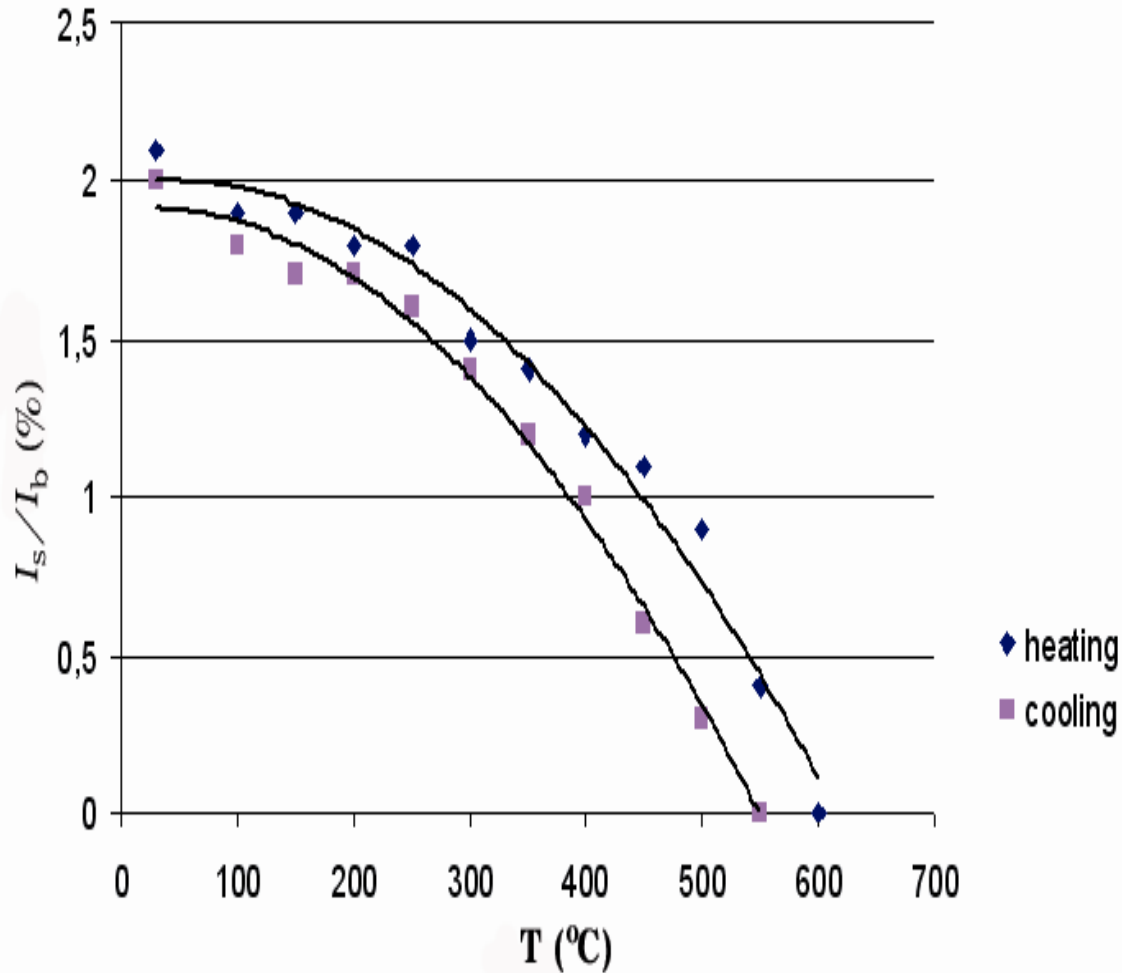


# Устойчивость и возврат НТМ

По данным НТ-рентгенографии, с повышением  $T$  снижается отношение сателлитного и базового рефлексов, т.е. увеличивается степень снятия модуляции. В образцах, нагретых до 600-650°C, сателлиты исчезают.

Но они появляются вновь при охлаждении до 500°C, и их интенсивности растут с понижением  $T$ , что указывает на восстановление модуляции.

Идентичность периода исходной и восстановленной модуляции показывает, что система обладает структурной памятью.



## Устойчивость и возврат НТМ: Обсуждение

**Образование модулированных структур в семействе содалитовых минералов ранее интерпретировали как результат фазовых превращений (Dermeier, 2005; Hassan, 2000). Однако для восстановления НТМ-структуры лазурита при охлаждении такое объяснение не подходит. Самопроизвольный фазовый переход невозможен, поскольку система трансформируется в состояние с более высокой свободной энергией. Поэтому крайне важно понять природу сил, предохраняющих такую систему от превращения в состояние с более низкой энергией и простой кубической содалитовой ячейкой по обычному механизму nucleation-and-growth. Кроме того, хотелось бы понять, почему воспроизводится период одной и той же несоразмерной модуляции, демонстрируя эффект структурной памяти.**

## Устойчивость и возврат НТМ: Обсуждение

**Мы полагаем, что встречаемся здесь с примером состояния вынужденного равновесия (Tauson et al., 1991-1998), причем тем редким случаем, когда вынуждающий фактор такого равновесия может воспроизводиться количественно.**

**По-видимому, Si-O-Al-каркас содалитоподобных минералов, считавшийся жестким, на самом деле легко деформируется и приспособливается к занимающим структурные полости кластерным ионам. Это приводит к обратимости деформации каркаса и восстановлению модуляции.**

**Причина заключается в том, что система содержит запасенную энергию структуры упорядоченных кластеров. При снятии модуляции каркаса она ничем не компенсируется, но если кластеры не могут или не успевают, из-за низкой диффузионной подвижности, перегруппироваться, эта латентная энергия вызывает наведенную деформацию каркаса, стремясь реализовать энергетический баланс в структуре – состояние вынужденного равновесия. Это баланс противоположных энергетических термов – энергии деформации структуры и энергии упорядочения кластеров. Иными словами, избыточная свободная энергия, связанная с дисторсией структуры, компенсируется инкрементом, обязанным процессу упорядочения кластеров.**

## Устойчивость и возврат НТМ: Обсуждение

Критическим параметром такой модели является значение температуры  $T_x$ . По смыслу  $T_x$  – это точка перехода типа порядок-беспорядок в сверхструктуре полостных кластерных катионов. При  $T \gg T_x$  подвижность серосодержащих частиц становится существенной и система необратимо утрачивает баланс. Данные эксперимента и изучения форм серы позволяют оценить  $T_x$  как  $\sim 550^\circ\text{C}$ .

При более низких температурах, в условиях ограниченной подвижности кластеров, по-видимому, не существует иного пути реализации запасенной энергии. Но поскольку нет и перераспределения кластеров и нарушения соотношений окисленной и восстановленной серы, то, согласно расчетам по теории вынужденных равновесий (Таусон и др., 1998), реализуется тот же тип модуляции. Это и объясняет структурную память такой системы.

# Устойчивость и возврат НТМ: Геохимические следствия

Лазурит, как и содалит, относят к клатрасилам, то есть силикатам с изолированными структурными полостями, содержащими клатратные группы. Клатрасилы являются потенциальными источниками генетической информации о редокс-условиях минералообразования, составе флюидной фазы и т.д. Ранее уже предпринимали попытки использования в этих целях твердых растворов ряда гаюин-лазурит и серосодержащего содалита (Wulff-Pedersen et al., 2000, Markl et al., 2010). Однако проблема состоит в отсутствии каких-либо гарантий сохранности генетической информации в течение очень длительных (геологических) промежутков времени.

Для оценки состояния серы мы использовали данные РФЭС в форме редокс-индекса, который определяется отношением содержаний всех восстановленных форм ко всем окисленным :

$$\text{Red/Ox} = (\text{S}^{2-} + \text{S}_2^{2-} + \dots + \text{S}_n^{2-}) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}),$$

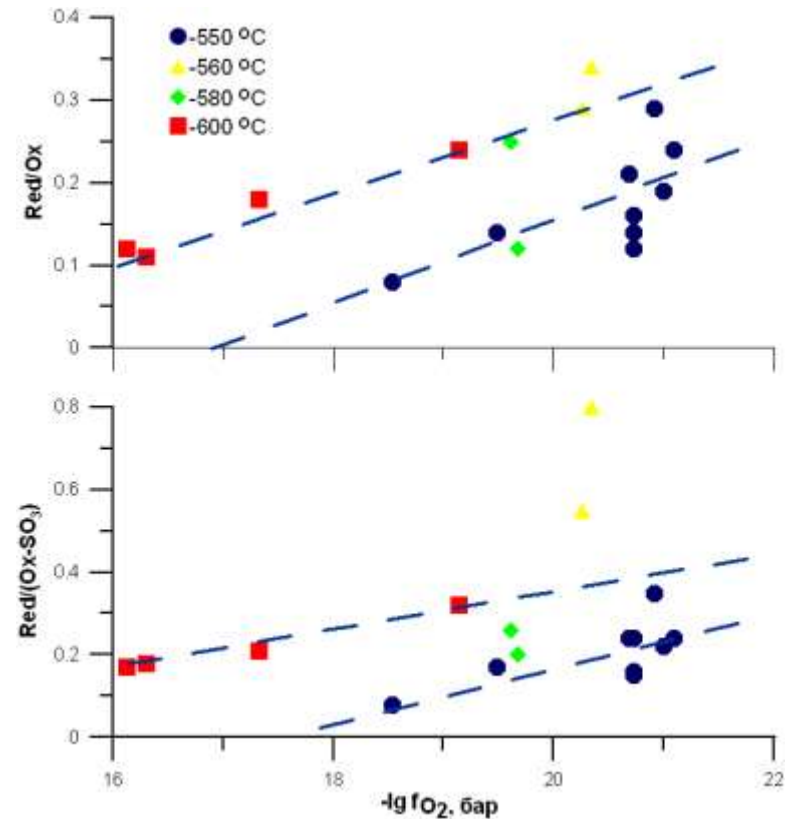
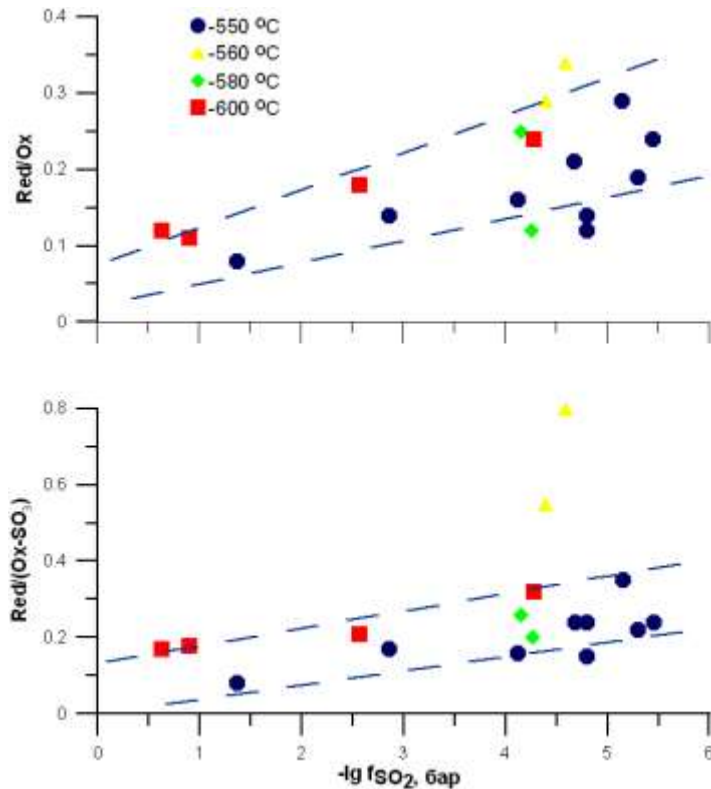
Применялся также индекс, рассчитанный без учета сульфит-иона в окисленной части системы  $\text{Red}/(\text{Ox}-\text{SO}_3)$ . Как показывает сравнительный анализ данных РФЭС и РАС, сульфит часто имеет поверхностную природу, т.е. сосредотачивается преимущественно в граничном слое толщиной несколько нанометров.

## Устойчивость и возврат НТМ: Геохимические следствия

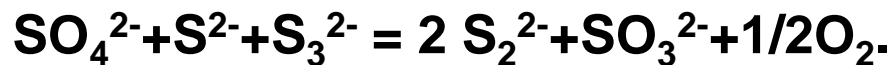
Отсутствие взаимодействия между полостными ионами ниже обсуждавшейся ранее температуры  $T_x$  делает возможной оценку окислительно-восстановительного состояния системы и активностей газовых компонентов именно при этой или более низкой температуре. Выше  $T_x$  ничто не может препятствовать межполостным реакциям различных серосодержащих частиц и выравниванию окислительных состояний серы, ниже  $T_x$  система будет находиться в вынужденном равновесии, и такое состояние может сохраняться как угодно долго ввиду неподвижности крупных полостных кластеров и отсутствия ионного обмена между полостями.



# Геохимические следствия



Графики демонстрируют зависимости редокс-индексов от летучестей  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  в интервале 550-600°C. При небольшом превышении  $T_x$  (при 560°) проявляется межполостное взаимодействие, сопровождаемое аномально резким повышением Red/Ox индексов согласно реакции



## Геохимические следствия

№ обр.	Содержания анионов серы по данным РФЭС, ат. %				Red/Ox	Red/ Ox-SO <sub>3</sub>	Lg Фугитивности, бар	
	S <sup>2-</sup>	S <sub>n</sub> <sup>2-</sup> (n≥2)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>			O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Пх1	0	8	68	24	0.09	0.12	-19	-3
Пх2	0	13	78	9	0.15	0.17	-20	-5
Пх3	9	19	72	0	0.39	0.39	<-22	<-6
Пх4	5	10	85	0	0.18	0.18	-20	-6

### Соотношение форм серы в образцах НТМ-лазурита м-ния Похабиха и оценки фугитивностей кислорода и SO<sub>2</sub>.

Значительные вариации Red/Ox-индексов отвечают вариациям фугитивностей O<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> до 3 порядков величины. Это подтверждает предположение о формировании НТМ-лазурита в результате эволюции сильно неравновесной, диссипативной системы при участии периодической (волновой) окислительно-восстановительной реакции серы, скорее всего, реакции восстановления сульфат-иона.

Факт сохранения НТМ в кристаллах свидетельствует о том, что они не подвергались воздействию температур выше ~550°C в течение сколько-нибудь значимого в геологическом масштабе времени.

## Задачи 1 и 2: Выводы

НТМ-лазурит из Прибайкалья представляет собой необычный минеральный объект, резко отличающийся даже от сосуществующих с ним на месторождениях других разновидностей этого минерала. Он является постройкой из высоко когерентных модулированных нанодоменов, сформировавших квазикристалл в виде сложной иерархической системы, перешедшей затем в состояние вынужденного равновесия.

Периодическое поле смещений на фронте роста, вызванное редокс-реакциями серы, определило характер искажения структуры доменов.

Кристаллизация НТМ-лазурита осуществлялась по механизму, подобному микроблочному или коллоидно-дисперсному росту.

## Задачи 1 и 2: Выводы

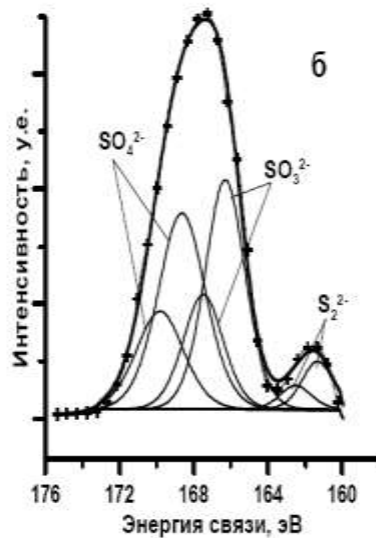
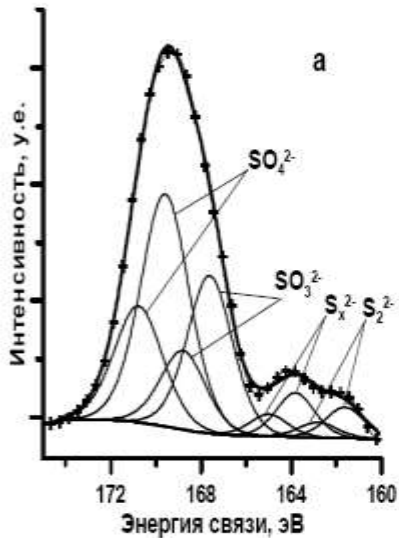
Лазурит представляет собой клатрасил при температурах ниже  $T_x=550^\circ\text{C}$ , то есть ниже температуры перехода типа порядок-беспорядок в структуре крупных полостных катионов-кластеров, содержащих различные формы серы ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_n$ ). При температурах ниже  $T_x$  лазурит и подобные ему клатрасилы ( $\text{SO}_4$  -, S-содержащие содалиты) несут информацию об окислительно-восстановительных условиях среды и активности летучих компонентов. Появление такого индикаторного свойства возможно только в условиях возникновения вынужденного равновесия. В противном случае ретроградные процессы стирают информацию об исходных формах существования серы.

## Задача 3. «Полиморфные» модификации лазурита

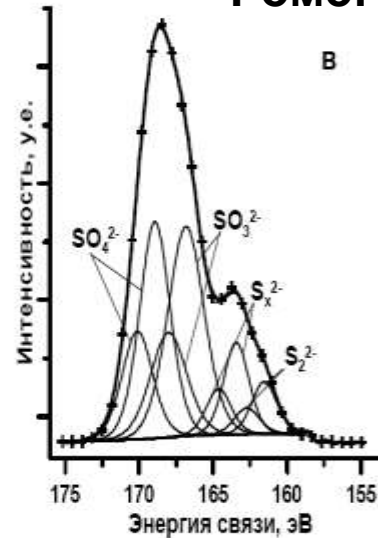
В теории квазикристаллических структур существует понятие периодических **аппроксимантов**, то есть периодических структур, локально изоморфных со структурой квазикристалла, с тем отличием, что в аппроксимантах кластеры расположены периодически, а в квазикристаллах аperiodически в пространстве, так что квазикристалл является не простым агломератом кластеров, а пространственной аperiodической структурой с локальным кластерным порядком. Квазикристаллы часто образуются вблизи состава, характерного для аппроксимант. Для лазурита такого рода аппроксимантами могут, в принципе, быть его «полиморфные» разновидности – моноклинная, триклинная, ромбическая. Однако их взаимоотношения с НТМ лазуритом до последнего времени оставались невыясненными.

# «Полиморфные» модификации лазурита: данные РФЭС

Кубич.с НТМ



Ромб.



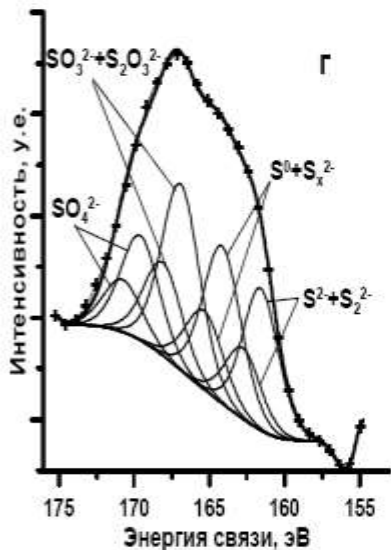
- РФЭС S 2p спектры и формы серы в различных структурно-химических формах Прибайкальского лазурита

а,б – кубического с НТМ;  
в,г – ромбического;  
д,е – триклинного.

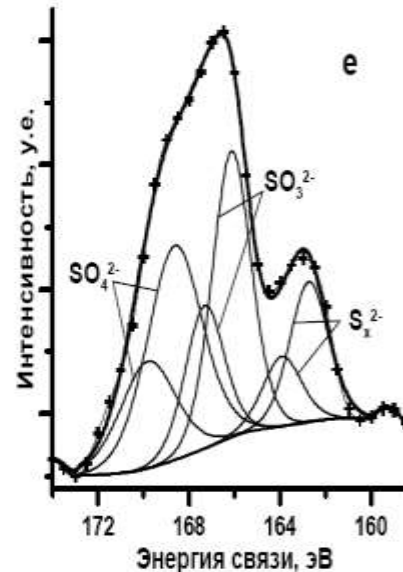
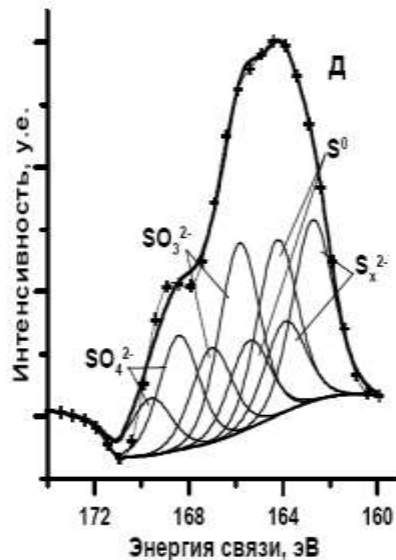
Показаны данные эксперимента, разложение на дублеты  $2p_{3/2-1/2}$ , их огибающие.

4-5 форм серы в одном кристалле в различных соотношениях – обычное явление для всех «полиморфов»

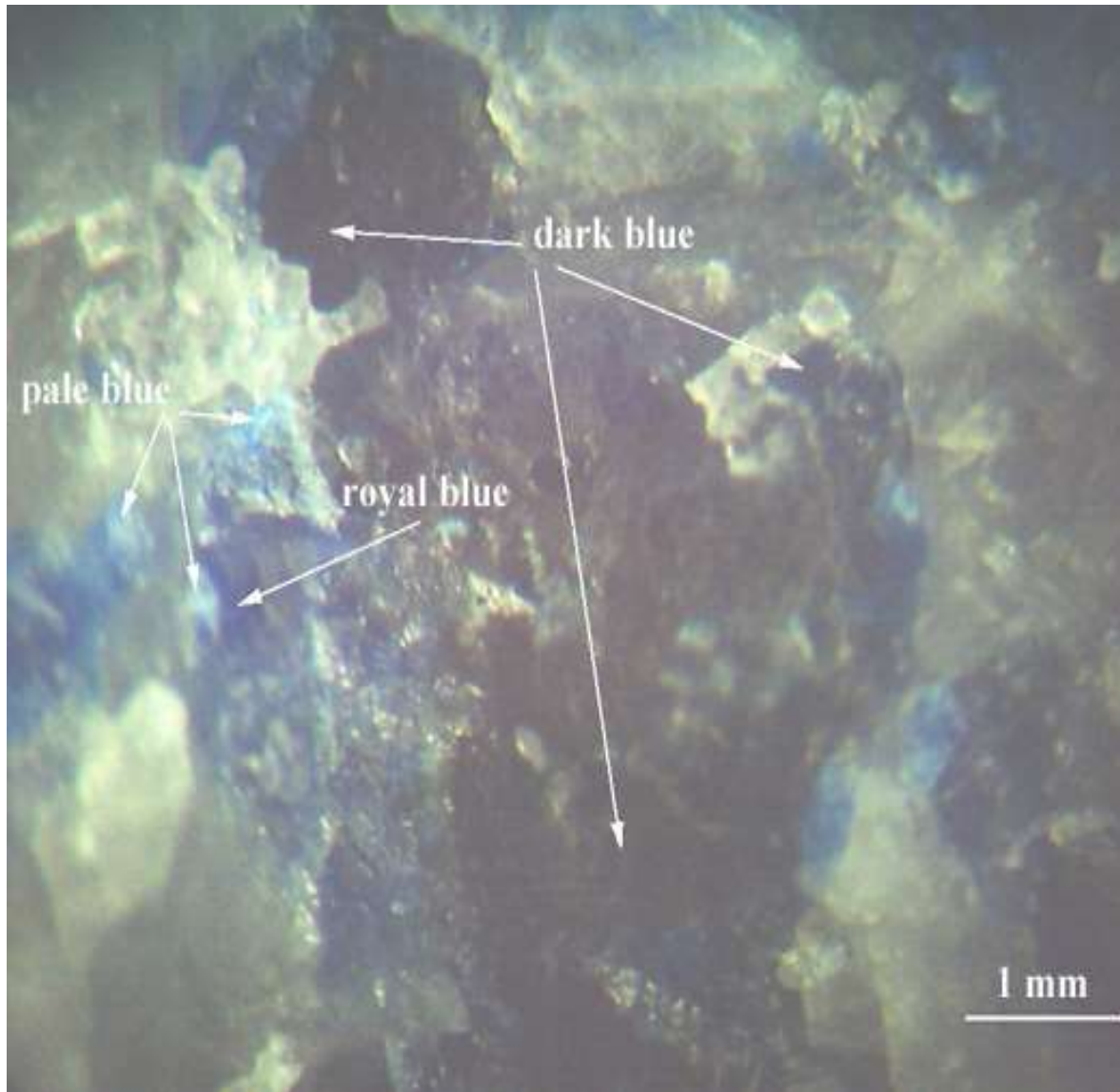
Ромб.



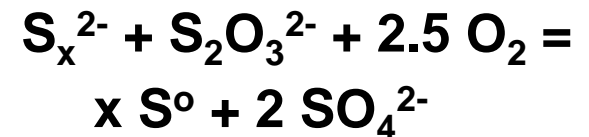
Триклин.



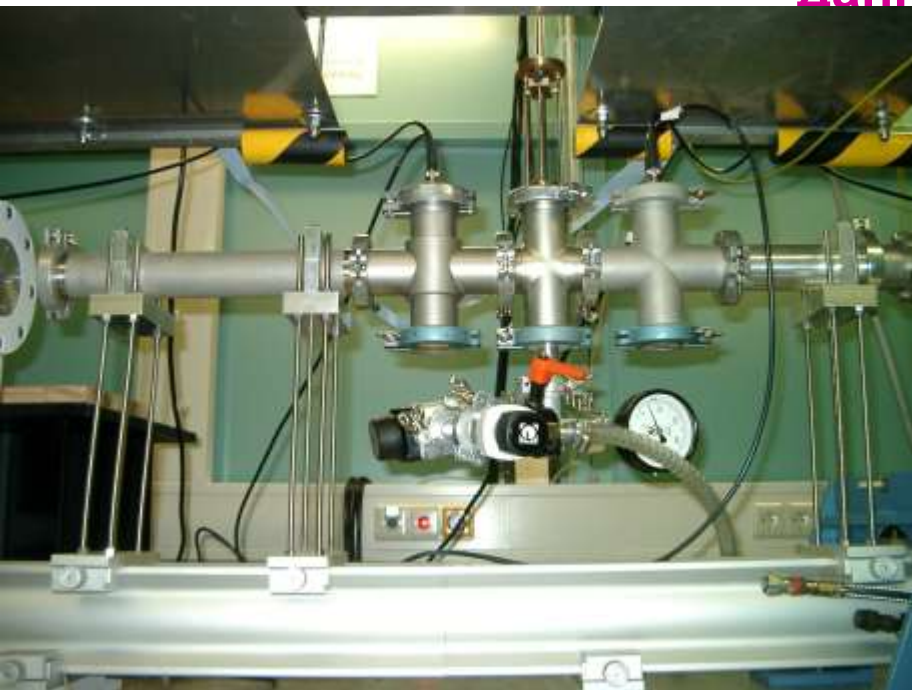
## «Полиморфные» модификации лазурита: данные РФЭС



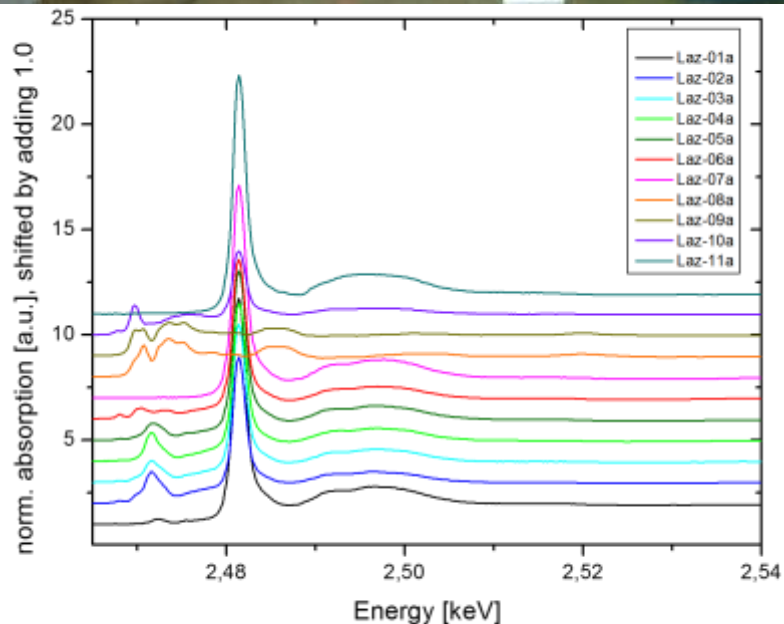
“Трехцветный”  
ромбический лазурит  
м-ния Тултуй  
(Слюдянка, Южное  
Прибайкалье).  
Утвержден Комиссией по  
новым минералам  
ММА как минерал  
«Владимировановит» .  
Темная и светлая  
разности в одном  
образце связаны  
реакцией



# «Полиморфные» модификации лазурита: данные РАС



Рентгеновские абсорбционные спектры (XANES) вблизи S K - края поглощения получены на установке на накопительном кольце источника синхротронного излучения ANKA в Карлсруэ.



Основной резонанс 2.4814 keV вызван переходом S 1s на  $t_2^*$  орбиталь S 3p сульфат-иона.

Максимумы резонансов полисульфид-ионов в интервале 2.4716-2.4722 keV.



## «Полиморфные» модификации лазурита: Вывод

Заполнение структурных пустот лазурита анионами разной симметрии вызывает упорядочение кластеров, ведущее к структурным модуляциям и полиморфным превращениям. По сравнению с сульфат-ионом (симметрия  $T_d$ ), более низкая симметрия тиосульфата и сульфита ( $C_{3v}$ ) благоприятна для стабилизации некубических структур в  $S_2O_3$ - и  $SO_3$ -содержащих разностях. Поэтому полиморфизм лазурита может быть связан с упорядочением кластеров с различной локальной симметрией аниона. Согласно современной номенклатуре минералов, полиморфы (полиморфные минералы) – “это те, которые имеют по существу один и тот же состав, но разную кристаллическую структуру”. В лазуритах мы встречаемся с интересным примером, когда валовые составы могут быть совершенно одинаковыми, а распределение содержащих серу структурных элементов (кластеров) – различным. Более того, в одной и той же структуре кубического, ромбического или триклинного лазурита обнаружены различные кластеры. Поскольку состав кластеров может сильно варьировать, говорить об “истинном” полиморфизме не приходится. Поэтому мы имеем здесь дело с серией минералов переменного состава, построенных по общему структурному принципу и содержащих одни и те же химические элементы, но в разных валентных состояниях и количественных соотношениях. По-видимому (и по мнению Комиссии ММА), их можно считать самостоятельными фазами, а значит - отдельными минералами.

## Заключение

Настоящая работа ставит новые проблемы. Например, непонятно, почему одна и та же модуляция существует и восстанавливается при различном в качественном и количественном отношении заполнении полостей. Видимо, иерархическая двухуровневая структура квазикристалла способна каким-то образом подстраиваться к изменениям состава за счет обмена ионами между структурными полостями и границами доменов.

## Литература по проблеме

- Fleet, M.E., Liu, X., Harmer, S.L., Nesbitt, H.W. (2005): Chemical state of sulfur in natural and synthetic lazurite by S K-edge XANES and X-ray photoelectron spectroscopy. **Can. Mineral.** **43**, 1589-1603.
- Tauson, V.L., Akimov, V.V., Sapozhnikov, A.N., Kuznetzov, K.E. (1998): Investigation of the stability conditions and structural-chemical transformations of Baikal lazurite. **Geochem. Internat.**, **36**, 717-733.
- Tauson, V.L. & Sapozhnikov, A.N. (2005): Stability of the modulated structure of Baikal lazurite and its recrystallization at a temperature of 600°C over a wide range of sulfur dioxide fugacities. **Crystallography Rep.**, **50**, Suppl.1, S1-S9.
- Tauson, V.L., Goettlicher, J., Sapozhnikov, A.N., Mangold, S., Lustenberg, E.E. (2012) Sulphur speciation in lazurite-type minerals  $(\text{Na,Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S})_2$  and their annealing products: a comparative XPS and XAS study. **Eur. J. Mineral.**, **24**, 133-152.

## Благодарности

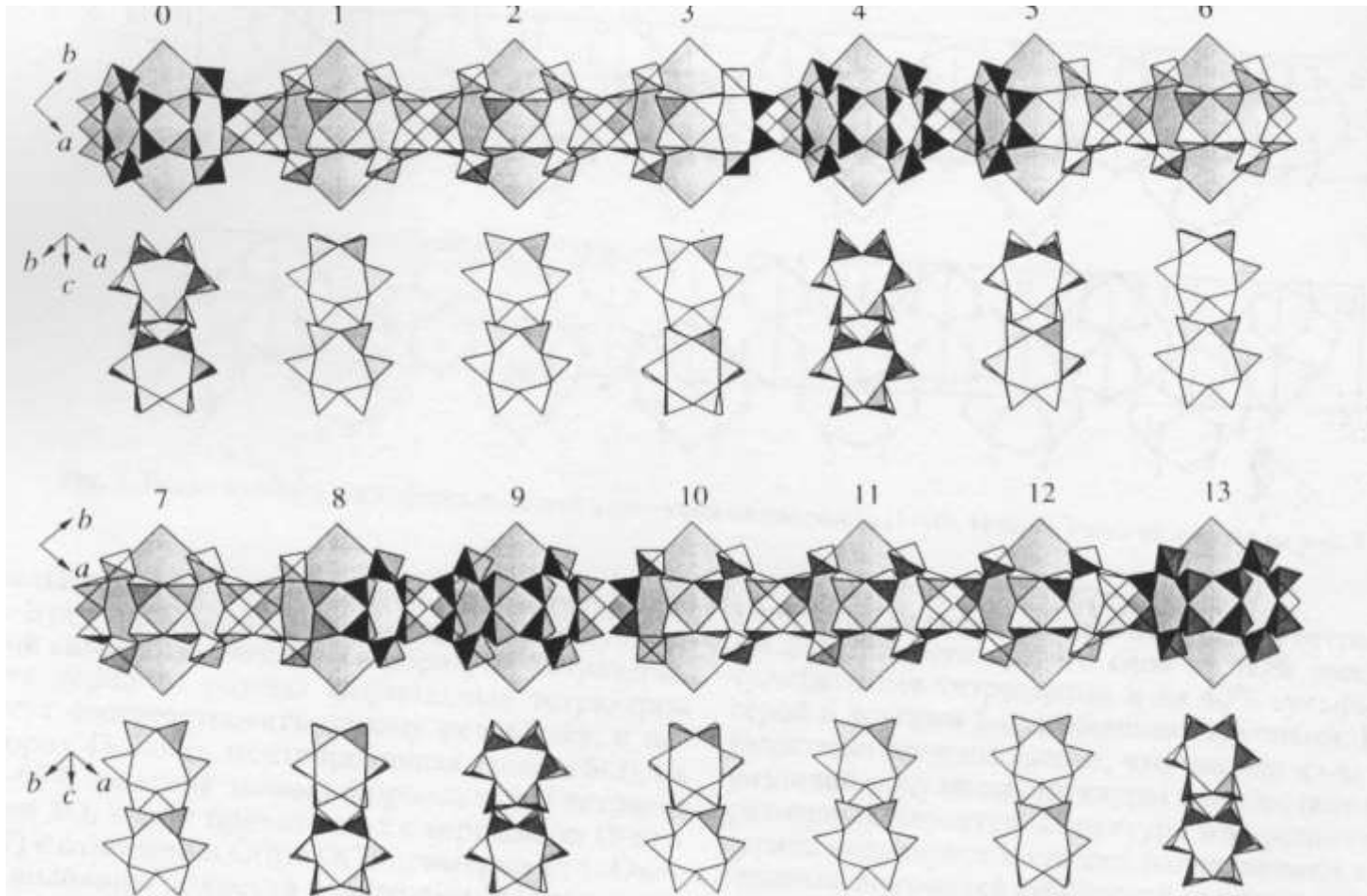
- А.Н.Сапожникову и В.В.Акимову (ИГХ СО РАН) – за совместную многолетнюю работу по лазуритовой тематике.
- Германским коллегам – Стефану Мангольду, Йоргу Готтлихеру (Institute for Synchrotron Radiation, Karlsruhe, Germany )– за содействие в исследованиях XANES.
- Ю.В.Щеголькову (ЦНИГРИ, Москва) – за съемку спектров РФЭС.
- С.В.Липко (ИГХ) – за кропотливую работу на атомно-силовом микроскопе.
- †Э.Е.Лустенберг (ИГХ) – за помощь в мат. обработке данных.

# Прибайкальский лазурит - квазикристалл

Примером подобных апериодических или псевдо- кристаллов является кубический лазурит из Прибайкалья с несоразмерной трехмерно модулированной (НТМ) структурой.

**Синусоидальная 3D-модуляция с позиций континуальной теории упругости является неустойчивой, поскольку для нее не выполняются условия механического равновесия упругой среды. Между теоретической нестабильностью этой формы и ее широким развитием на лазуритовых месторождениях Байкальского региона (Похабиха, Малобыстринское) существует очевидное противоречие. Ситуация выглядит тем более странной, что система обладает широкими возможностями для того чтобы достичь состояния равновесия путем превращений, фактически не затрагивающих базовую кубическую субъячейку. Такие превращения могут сопровождаться перераспределением форм серы в полостях структуры. Сохранение вместо этого НТМ-структуры представляется парадоксальным.**

Фрагмент модулированной структуры лазурита: ряд из 14 элементарных ячеек. Номера ячеек соответствуют числу трансляций по направлению  $[110]$  из ячейки, принятой за начало отсчета



«Кристалл с несоразмерной трехмерной модуляцией структуры не обладает трансляционной симметрией... и среди его элементарных ячеек нет и двух идентичных» ( Н.Б.Болотина, 2006).

*Спасибо за внимание*



**Формирование поверхностных фаз на  
минеральных подложках методом  
сульфидизации наночастиц металлов и  
концентрирование наночастиц Au**

**к.х.н. Герасимов Иван Николаевич**



Природные образцы

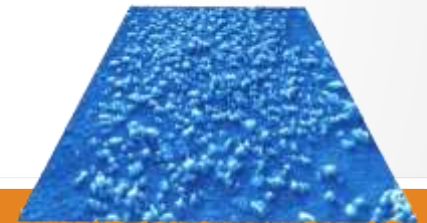
Поверхностные фазы



Моделирование



Гидротермальный синтез



Термомодифицирование тонких металлических плёнок

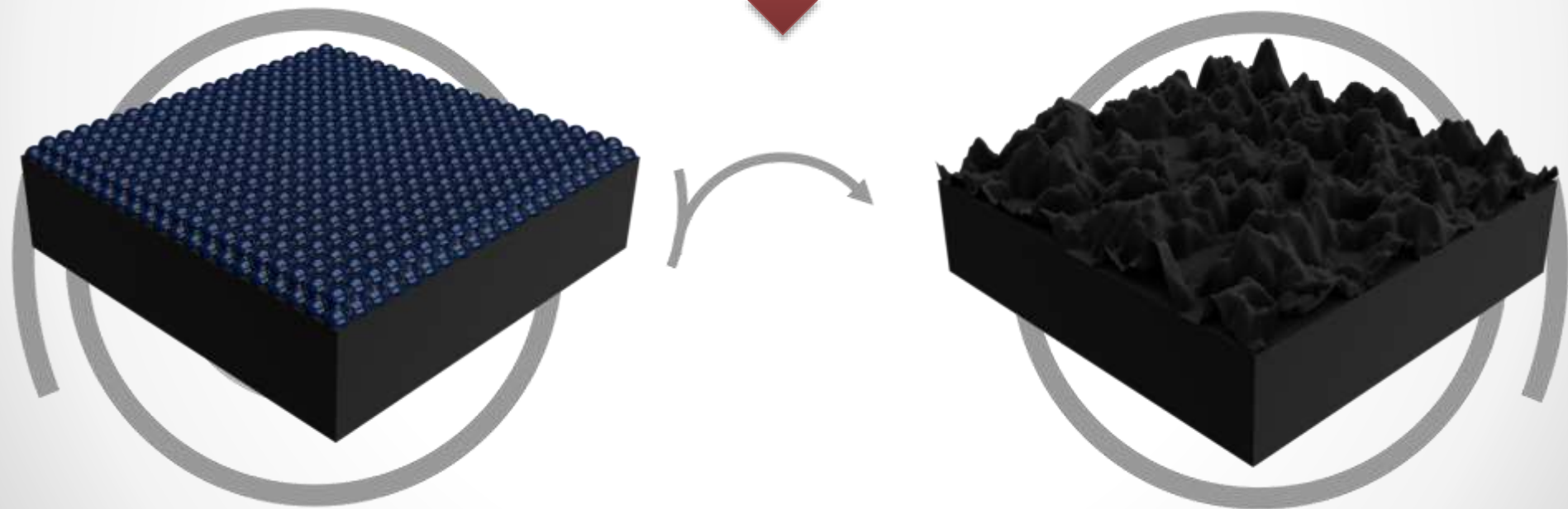


## Синтез поверхностных неавтономных фаз

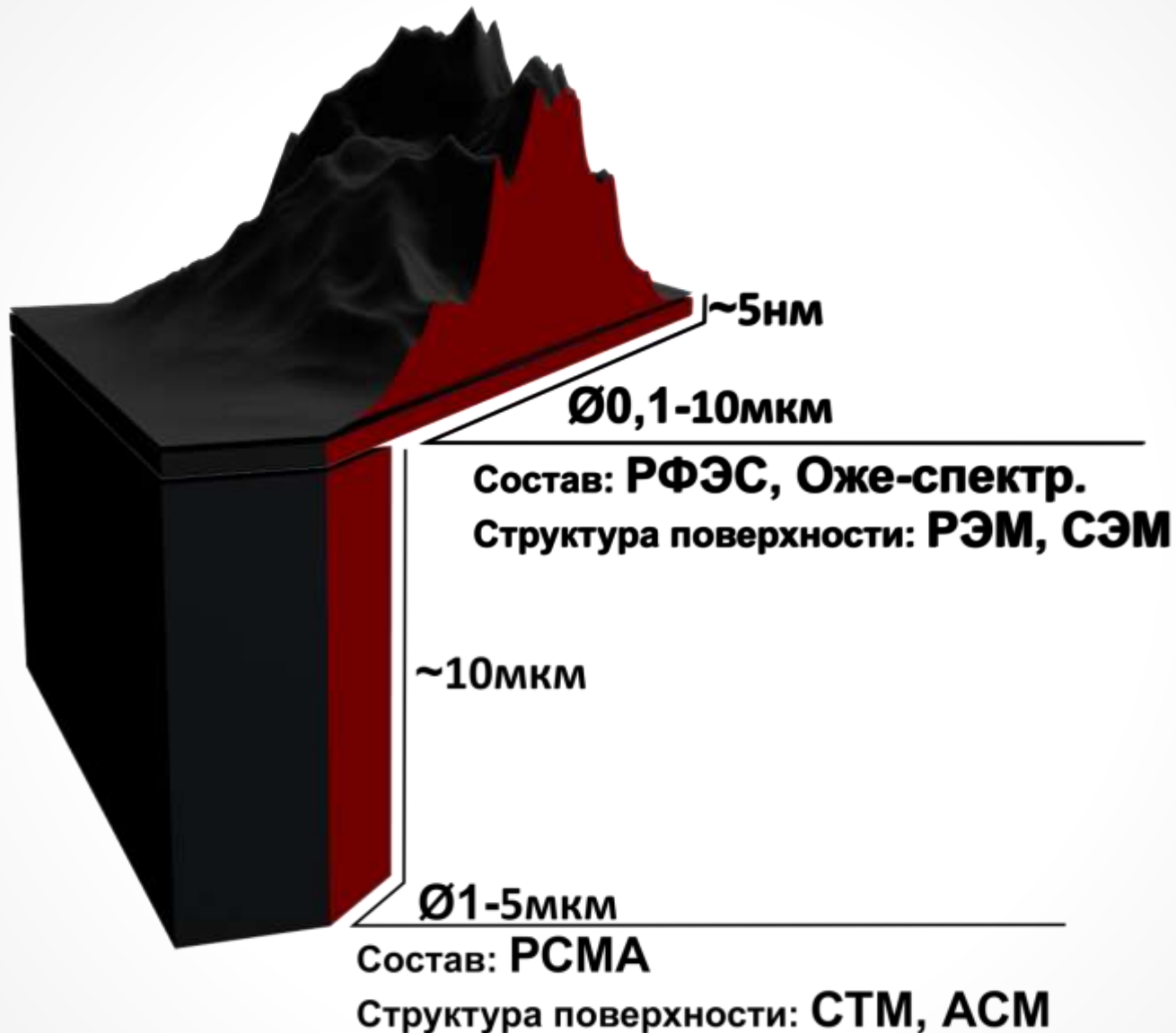
Металлические плёнки  
на полированных  
минеральных подложках  
(Fe, Cu)

Термический отжиг  
(550° C) в ампуле с  
буфером

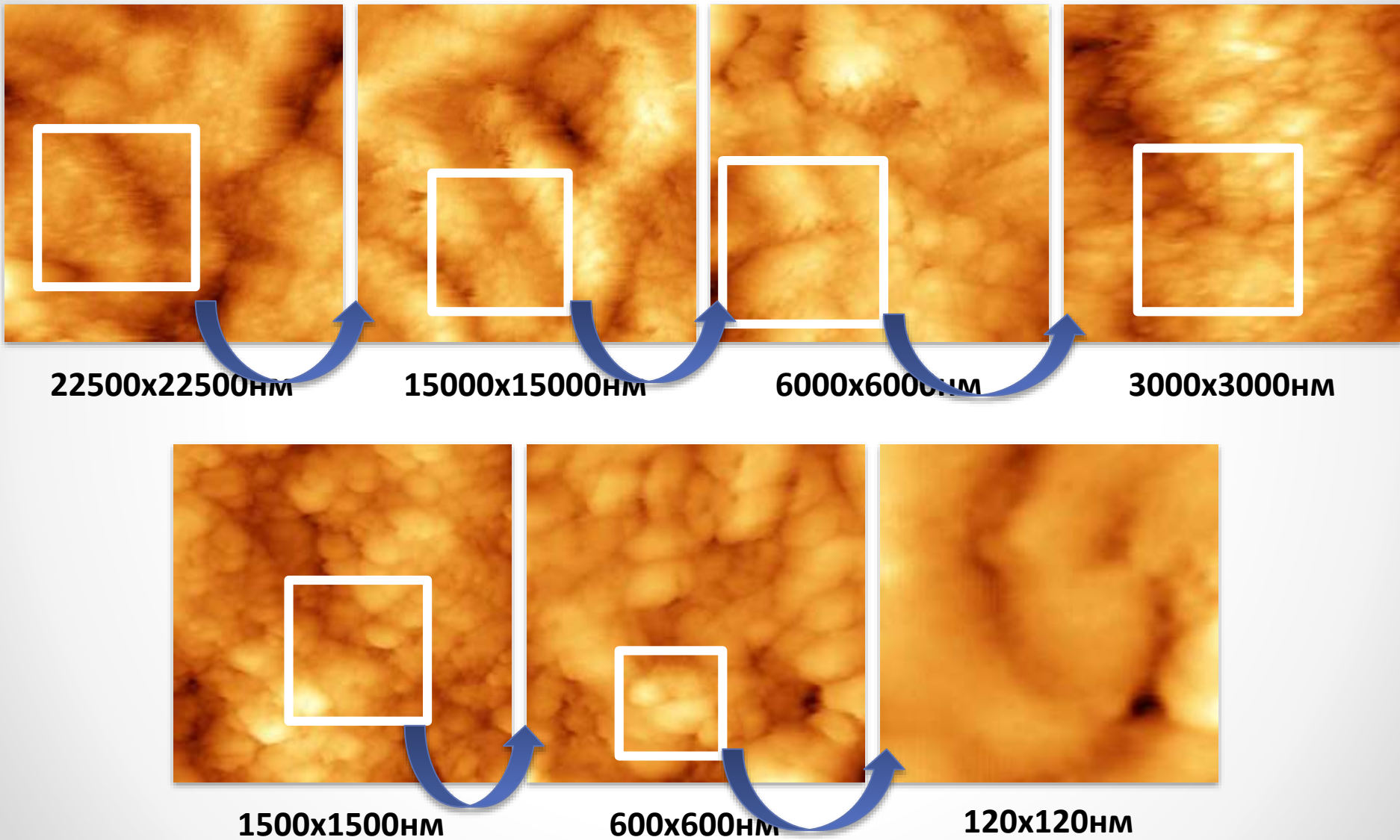
Поверхностные  
фазы



# Методы исследования



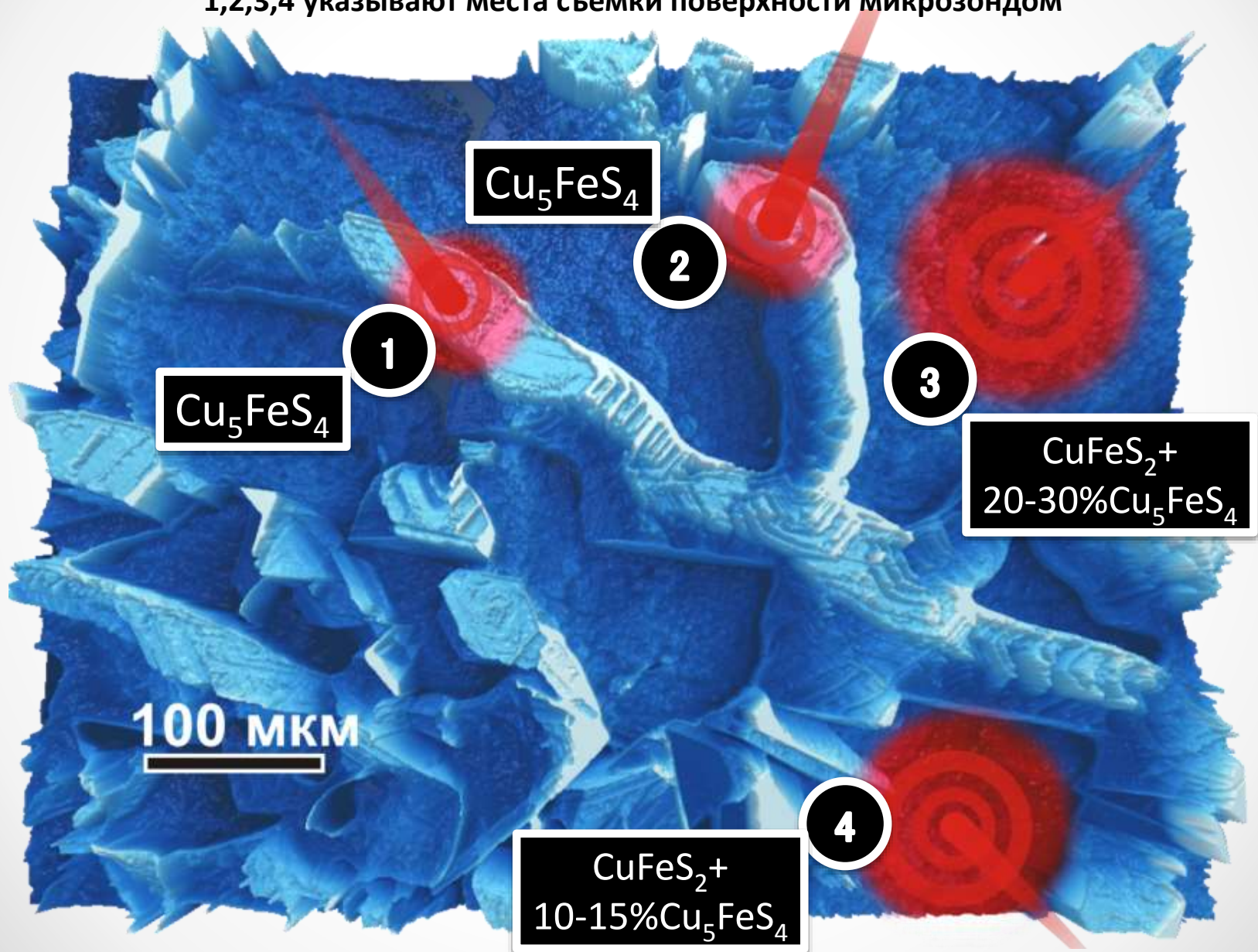
Применение СЗМ. Плёнка Fe+Cu на кристалле FeAsS (буфер FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>1-x</sub>S)





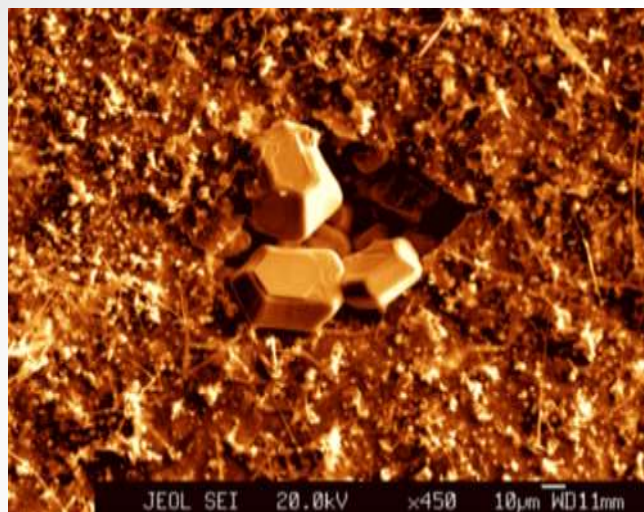
# Применение PCMA. Плёнка Fe+Cu на кристалле $\text{CuFeS}_2$ (буфер $\text{CuFeS}_2$ )

3D вид поверхности, восстановленный со снимка в электронном микроскопе. Точки 1,2,3,4 указывают места съёмки поверхности микрозондом

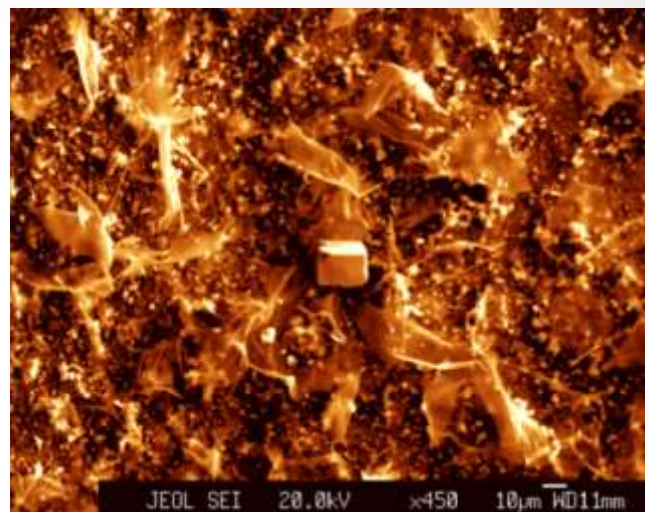




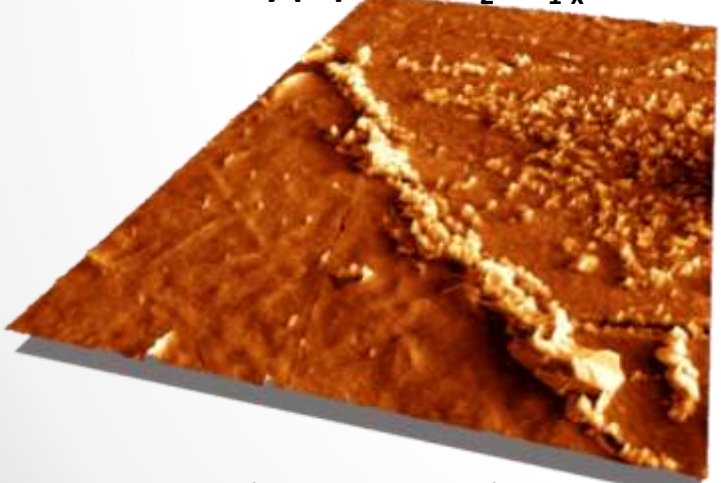
**Результаты РСМА для различных образцов. Показаны образовавшиеся микрокристаллы.**



**Кристаллы пирротина на образце FeAsS с плёнкой Fe, отожженного при 550°C с буфером FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>1-x</sub>S**



**Кристалл мышьяка на образце FeAsS с плёнкой Fe, отожженного при 550°C с буфером FeAsS**



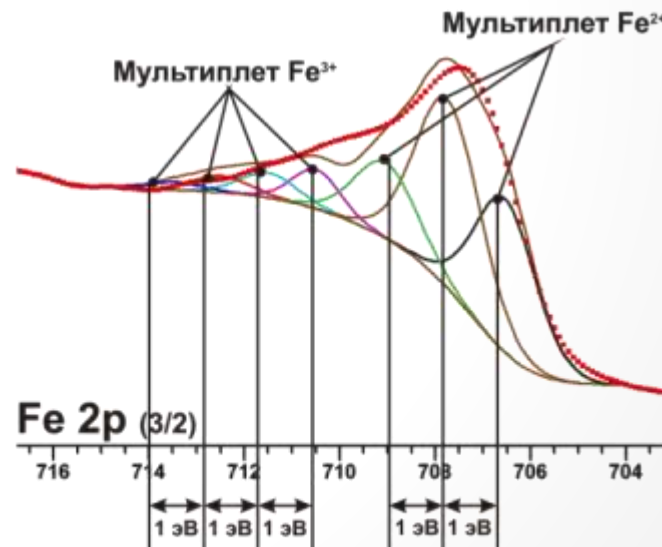
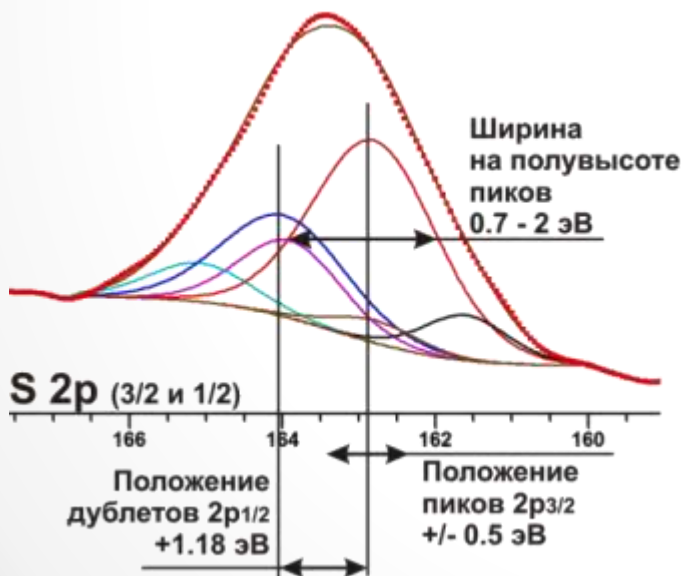
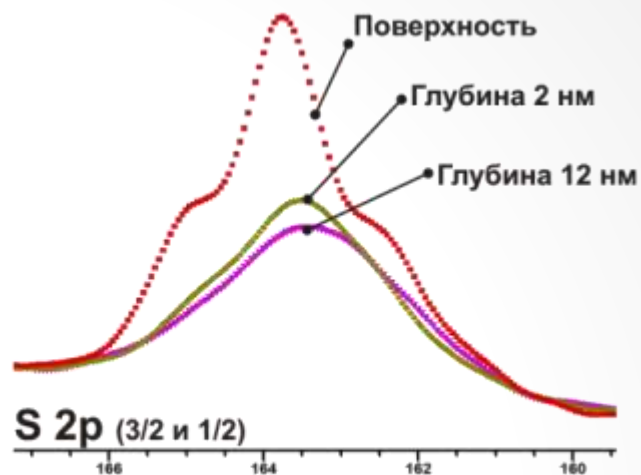
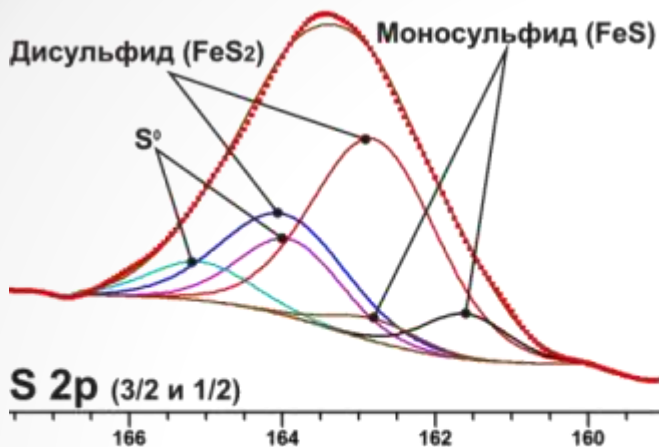
**Кристаллы борнита на образце CuFeS<sub>2</sub> с плёнкой Fe, отожженного при 550°C с буфером FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>1-x</sub>S**



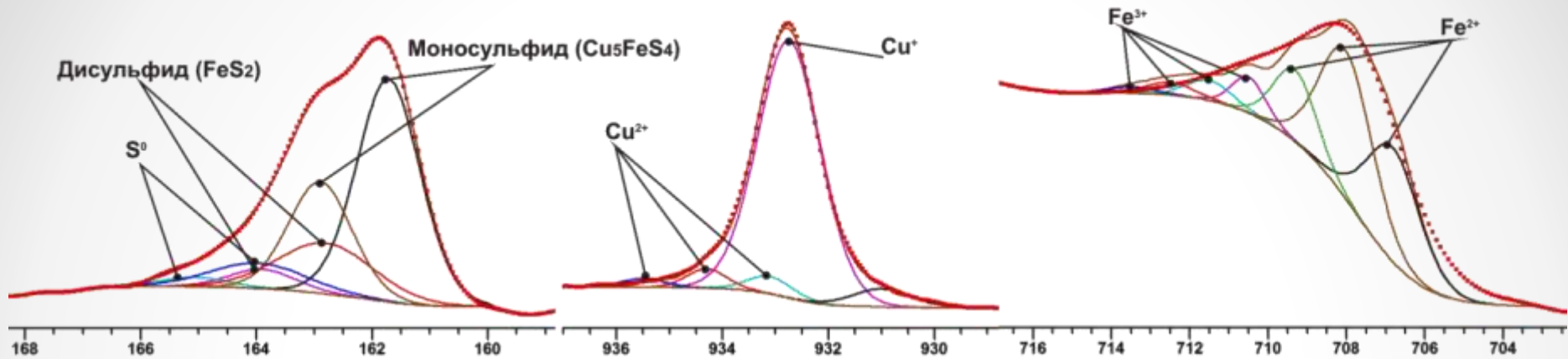
**Кристаллы борнита на образце CuFeS<sub>2</sub> с плёнкой Fe+Cu, отожженного при 550°C с буфером CuFeS<sub>2</sub>**



# Применение РФЭС. Плёнка Fe на кристалле FeAsS (буфер FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>1-x</sub>S)



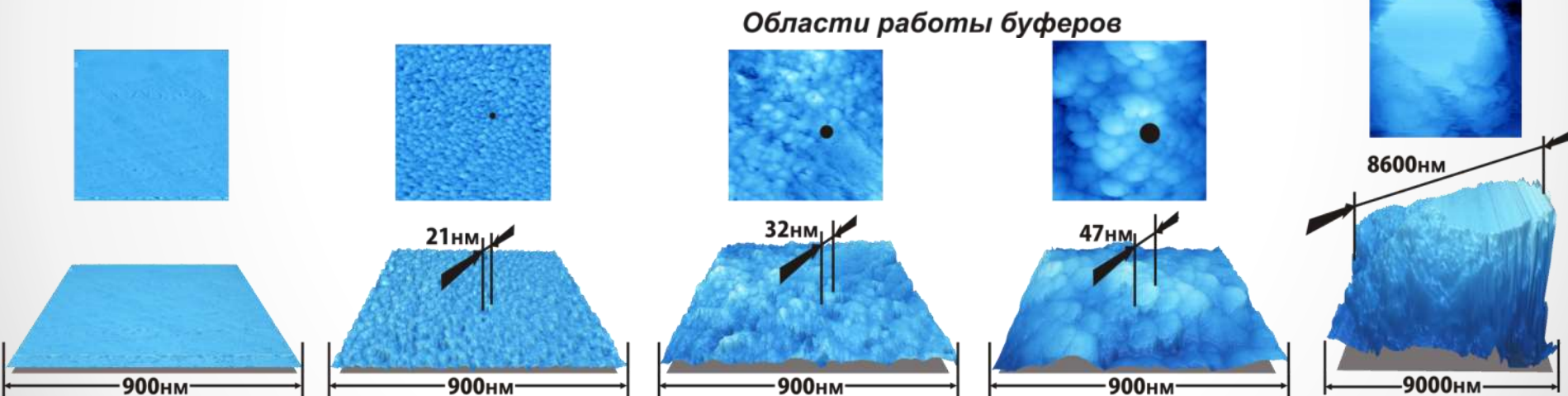
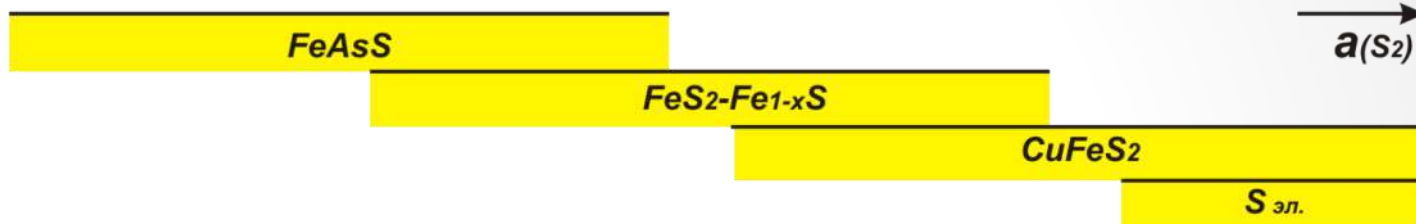
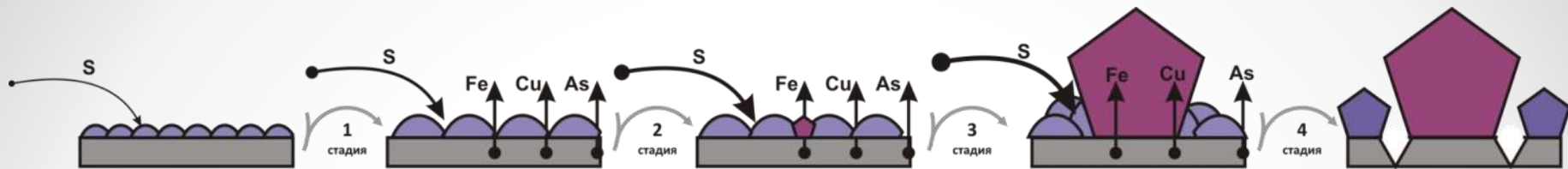
# Данные РФЭС образца халькопирита с плёнкой Fe, отожженного с буфером $\text{CuFeS}_2$



## Состав поверхностных НФ на различных подложках по данным РФЭС

Подложка	Плёнка	Буфер	Базовая формула НФ	Структурный тип
FeAsS	Fe	FeAsS	$(0.2\text{Fe}^{3+}+0.8\text{Fe}^{2+})(\text{S}_2)^{2-}$	$\text{FeS}_2$
		$\text{FeS}_2\text{-Fe}_{1-x}\text{S}$	$(0.2\text{Fe}^{3+}+0.8\text{Fe}^{2+})(\text{S}_2)^{2-}$	$\text{FeS}_2$
	Fe+Cu	FeAsS	$(0.1\text{Fe}^{3+}+0.9\text{Fe}^{2+})(\text{S}_2)^{2-}$	$\text{FeS}_2$
		$\text{FeS}_2\text{-Fe}_{1-x}\text{S}$	$(0.1\text{Fe}^{3+}+0.9\text{Fe}^{2+})(\text{S}_2)^{2-}$	$\text{FeS}_2$
$\text{CuFeS}_2$	Fe	$\text{CuFeS}_2$	$(0.1\text{Cu}^{2+}+0.9\text{Cu}^+)_{5}(0.1\text{Fe}^{3+}+0.9\text{Fe}^{2+})(\text{S}^-)_{4}$	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$
		$\text{FeS}_2\text{-Fe}_{1-x}\text{S}$	$(0.2\text{Cu}^{2+}+0.8\text{Cu}^+)_{5}(0.3\text{Fe}^{3+}+0.7\text{Fe}^{2+})(\text{S}^-)_{4}$	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$
	Fe+Cu	$\text{FeS}_2\text{-Fe}_{1-x}\text{S}$	$(0.2\text{Cu}^{2+}+0.8\text{Cu}^+)_{5}(0.2\text{Fe}^{3+}+0.8\text{Fe}^{2+})(\text{S}^-)_{4}$	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$

# Стадии сульфидизации плёнок на поверхности минеральной подложки при различной активности серы в газовой фазе



Поверхность  
арсенопирита  
после полировки

Поверхность  
арсенопирита после  
напыления плёнки  
Fe+Cu

Поверхность  
арсенопирита после  
напыления плёнки Fe+Cu  
и отжига при 550°C с  
буфером FeAsS

Поверхность  
арсенопирита после  
напыления плёнки Fe+Cu  
и отжига при 550°C с  
буфером FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>1-x</sub>S

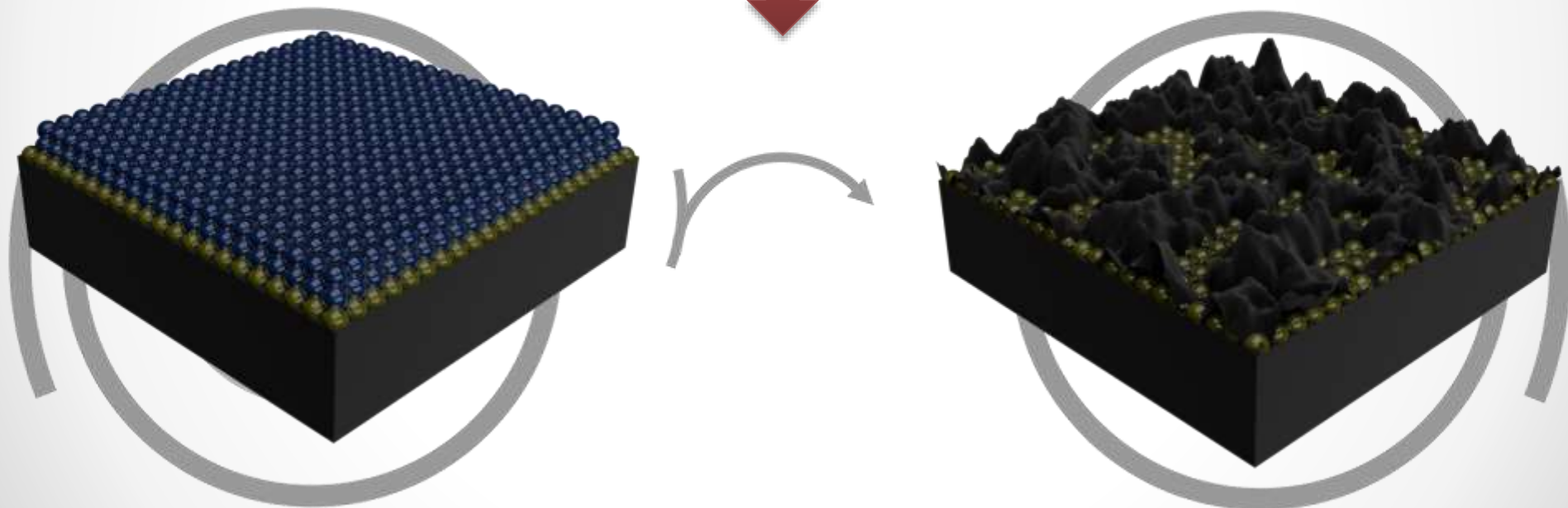
Поверхность  
арсенопирита после  
напыления плёнки  
Fe+Cu и отжига при  
550°C с элементной S

## Синтез поверхностных золотосодержащих фаз

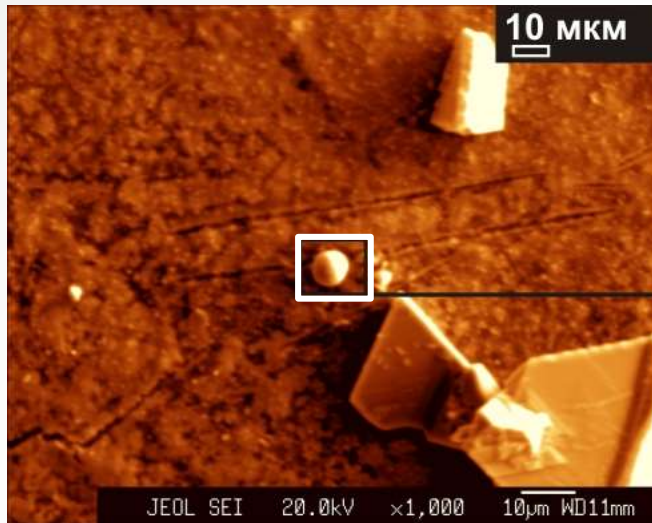
Металлические плёнки  
на полированных  
минеральных подложках  
(Fe, Cu, Au)

Термический отжиг  
(550° C) в ампуле с  
буфером

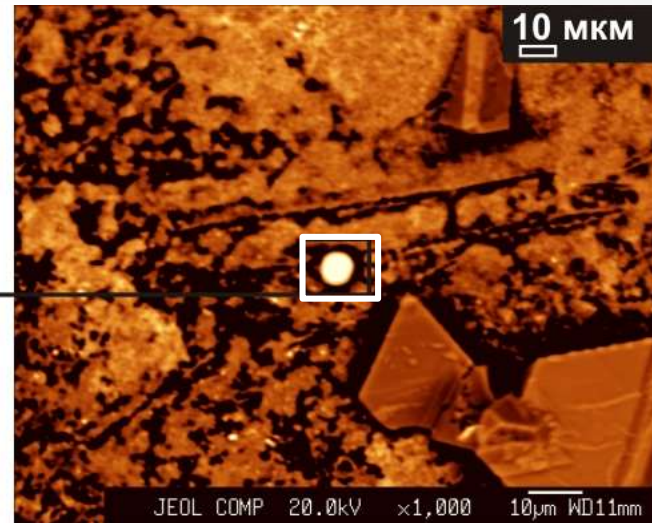
Поверхностные  
фазы



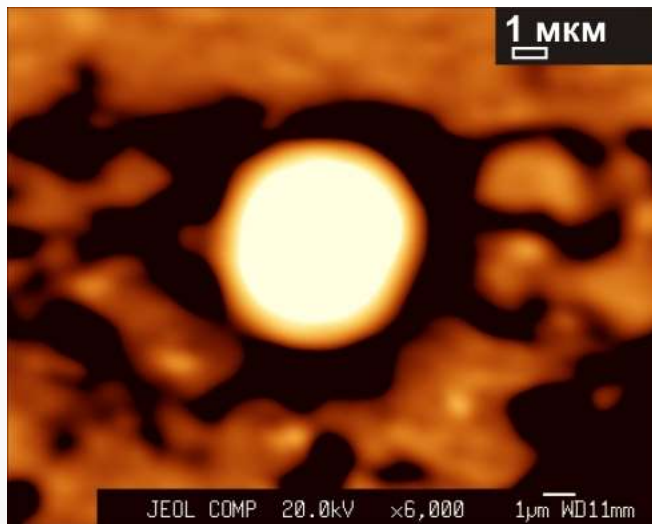
## Частицы золота в СЭМ



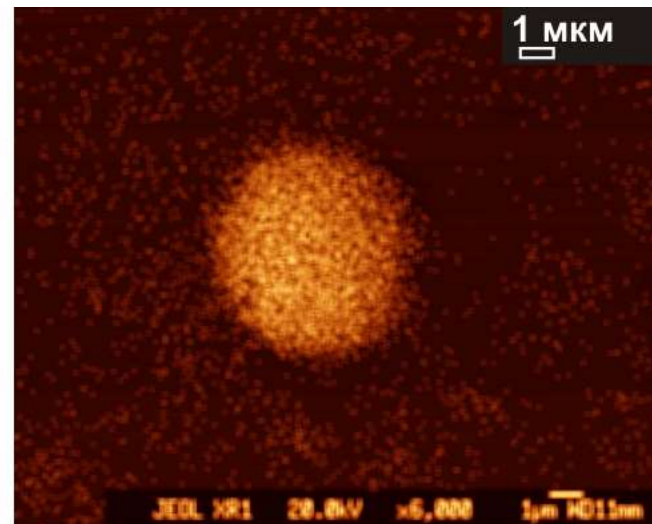
**а**



**б**



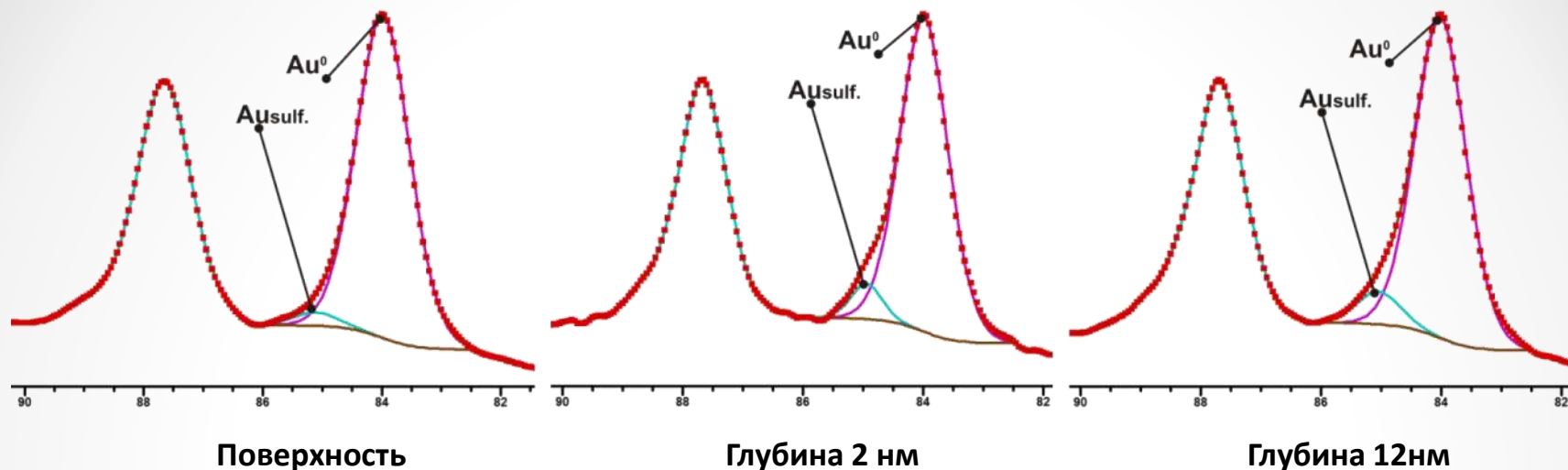
**в**



**г**

Снимок в электронном микроскопе образца халькопирита с плёнкой Au+Fe+Cu, отожженного при 550°C. а – во вторичных электронах, б – в обратно рассеянных, в – увеличенный снимок выделенной области, г - в характеристических лучах золота.

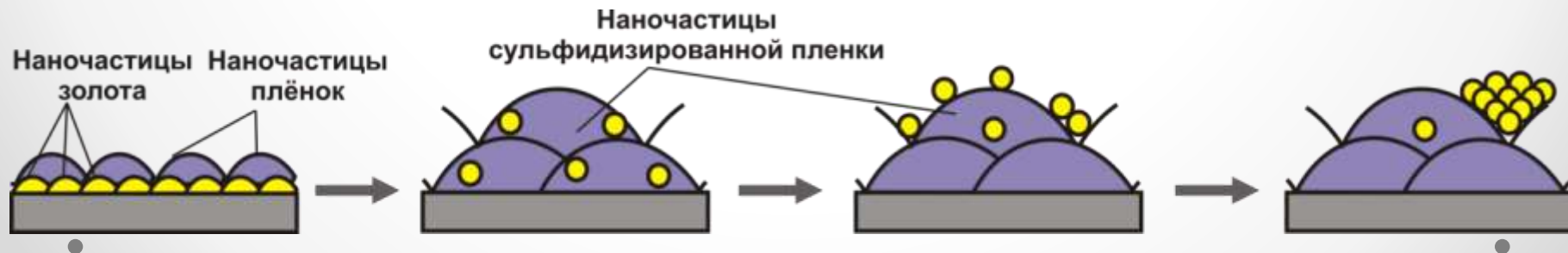
## Данные РФЭС для плёнки Au+Cu+Fe на подложке арсенопирита



Соотношение S/Au в системе арсенопирит с плёнкой Au+Fe+Cu после отжига с различными буферами

Минерал подложки	Тип плёнки	Глубина, нм	Буфер	
			FeAsS	FeS <sub>2</sub> -Fe <sub>1-x</sub> S
Арсенопирит	Au+Fe+Cu	0	10.9	37.4
		2	9.4	15.3
		12	12.9	1.7

Механизм вытеснения наночастиц золота при сульфидизации металлических плёнок



**Спасибо за внимание!**

**Наноразмерные компоненты геохимических сред: синтез, микроструктура и свойства тонких металлических пленок, нанесенных на монокристаллические и дисперсные материалы.**

**Докладчик: д.х.н. Акимов В.В.**



Задачи исследования:

1. Экспериментальное моделирование фазовых равновесий и распределения микроэлементов с участием поверхностных неавтономных фаз.

2. Особенности взаимодействия и перераспределения наночастиц БМ в условиях повышенных градиентов температуры и давления. Влияние поверхностных структур на подвижность наночастиц БМ в минеральных матрицах с разными химическими и реологическими свойствами.

Вакуумная камера для напыления тонких пленок на базе установки ВУП-4



Напыление проводили на монокристаллические и порошковые образцы.

В качестве подложек использовали:

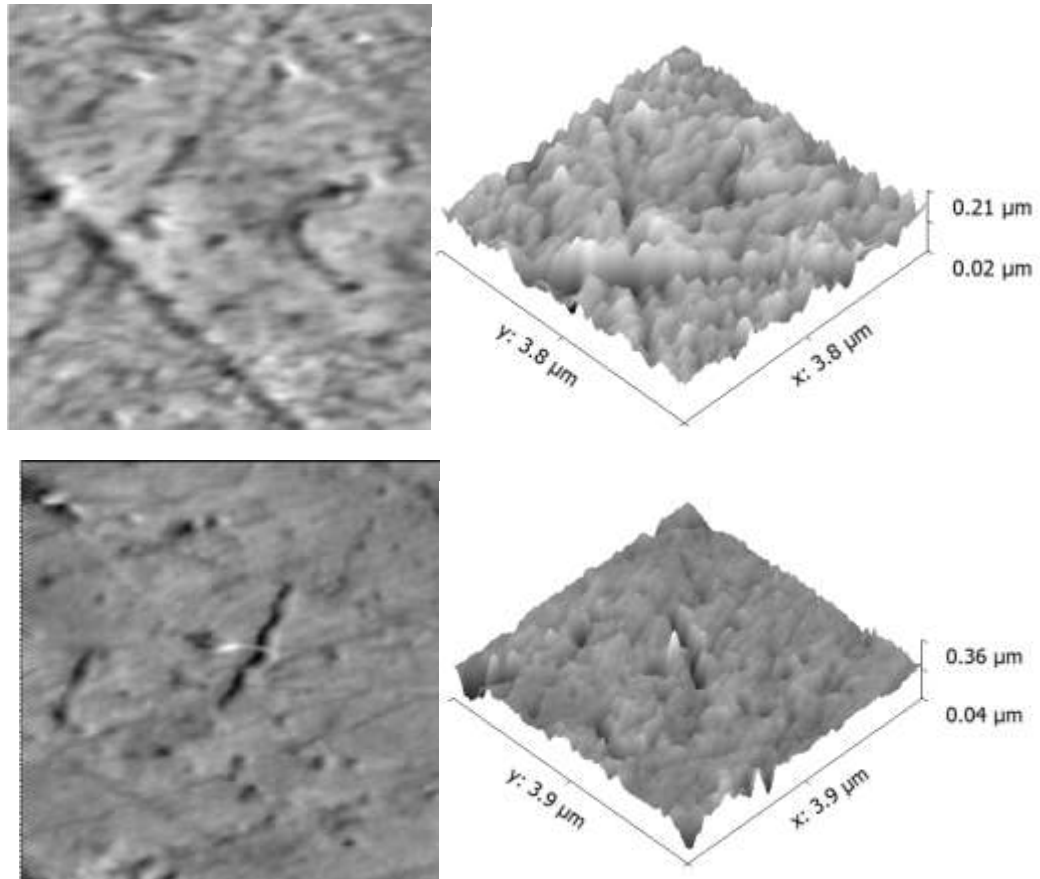
1. Термопленку для принтеров.
2. ВОПГ.
3. Монокристаллы LiF.
4. Синтетическую слюду (г. Александров).
5. Истертые монокристаллы пирита (Сухой Лог).

Методы исследования:

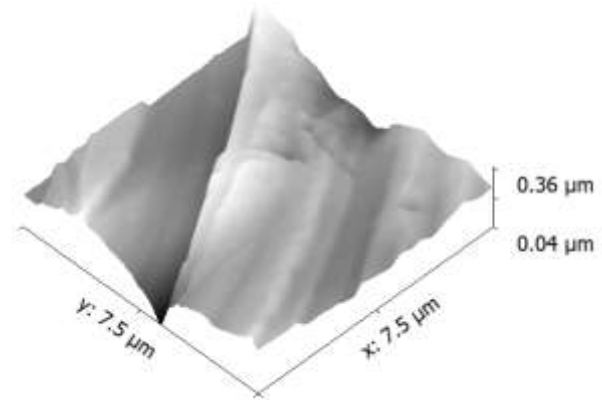
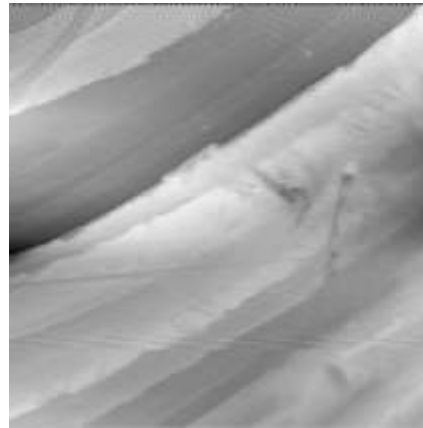
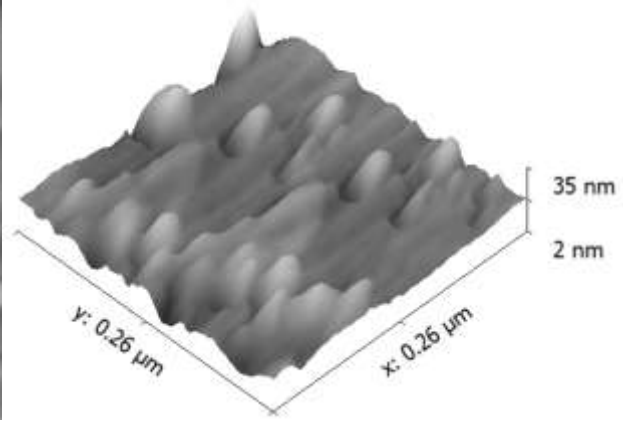
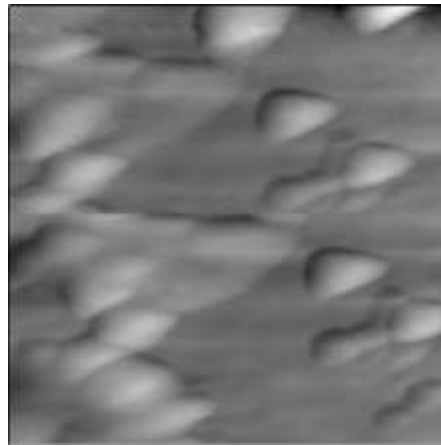
СТМ и АСМ – СММ-2000Т (Россия, г. Зеленоград)

РФА и РСА - Дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия).

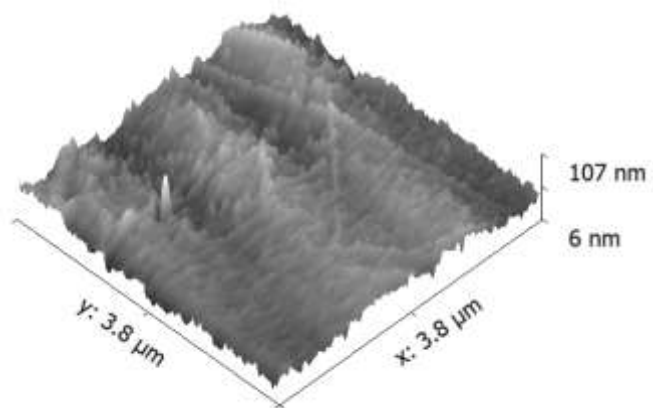
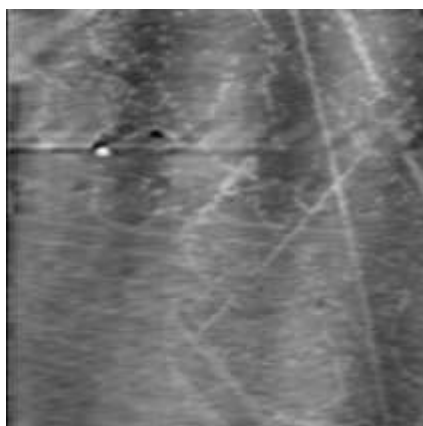
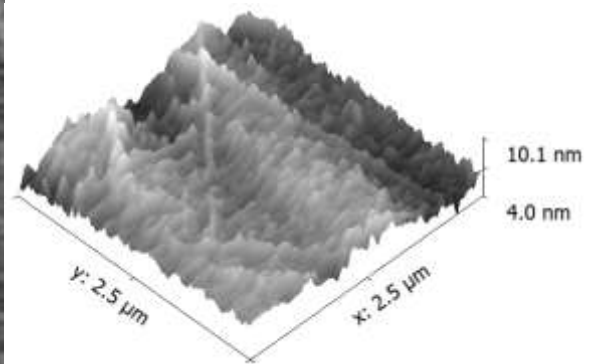
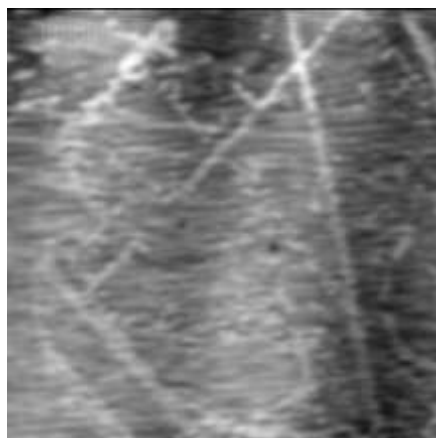
РФЭС - Фотоэлектронный спектрометр фирмы SPECS (Германия).



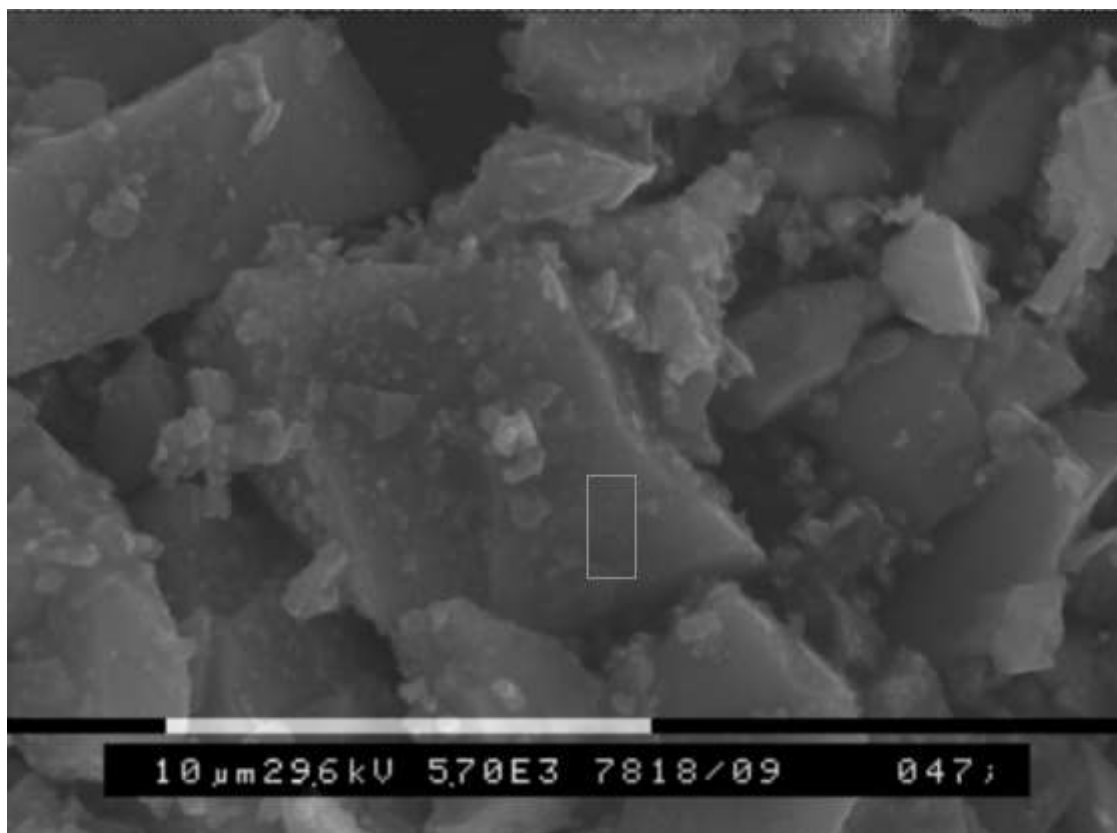
АСМ режим. Подложка – термопленка для принтеров;  $R_q = 21$  нм;  $D_f = 2.15$ .



АСМ режим. Подложка – LiF;  $R_q = 27 \text{ нм}$ ;  $D_f = 2.38$ .

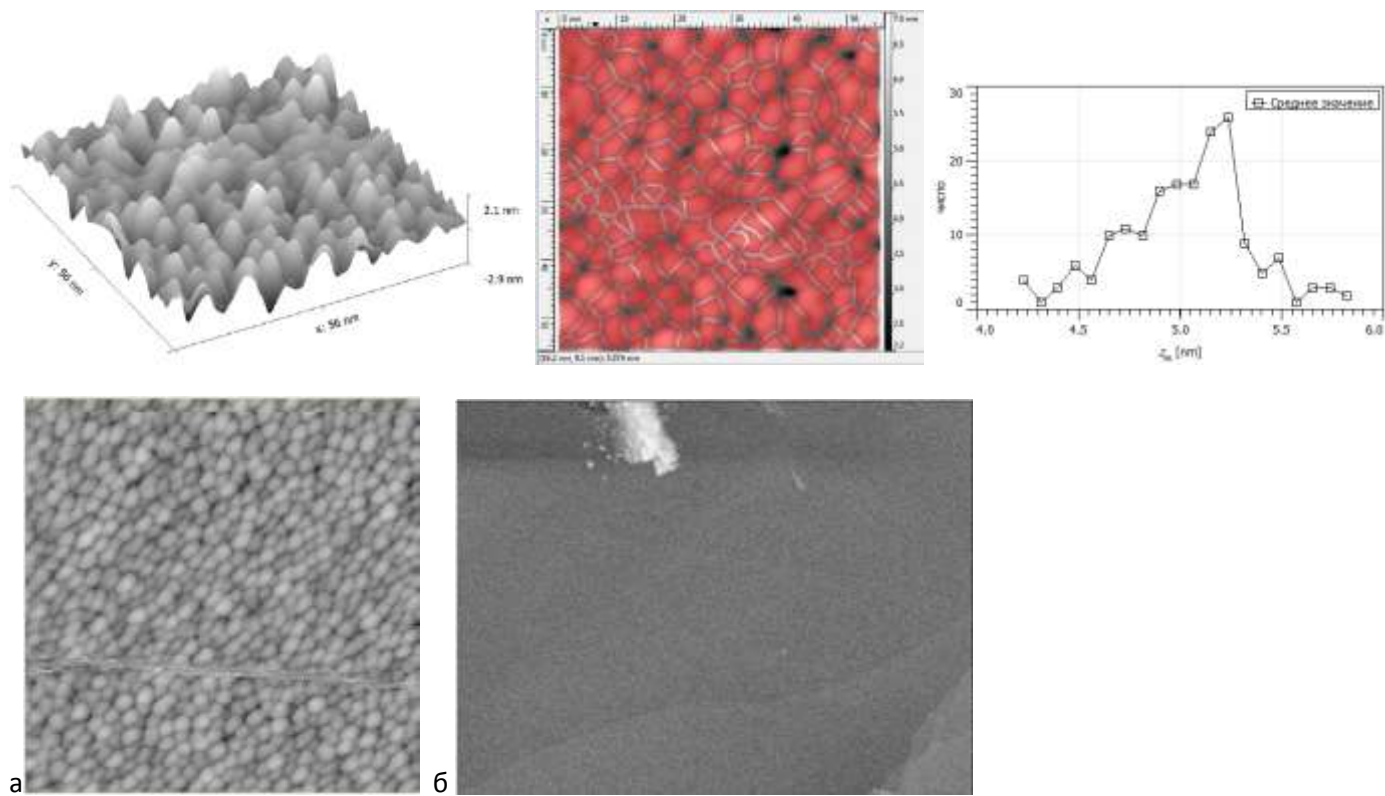


АСМ режим. Подложка – скол слюды;  $R_q = 0.86 \text{ нм}$ ;  $D_f = 2.4$ .



РЭМ. Диспергированный образец пирита (Сухой Лог);  $R_q=30$  нм;  $D_f = 2.35$ .

Пленки золота на ВОПГ. Толщина пленки ~10 нм

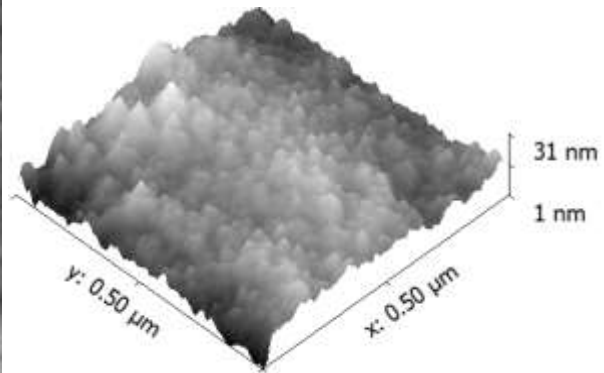
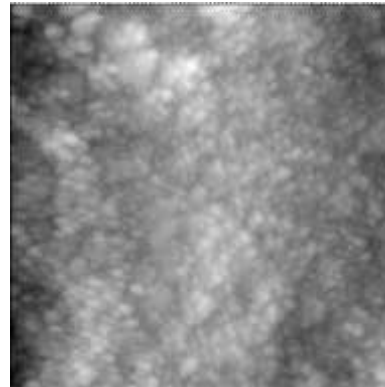
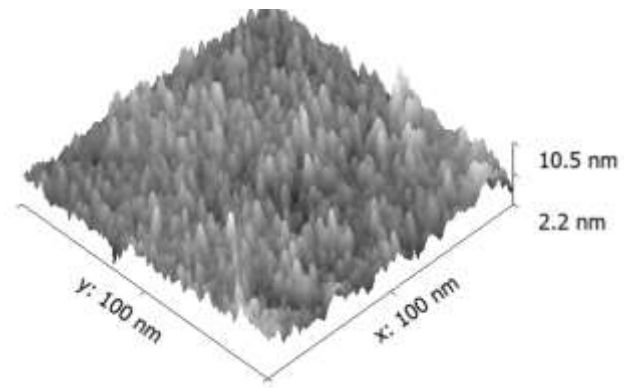
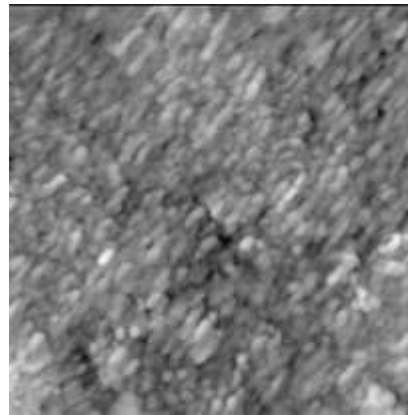


2D-СТМ. а – площадь сканирования 100x100 нм<sup>2</sup>; б- 1x1 мкм<sup>2</sup>.

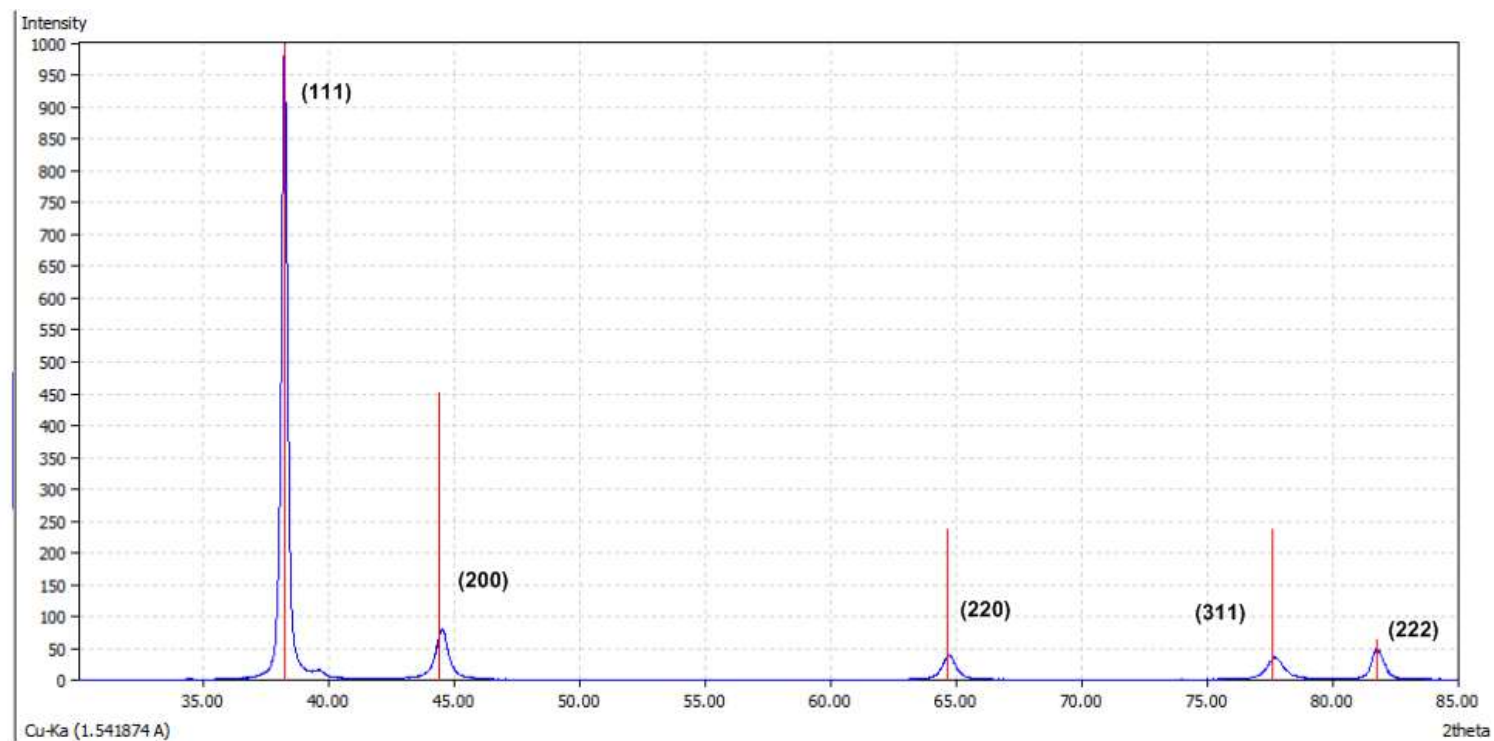


Параметры, характеризующие шероховатость и фрактальность поверхности

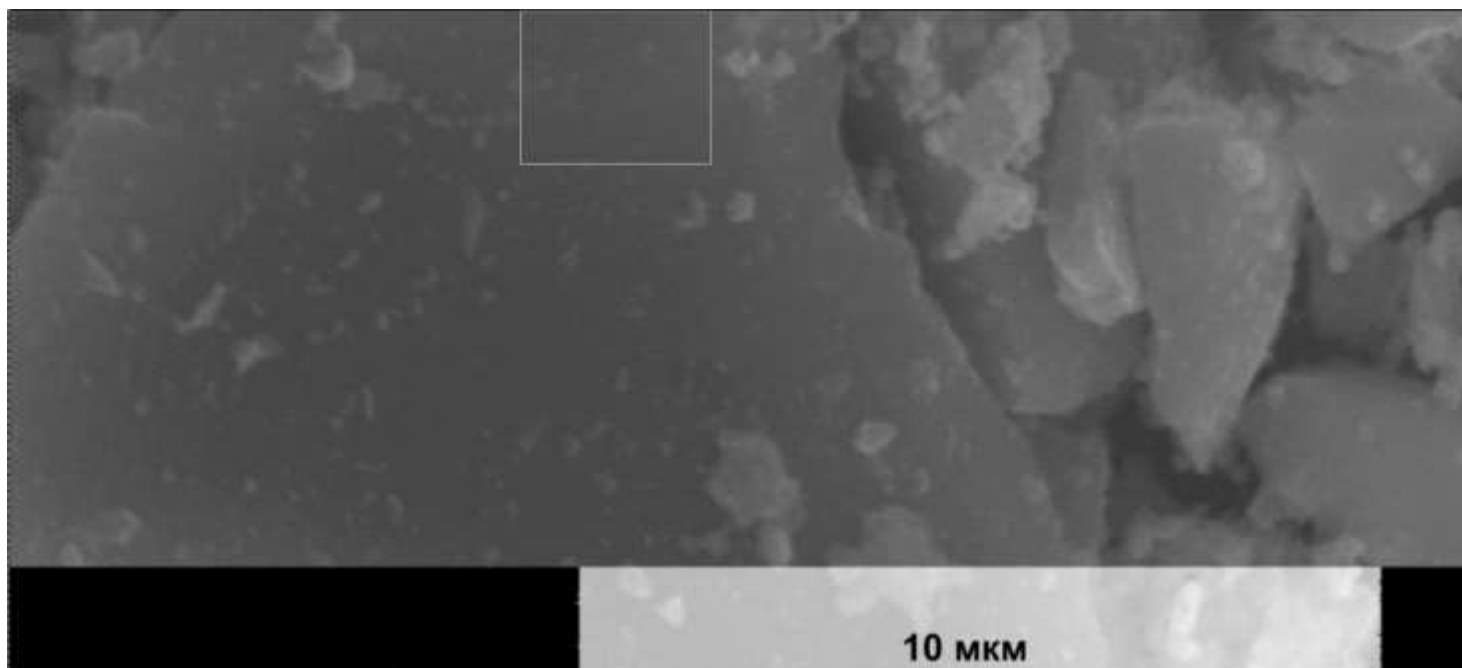
Образец	разрешение, т/д	Область сканирования Sw, мкм	$\delta$ , нм	среднее значение частиц, нм	Ra, шероховатость, нм	Rq, шероховатость, нм	Фрактальность		
							Df, Фрактальная размерность	Sf, мкм <sup>2</sup>	Sf/Sw
Аи на ВОПГ	245	0.056	0.228571	5.1	0.47	0.6	2.4	0.005659	1.804643
Аи на ВОПГ	505	0.115	0.227723	4.9	0.43	0.53	2.52	0.028546	2.158483
Аи на ВОПГ	553	0.126	0.227848	6.2	0.52	0.65	2.52	0.034258	2.157866
Аи на ВОПГ	320	0.58	1.8125		0.13	0.17	2.13	0.854911	1.473983



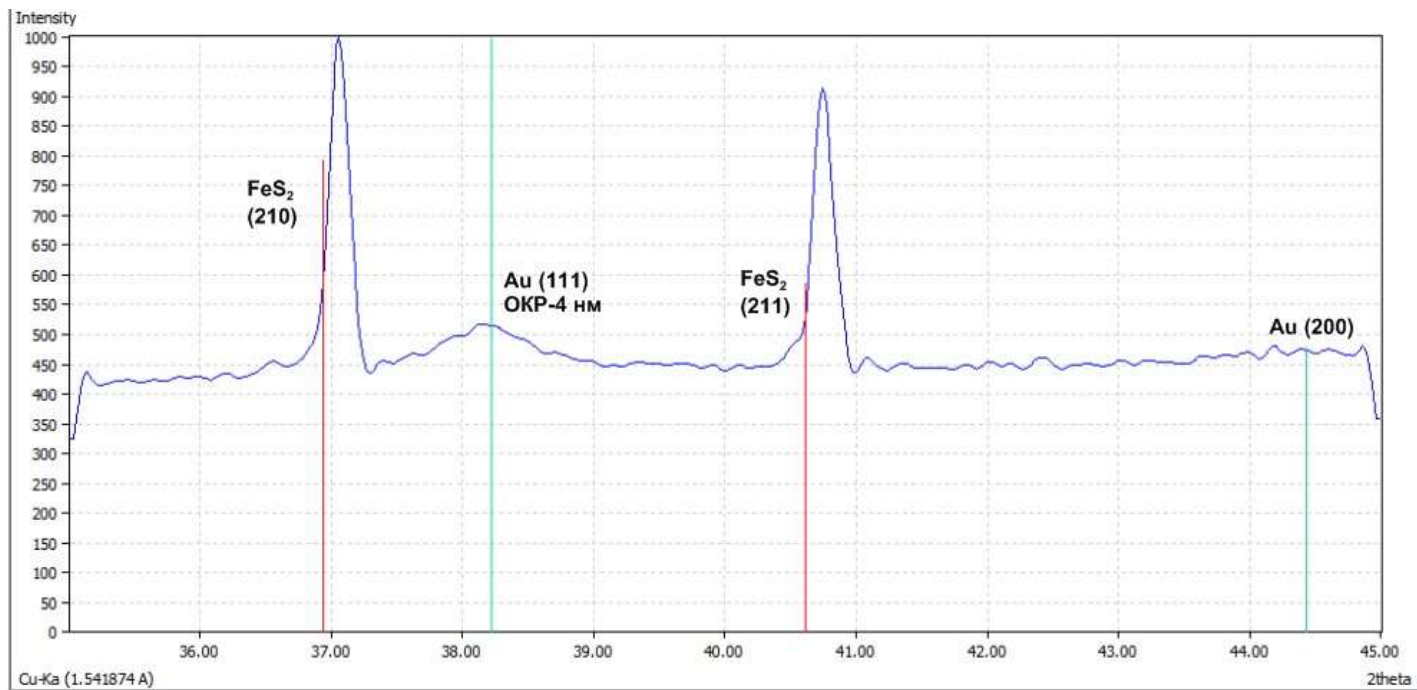
Пленки золота на термопленке. Толщина пленки  $\sim 50$  нм.  $R_q=4$  нм;  $D_f = 2.4$ ;  $R_{\text{частиц}}=12$  нм.



Порошковая дифрактограмма тонкой пленки золота, напыленной на термопленку.

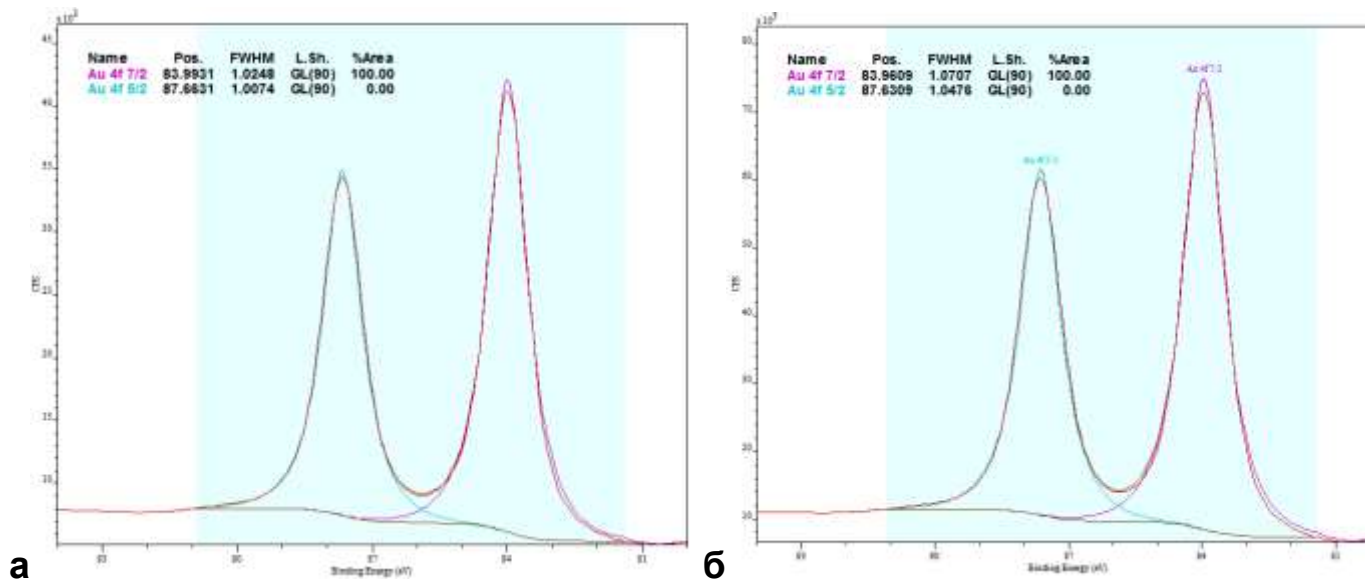


РЭМ. Тонкая пленка золота, напыленная на диспергированный образец пирита. Напыление велось со встряхиванием. Толщина пленки  $\sim 250$  нм.  $Rq=1.9$  нм;  $Df = 2.31$ ;



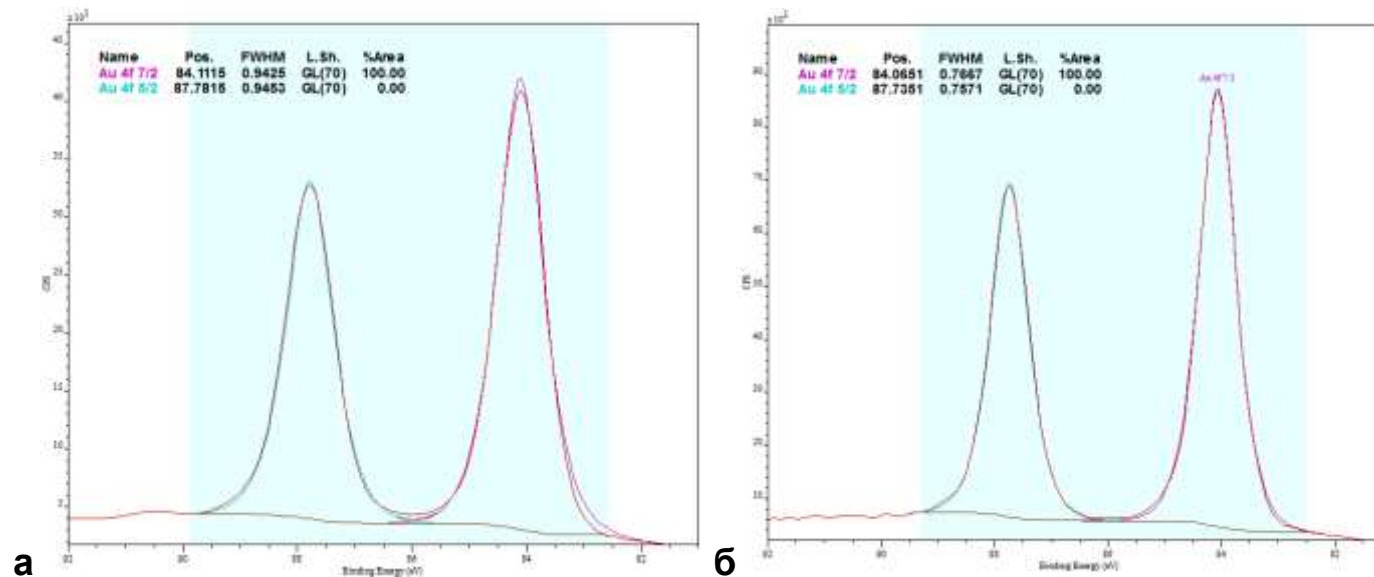
Фрагмент порошковой дифрактограммы тонкой пленки золота, напыленной на диспергированный образец пирита. Напыление велось со встряхиванием.

Спектры РФЭС Au 4f тонких пленок, нанесенных на термопленку (для принтеров) **а** – без ионного травления, **б** – после ионного травления в течение 1 мин.; толщина пленок золота – 50 нм; немонахроматическое рентгеновское излучение Mg K $\alpha_{1,2}$ .



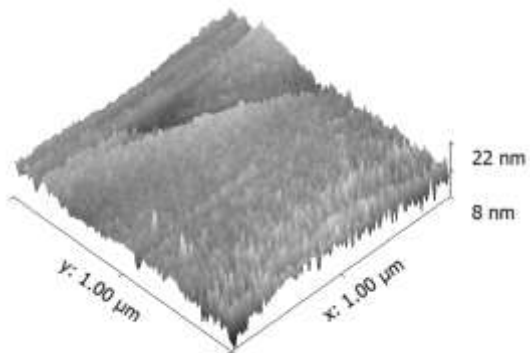
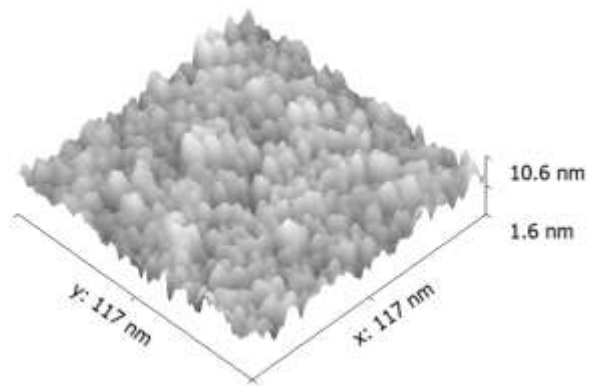
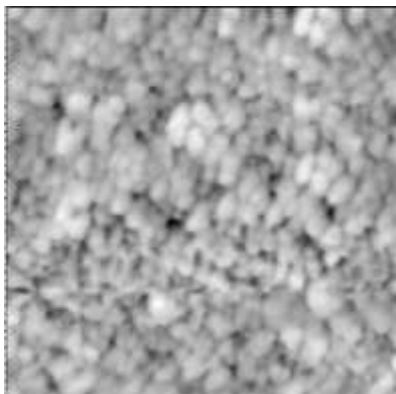
Ограничения, накладываемые на дублетные спектральные линии золота Au 4f: соотношение площадей линий Au 4f $_{5/2}$  и Au 4f $_{7/2}$  как 3:4.; междублетное расстояние  $\Delta$  – 3.67 эВ.

Спектры РФЭС Au 4f тонких пленок, нанесенных на органическую термопленку (для принтеров) **а** – без ионного травления, **б** – после ионного травления в течение 1 мин.; толщина пленок золота – 50 нм; **монохроматическое рентгеновское излучение Al K $\alpha$ <sub>1</sub>**.



Ограничения, накладываемые на дублетные спектральные линии золота Au 4f: соотношение площадей линий Au 4f<sub>5/2</sub> и Au 4f<sub>7/2</sub> как 3:4.; междублетное расстояние  $\Delta$  – 3.67 эВ.

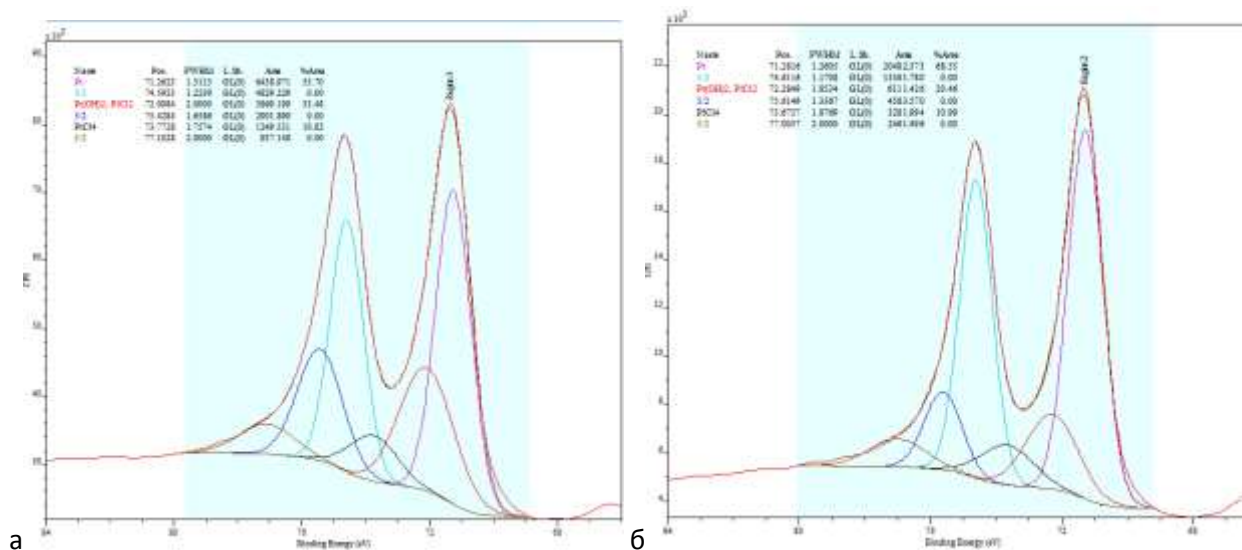
Пленки платины на ВОПГ. Толщина пленки ~20 нм



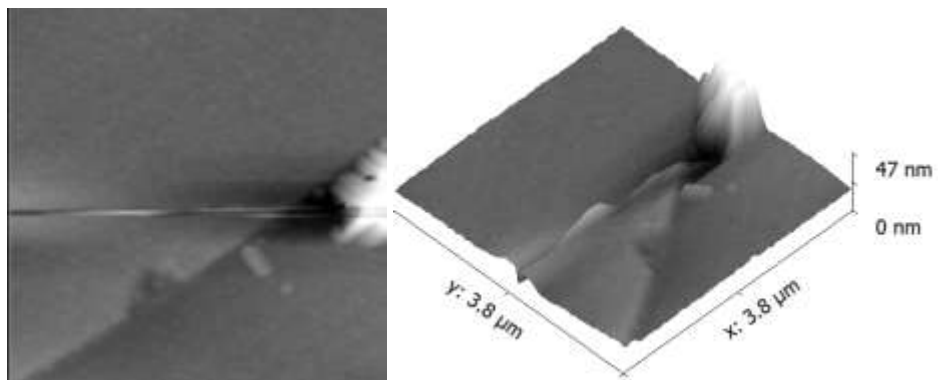
СТМ режим.  $Rq=1.2$  нм;  $Df = 2.44$ ;  $R_{частиц}=7$  нм.



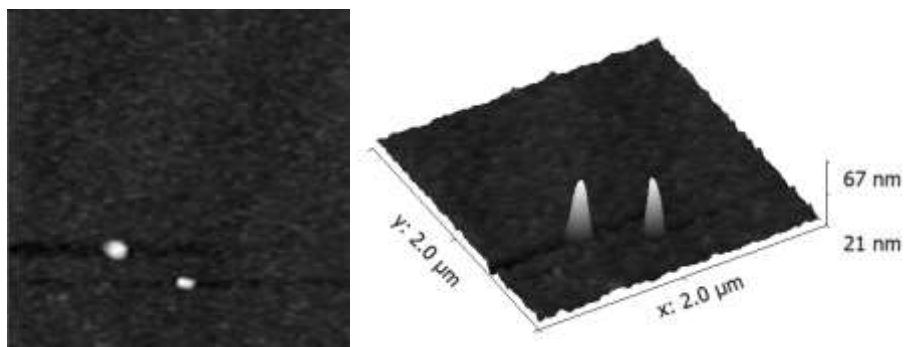
Спектры РФЭС Pt 4f тонких пленок, нанесенных на термопленку (для принтеров) **а** – без ионного травления, **б** – после ионного травления в течение 1 мин.; толщина пленок золота – 50 нм; немонахроматическое рентгеновское излучение Mg K $\alpha_{1,2}$ .



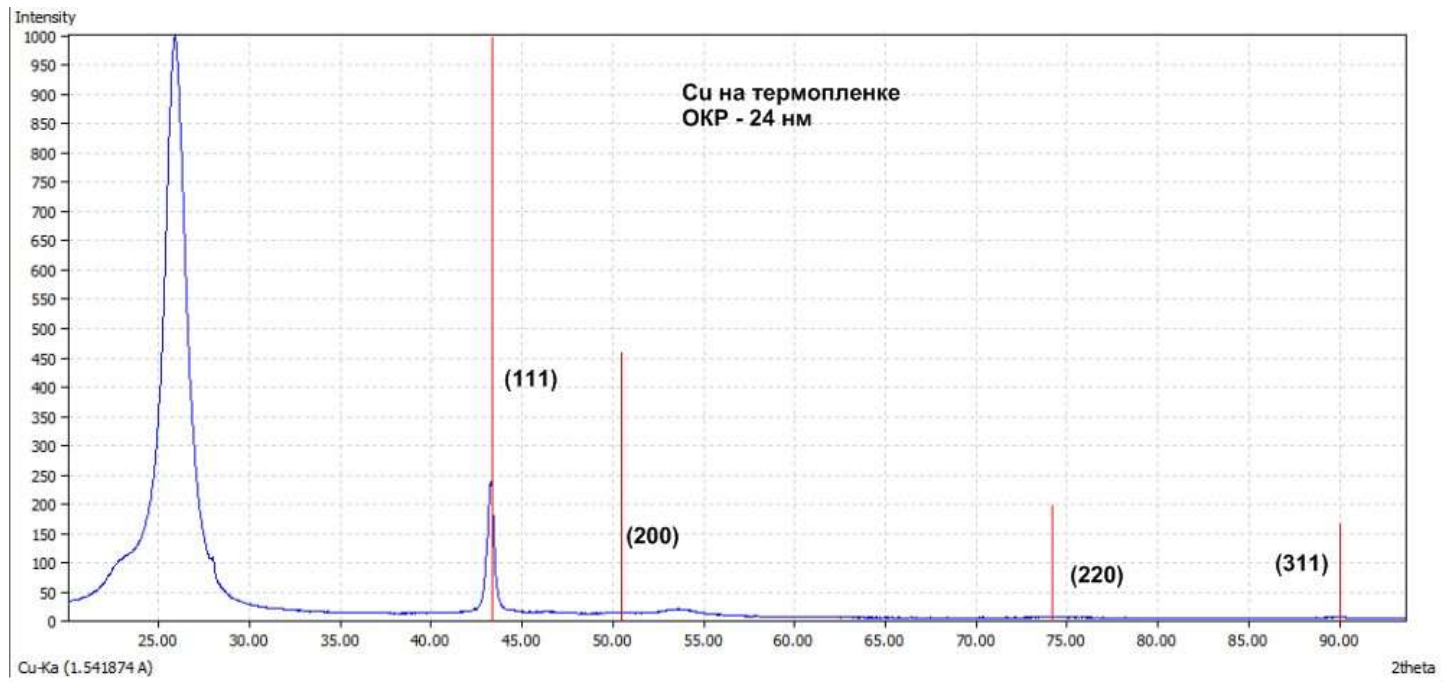
Ограничения, накладываемые на дублетные спектральные линии золота Pt 4f: соотношение площадей линий Pt 4f $_{5/2}$  и Pt 4f $_{7/2}$  как 3:4.; междублетное расстояние  $\Delta$  – 3.33 эВ.



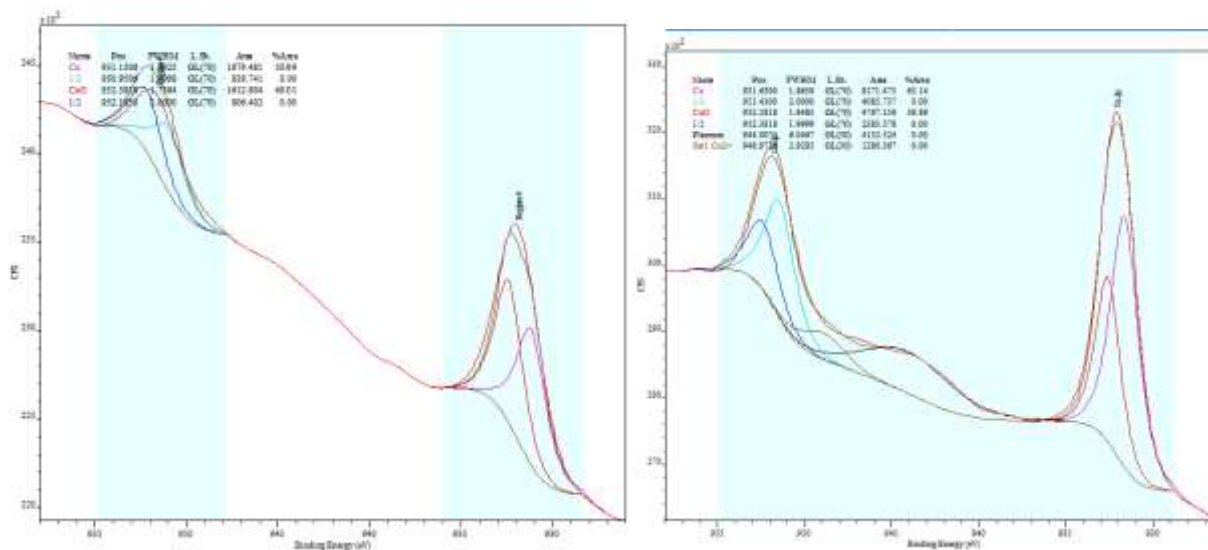
Пленки меди на LiF. Толщина пленки ~50 нм. СТМ режим.  $R_q=0.6$  нм;  $D_f = 2.16$ ;  $R_{\text{частиц}}=17$  нм.



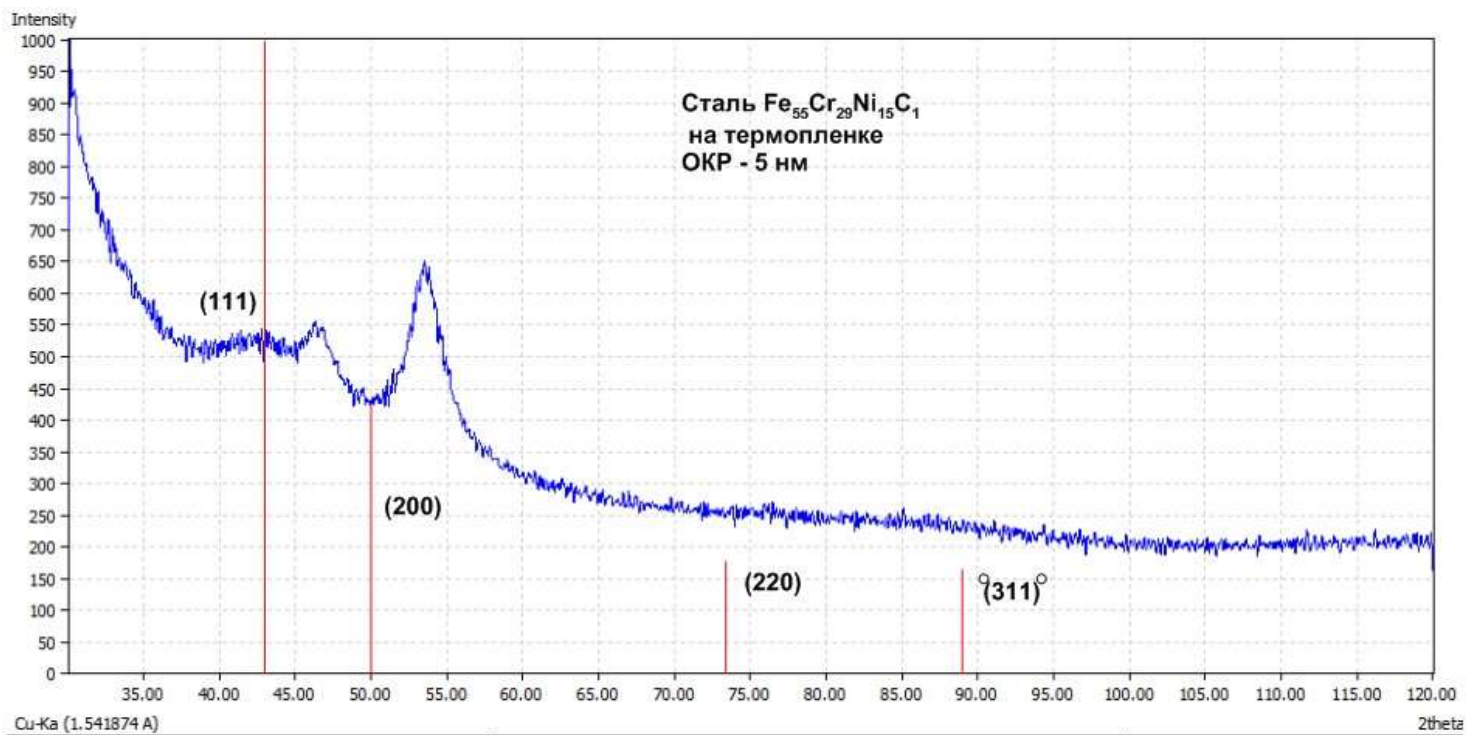
Пленки меди на слюде. Толщина пленки ~50 нм. СТМ режим.  $R_q=2.24$  нм;  $D_f = 2.28$ ;  $R_{\text{частиц}}=26$  нм.

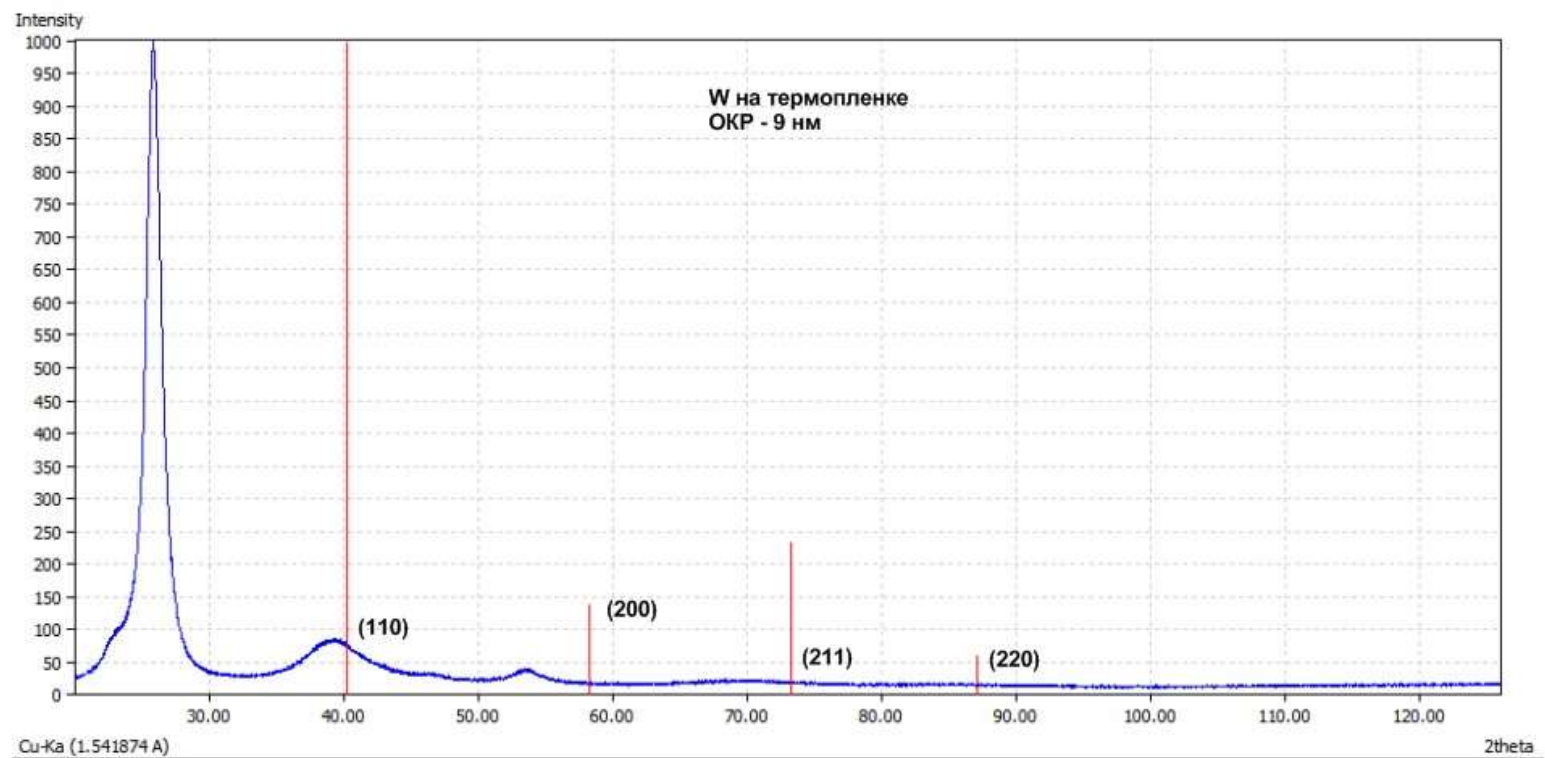


Спектры РФЭС Cu 2p тонких пленок, нанесенных на термопленку (для принтеров) **а** – без ионного травления, **б** – после ионного травления в течение 1 мин.; толщина пленок меди – 50 нм; немонахроматическое рентгеновское излучение Mg K $\alpha_{1,2}$ .



Ограничения, накладываемые на дублетные спектральные линии золота Cu 2p: соотношение площадей линий Cu 2p $_{3/2}$  и Cu 2p $_{1/2}$  как 1:2.; междублетное расстояние  $\Delta$  – 19.8 эВ.





Вывод:

С помощью метода магнетронного напыления тонких пленок, реализованного в Институте геохимии СО РАН, можно синтезировать наноразмерные компоненты геохимических сред (кластеры, наночастицы, тонкие пленки, поверхностные фазы) с контролируемыми размерными, структурными и фазовыми характеристиками, причем в достаточно широкой области их изменения.



**Спасибо за внимание**





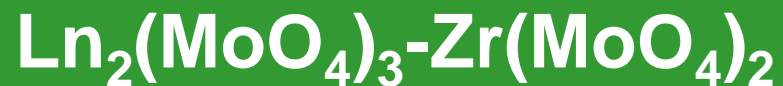
научный семинар, о. Ольхон, п. Харанцы, 2-6 июля 2013 г.

# Электрические и теплофизические свойства двойных молибдатов рзэ и циркония

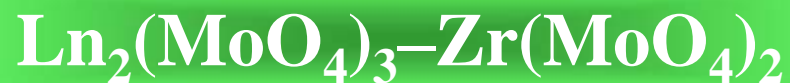
Тушинова Ю.Л.<sup>1</sup>, Базаров Б.Г.<sup>1</sup>, Соловьев Л.А.<sup>2</sup>,  
Субанаков А.К.<sup>1</sup>, Базарова Ж.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

<sup>2</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск



Мол. соотношение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1:3	$\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$													
1:2					$\text{Ln}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$									
1:1								$\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$						



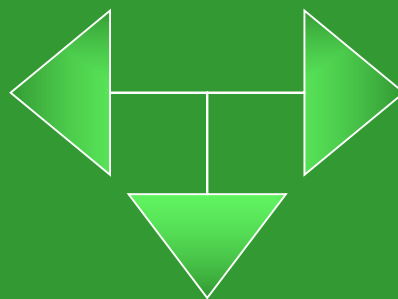
**Ln=La-Tb**

**1:3**



Тригональная  
сингония

Пр.гр.  $R \bar{3}c$



**Ln=Tb-Lu**

**1:1**



?

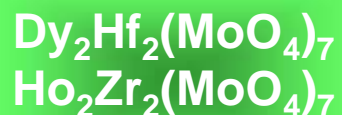
**Ln=Sm-Ho**

**1:2**



Моноклинная  
сингония

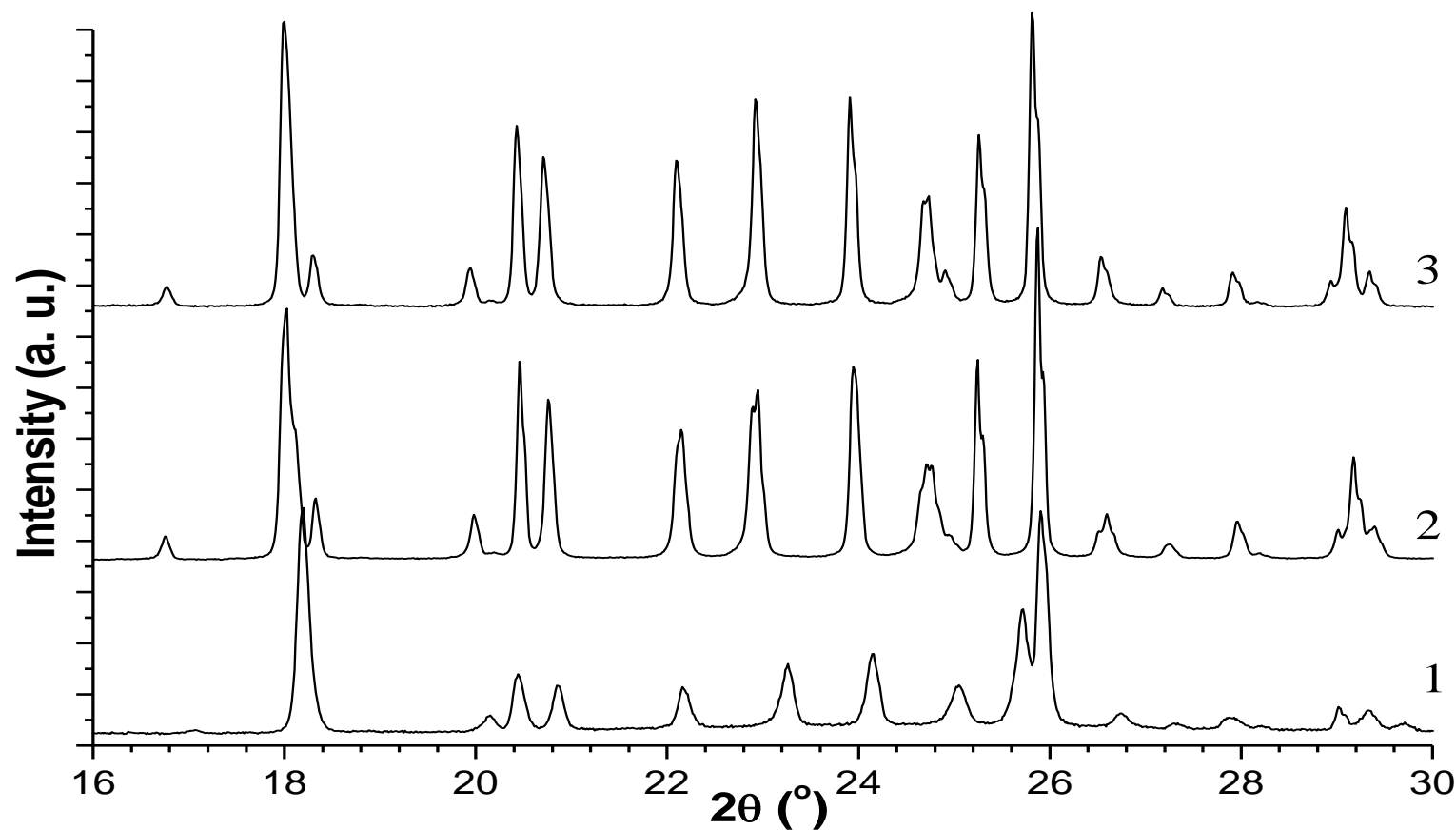
Пр. гр.  $C2/c$



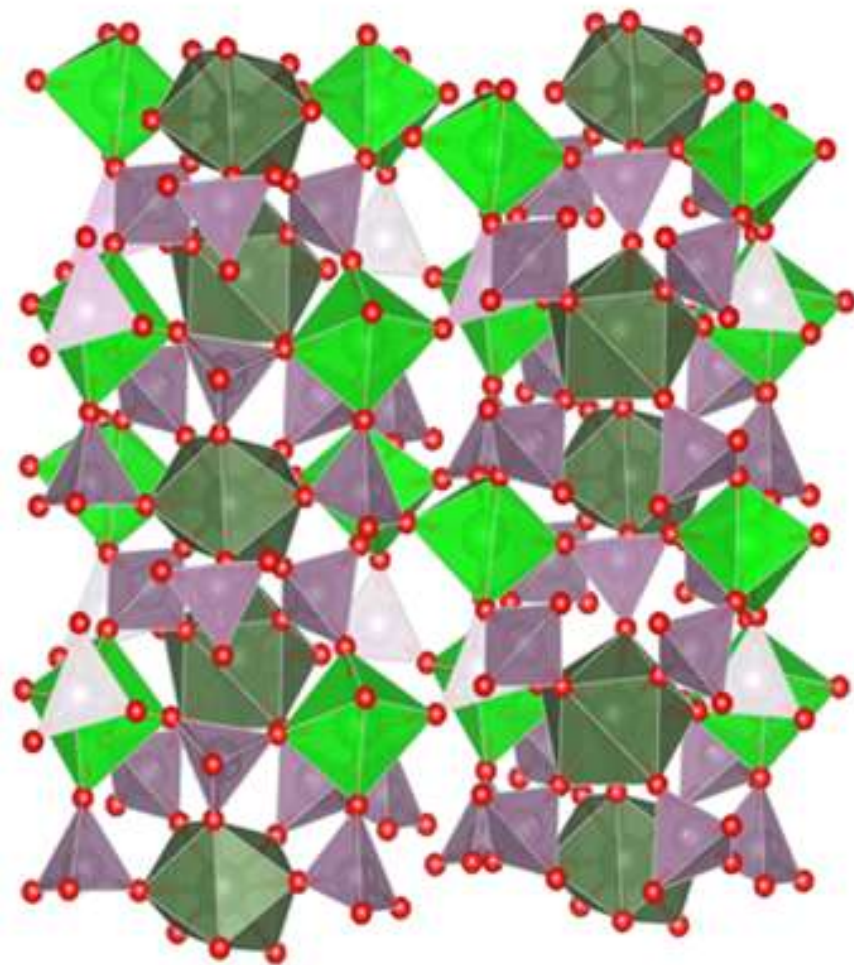
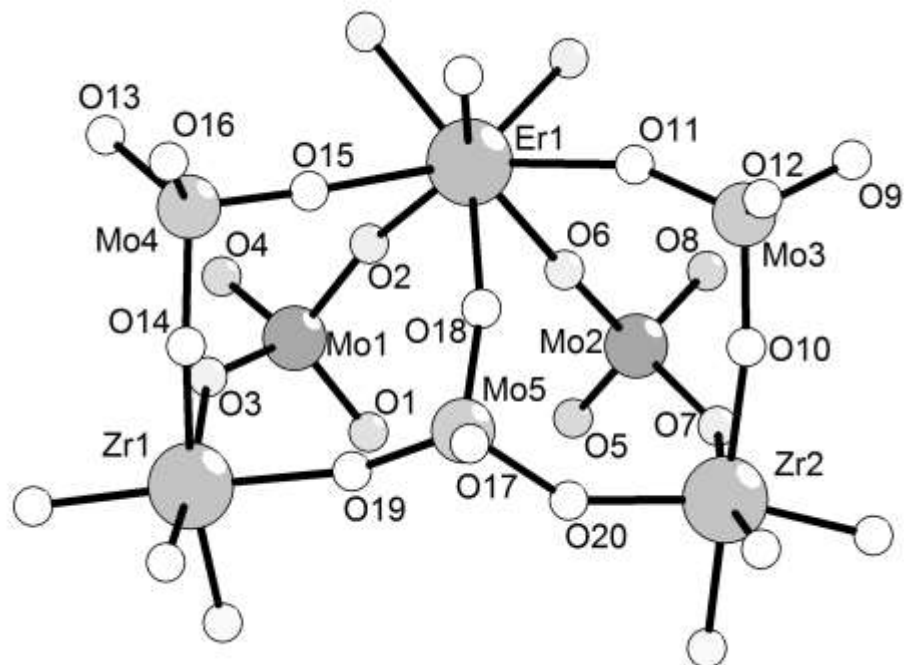
# Температуры плавления $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$

Ln	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1050	1080	1100	1100	1100	1060	1070	1020

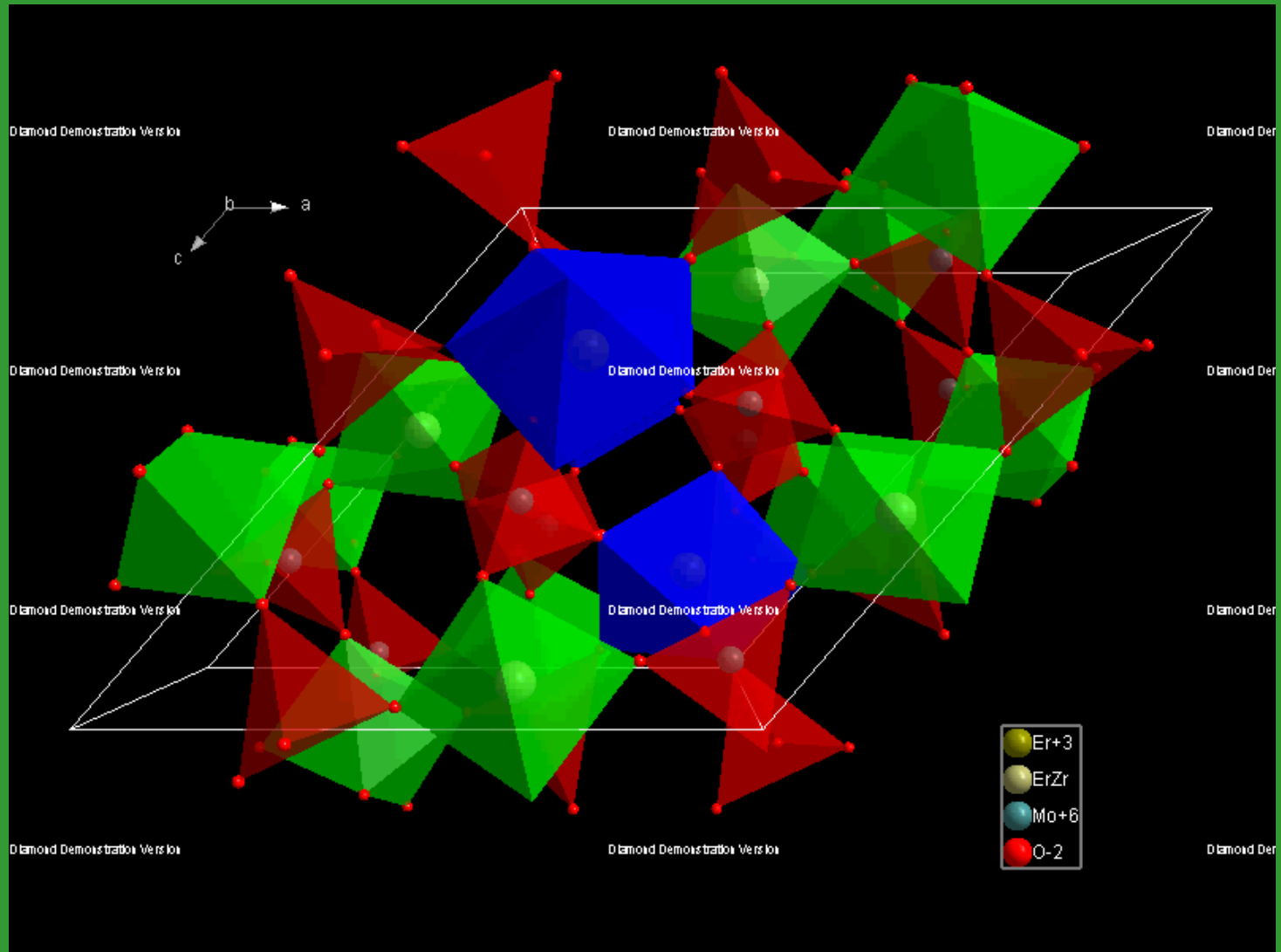
Участок рентгенограммы образца  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  при  $25^\circ\text{C}$  на воздухе (1),  $25^\circ\text{C}$  в вакууме (2) и при  $200^\circ\text{C}$  (3)



# Основной структурный мотив и укладка полиэдров в структуре $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$

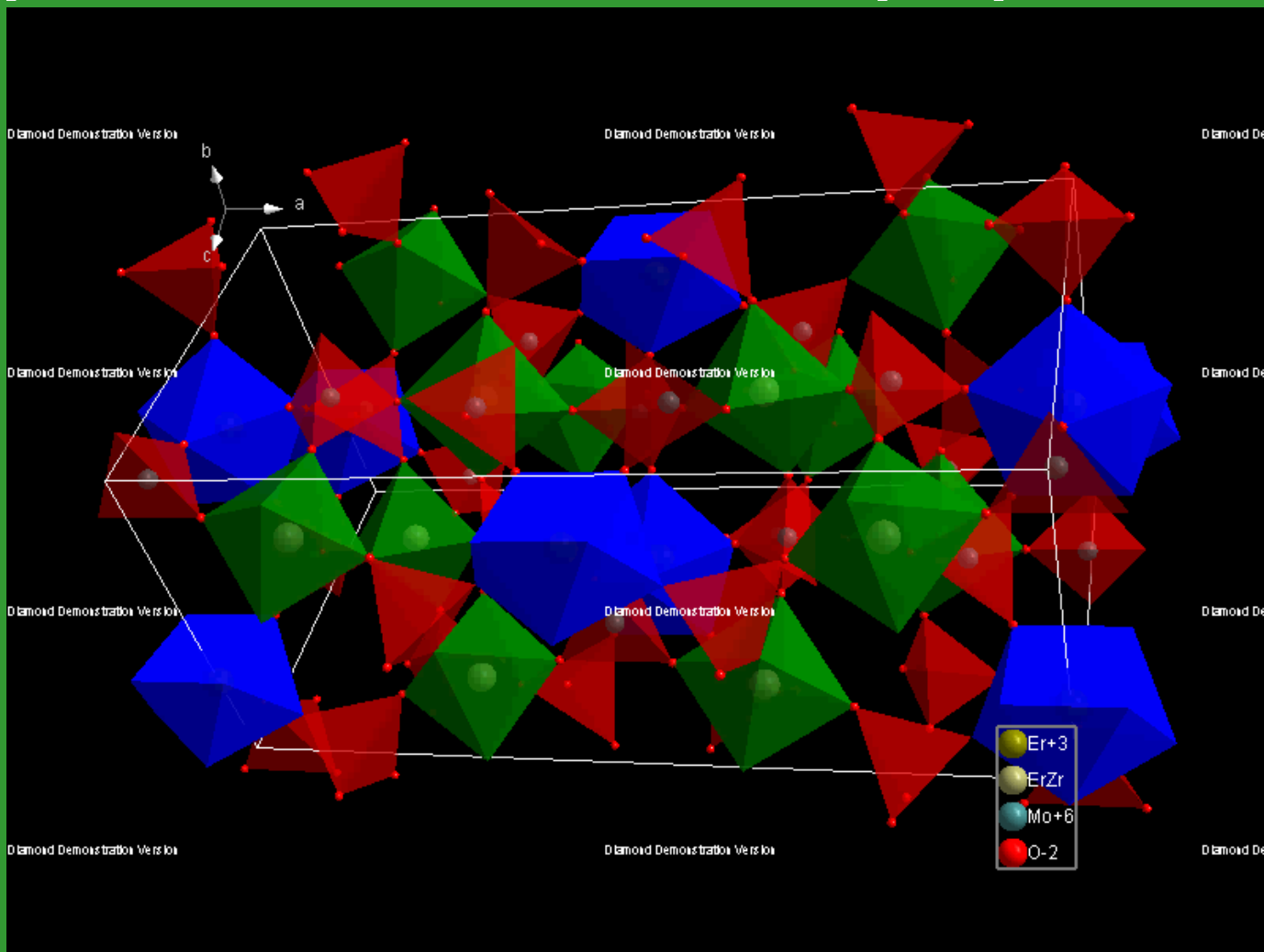


низкотемпературная модификация  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$   
моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1$



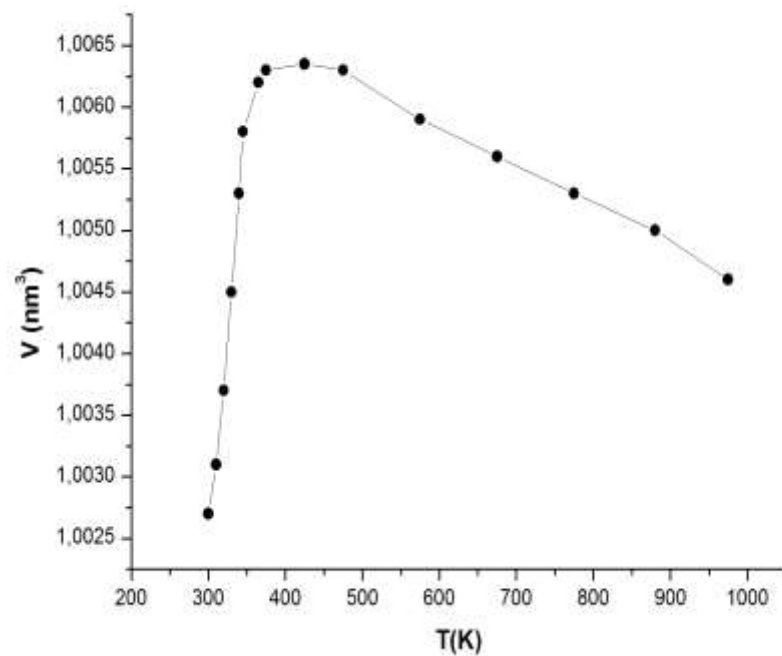
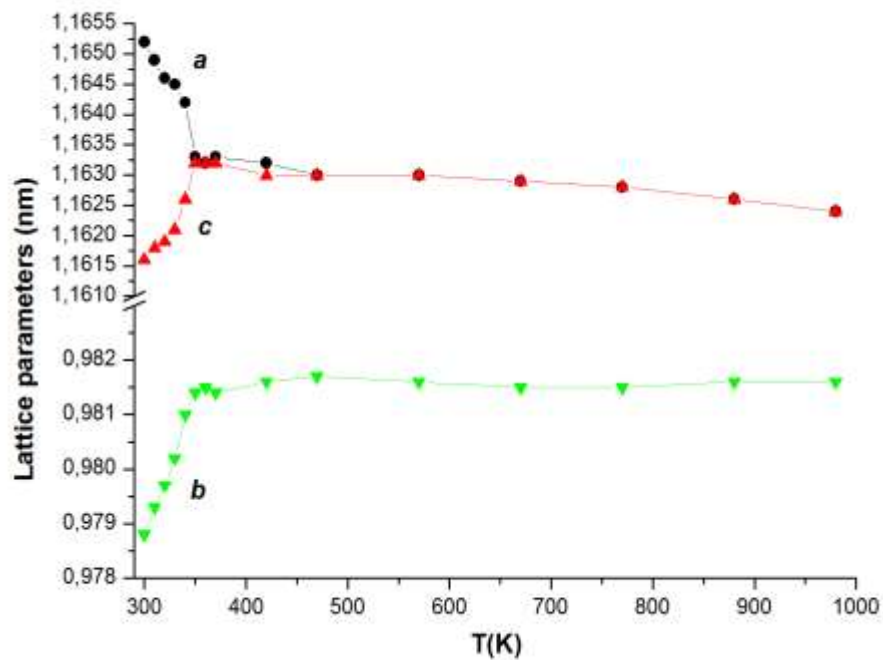
# высокотемпературная модификация $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$

*ромбическая сингония, пр. гр.  $Cmc2_1$*

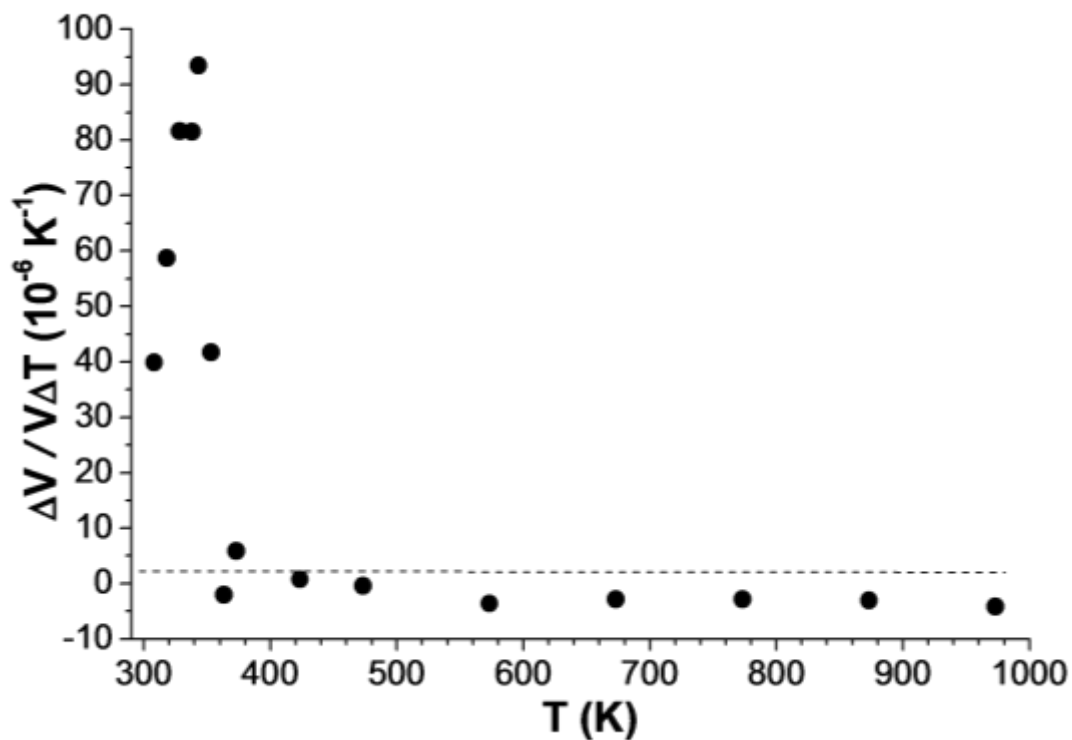




# Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$

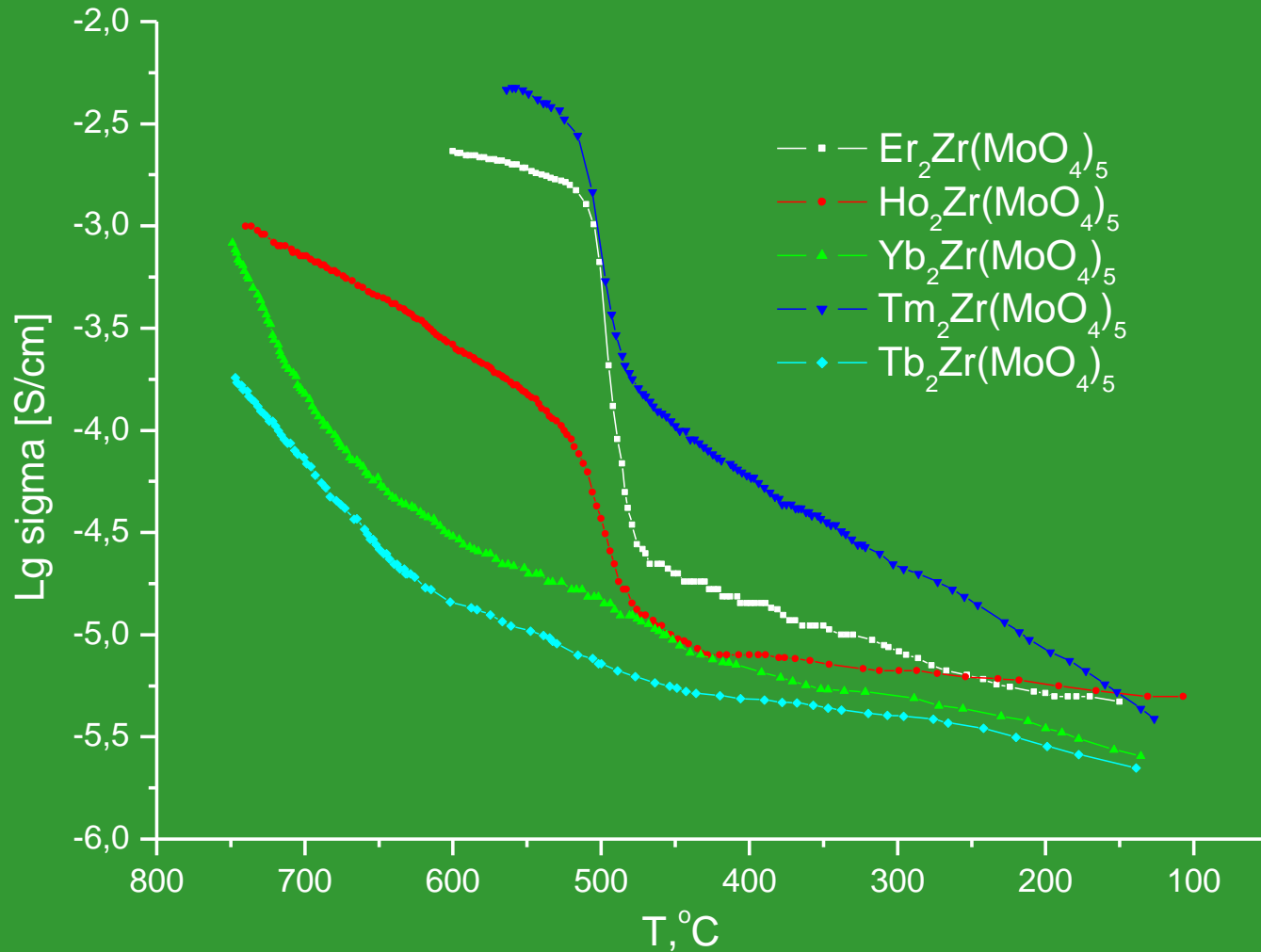


# Коэффициент объемного термического расширения $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$

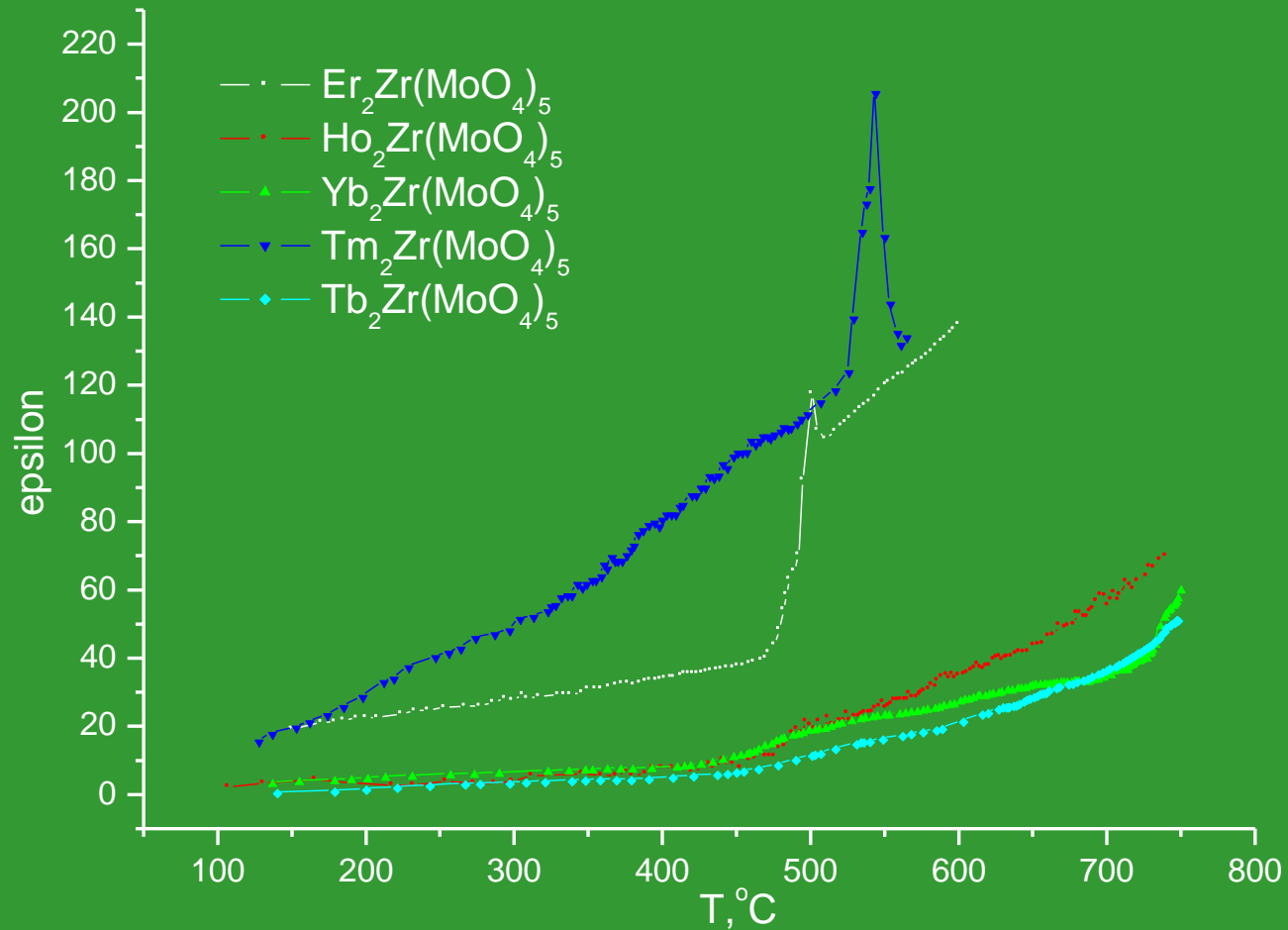


$T_{\text{H}} - T_{\text{K}}, \text{ K}$	Коэффициент объемного расширения, $\text{K}^{-1}$
300-400	$3.69 \cdot 10^{-5}$
400-500	$-1.99 \cdot 10^{-6}$
500-900	$-3.23 \cdot 10^{-6}$

# Температурная зависимость электропроводности



# Температурная зависимость диэлектрической проницаемости



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**

НАУЧНЫЙ СЕМИНАР: «Экспериментальная минералогия,  
рост и свойства кристаллов»



# СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СЕМЕЙСТВА ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ РУБИДИЯ И ЛАНТАНИДОВ

Чимитова О.Д.<sup>1</sup>, Атучин В.В.<sup>2</sup>, Хижун О.Ю.<sup>3</sup>, Бекенев В.Л.<sup>3</sup>, Гаврилова Т.А.<sup>2</sup>,  
Молокеев М.С.<sup>4</sup>, Суровцев Н.В.<sup>5</sup>, Базаров Б.Г.<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup>*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

<sup>2</sup>*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, Киев, Украина*

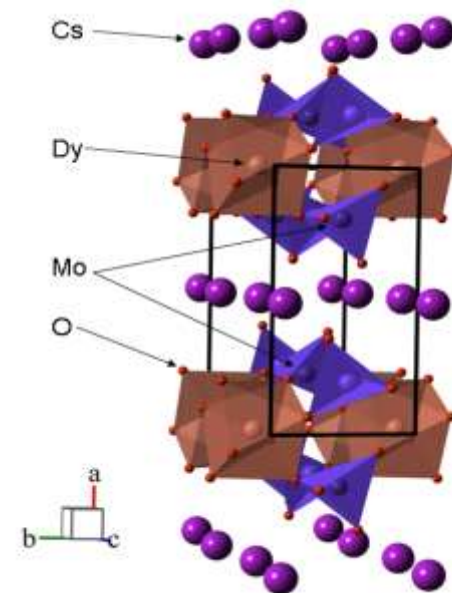
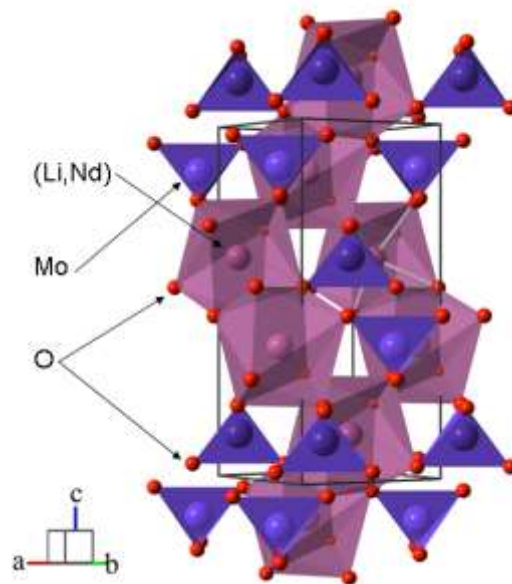
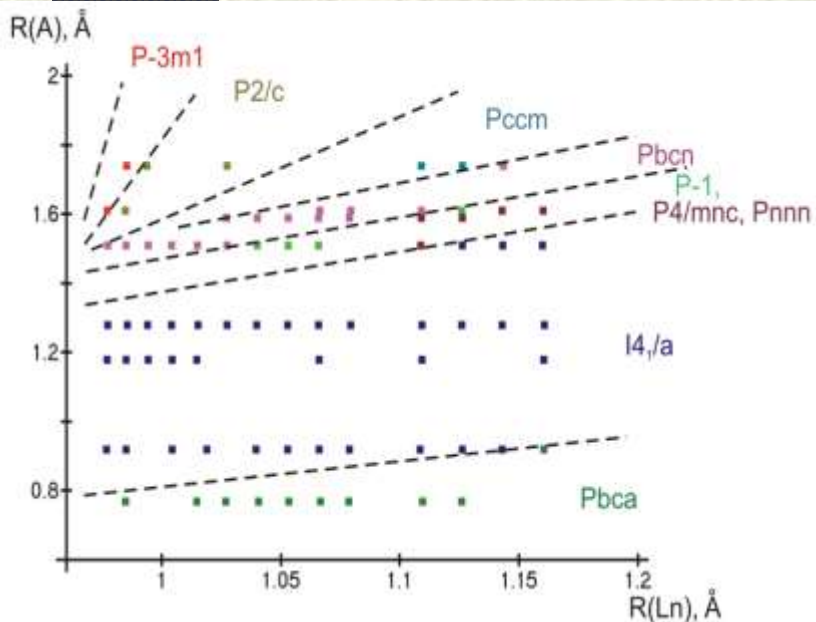
<sup>4</sup>*Институт физики СО РАН, Красноярск*

<sup>5</sup>*Институт автоматизации и метрологии СО РАН, Новосибирск*

<sup>6</sup>*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*

г. Иркутск, пос. Харанцы (о.Ольхон), 1-6 июля 2013 г.

# Двойные молибдаты $ALn(MoO_4)_2$ , A=Li-K; Ln=La-Lu



Структурные области  
существования двойных молибдатов  
(A = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>)

Кристаллические структуры  
(а)  $LiNd(MoO_4)_2$  пр.гр.  $I4_1/a$ :  $a = 5.243(1)$ ,  $c = 11.440(2)$  Å°,  $V = 314.47(10)$  Å<sup>3</sup> и  
(б)  $CsDy(MoO_4)_2$




El'Chaninova, S. D., Kuznetsov, V. P., Lakin, E. E., Matveev S. V., Kolotiy, O. D., Zavrazhnova, V. D., Rakhmanina, T. V. and Perepelitsa, E. S., *Ferroelectrics*, 1996, 175, 85-89.


Kolitsch, U., *Z. Kristallog.* 2001, 216, 449-454.

V.V. Atuchin, O.D. Chimitova, T.A. Gavrilova, M.S. Molokeev, Sung-Jin Kim, *J. Cryst. Growth.* 2011, 318, pp. 683-686.

# Структурные типы двойных молибдатов $Rb^+Ln^{3+}(MoO_4)_2$

$Ln^{3+}$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$Rb^+$	$\sigma-RbPr(MoO_4)_2$							$\gamma-RbPr(MoO_4)_2$			$KAl(MoO_4)_2$			
$Rb$	$\alpha-KSm(MoO_4)_2$		$\alpha-KEu(MoO_4)_2$		$KY(MoO_4)_2$							$CsPr(MoO_4)_2$		

 Savel'eva M.V., Shahno I.V., Plyushev V.E. // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorgan. Materials 6 (9) (1970) pp. 1665–1669.

 Klevtsova R.F., Kozeeva L.P. // Crystallographica 19 (1) (1974) pp. 89–94.

 Klevstov P.V., Klevtsova R.F. // J. Struct. Chem. 18 (1977) 419–439.

 Klevtsova R.F., Borisov S. V. // Dokl. Acad. Science USSR. 177 (6) (1967) pp. 1333–1336.

 Klevtsova R.F., Vinokurov V.A. // Crystallographica, 17 (2) (1972), pp. 284–288.



# Цели:

---

- 1) Синтез двойных молибдатов, содержащих рубидий и лантаниды;
  - 2) Исследование кристаллических структур соединений;
  - 3) Изучение свойств полученных молибдатов.
-

# Режим синтеза двойных молибдатов

## $\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$

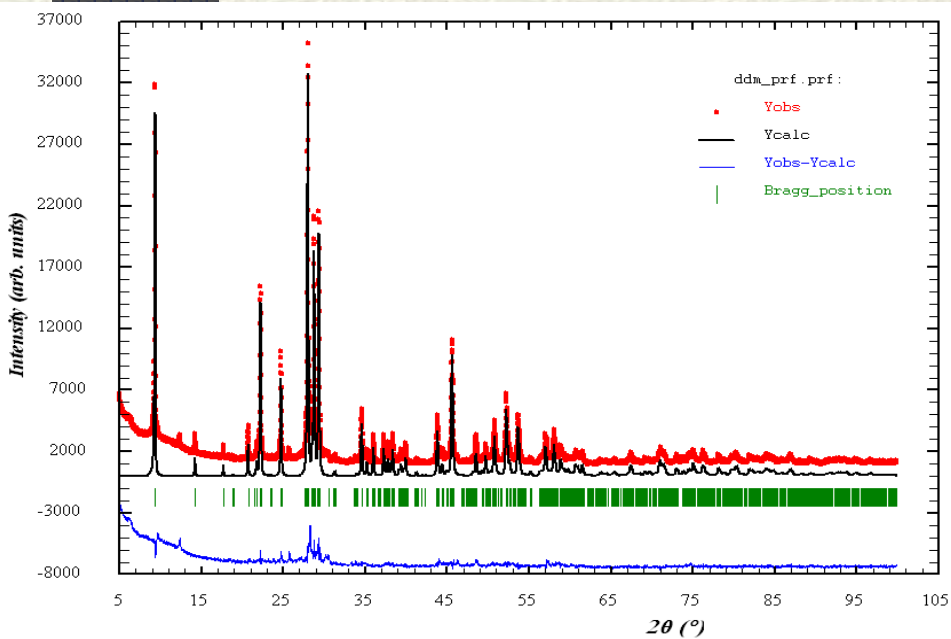
$\text{Rb}_2\text{CO}_3$	$\text{Ln}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3$
х. ч.	ч.	ч.д.а.

$\text{Rb}_2\text{MoO}_4$	$\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$
400-650°C	400-950°C
50 ч	80 ч
700°C	1000°C
70 ч	30 ч

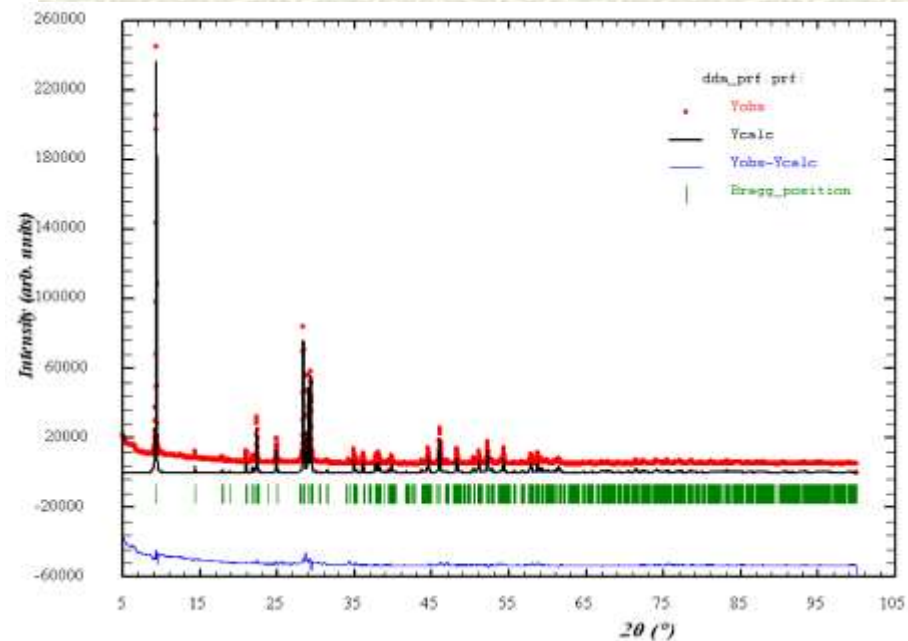


$\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ $+ \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ↓	<b>Режим</b>	
	T, °C	t, ч
$\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$	500-550	100-120

# НАУЧНЫЙ СЕМИНАР: «Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов»



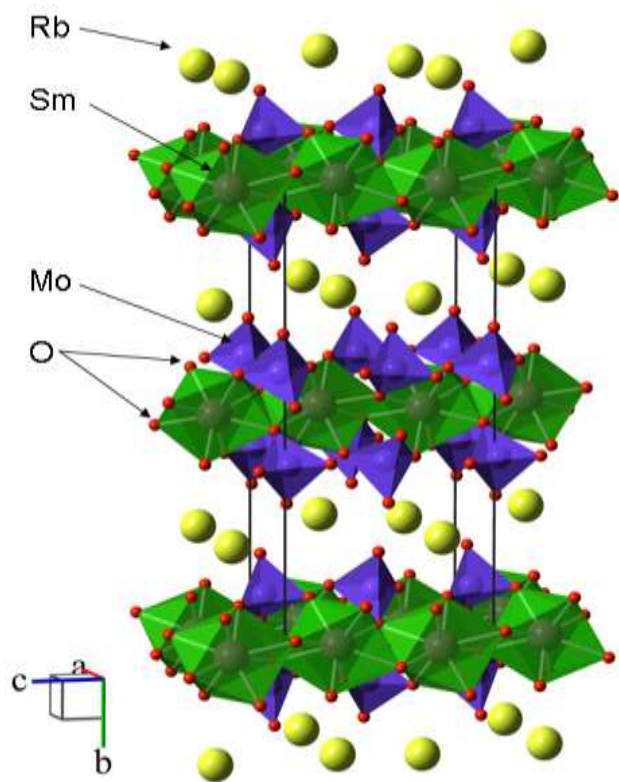
а



б

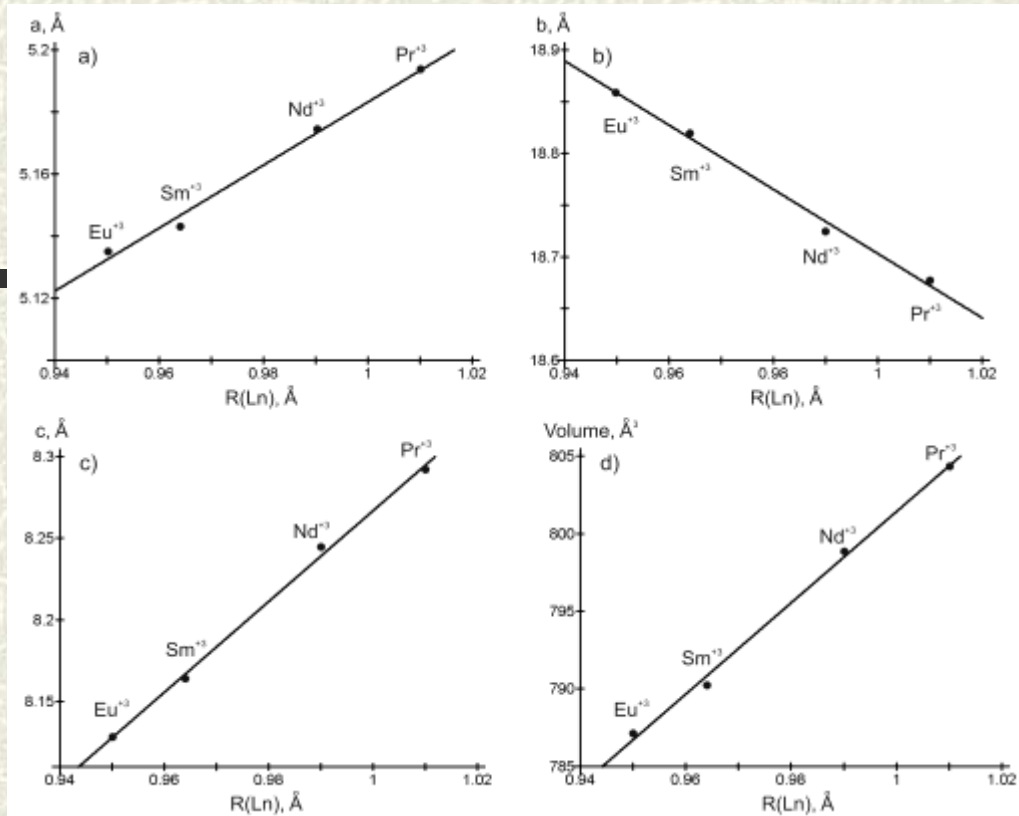
Порошковые рентгенограммы  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$  (а) и  $\text{RbEu}(\text{MoO}_4)_2$  (б)

г. Иркутск, пос. Харанцы (о.Ольхон), 1-6 июля 2013 г.

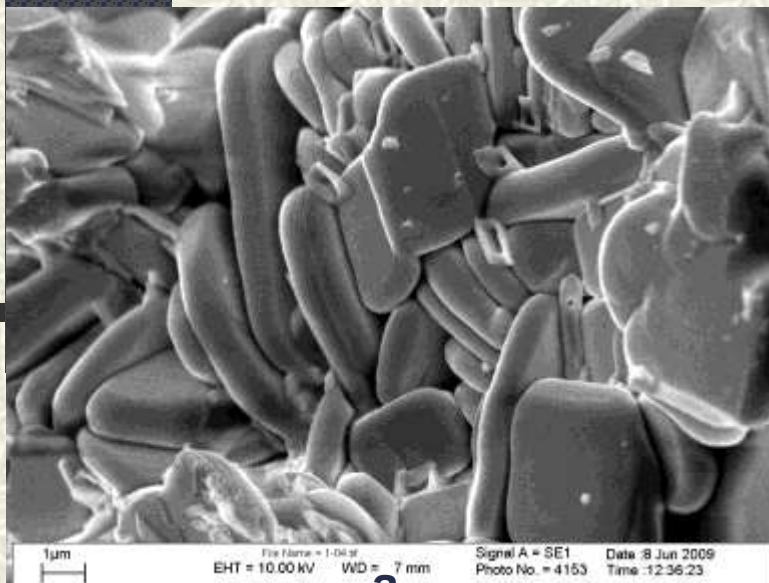


**Кристаллическая структура  
двойного молибдата  
 $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$**

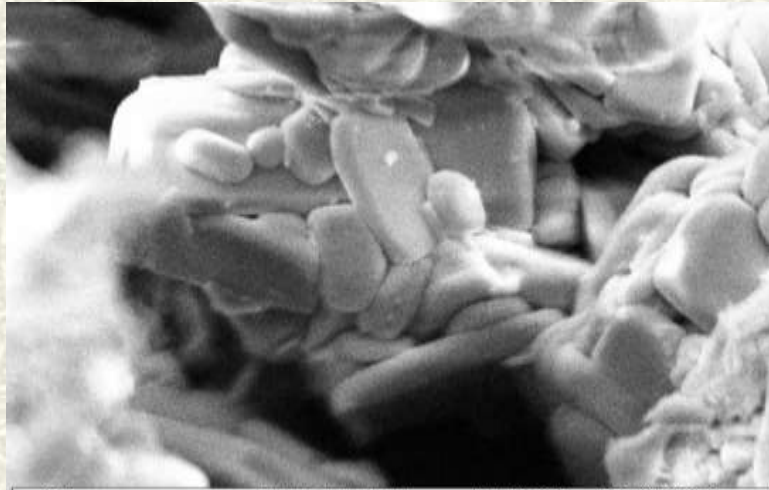
Уточнены структуры  $\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) методом Ритвельда.  
 $\text{RbNd}(\text{MoO}_4)_2$   $a=5.1772(1)\text{\AA}$ ,  $b=18.7293\text{\AA}$ ,  $c=8.2774(1)\text{\AA}$ .  
 $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$   $a=5.143(2)\text{\AA}$ ,  $b=18.819(7)\text{\AA}$ ,  $c=8.1641(3)\text{\AA}$ .  
 $\text{RbEu}(\text{MoO}_4)_2$   $a=5.133\text{\AA}$ ,  $b=18.855\text{\AA}$ ,  $c=8.127\text{\AA}$



**Зависимости параметров элементарной ячейки (a) a, (b) b, (c) и V(d) от ионного радиуса  $r_i$  Ln  $\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$**

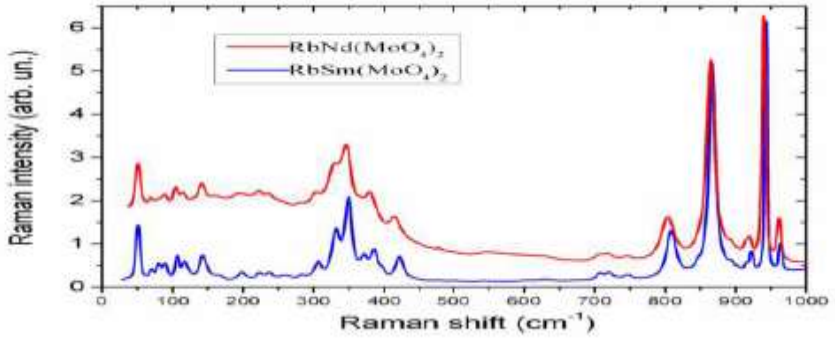
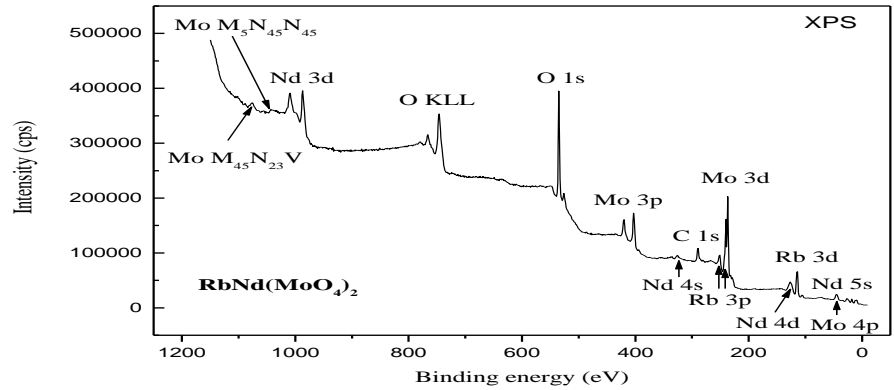


**a**



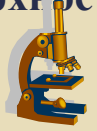
**b**

**Микроморфология двойных молибдатов  $\text{RbNd}(\text{MoO}_4)_2$  (a) и  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$  (b)**



**Фотоэлектронный спектр  $\text{RbNd}(\text{MoO}_4)_2$  и КР спектры  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{RbNd}(\text{MoO}_4)_2$**

**Электронно-микроскопические исследования проведены в лаборатории оптических материалов ИФП СО РАН, в Отделе спектроскопии поверхности новейших материалов ИПМ НАН Украины**



# Основные результаты:

- 1) Синтезированы двойные молибдаты, содержащие рубидий и лантаниды;
- 2) Уточнены структуры  $\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) методом Ритвельда. Параметры следующие:  $\text{RbNd}(\text{MoO}_4)_2$   $a=5.1772(1)\text{\AA}$ ,  $b=18.7293\text{\AA}$ ,  $c=8.2774(1)\text{\AA}$ ,  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$   $a = 5.143(2) \text{\AA}$ ,  $b = 18.819(7) \text{\AA}$ ,  $c = 8.1641(3) \text{\AA}$ ,  $\text{RbEu}(\text{MoO}_4)_2$   $a=5.133\text{\AA}$ ,  $b=18.855\text{\AA}$ ,  $c=8.127\text{\AA}$
- 3) Изучены свойства двойных молибдатов.



**Автор благодарит коллектив лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН, сотрудников Института физики полупроводников СО РАН Атучина В.В., сотрудника Института физики СО РАН Молокеева М.В., сотрудника Института проблем материаловедения НАН Украины Хижун О.Ю. за помощь в проведении экспериментов.**

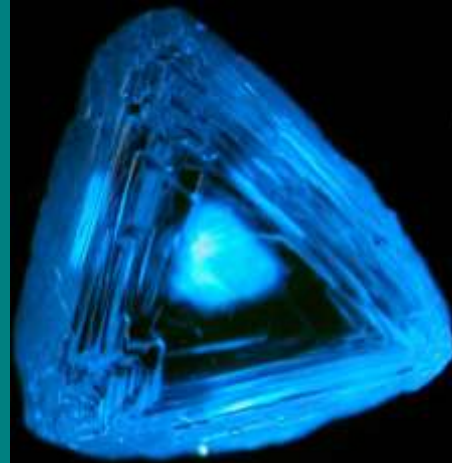
*Работа выполнена при поддержке Программы СО РАН 28.13, РФФИ 11-08-00681-а, Гранта Президента РФ МК-6247.2013.3*



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**







## Исследование внутренней структуры суперглубинных алмазов методом сканирующей конфокальной люминесцентной микроспектроскопии

Мартынович Е.Ф., Миронов В.П., Ракевич А.Л., Степанов Ф.А., Емельянова А.С.  
*Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН*

Зедгенизов Д.А. *Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН*

Шацкий В.С. *Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН*

*Работа выполнена в рамках реализации междисциплинарного интеграционного проекта:  
«СУПЕРГЛУБИНЫЕ АЛМАЗЫ: ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О СОСТАВЕ И ДИНАМИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССАХ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ И НИЖНЕЙ МАНТИИ»*

*Координатор проекта чл.-корр. В.С.Шацкий*

# Цитаты:

- «Кристалл неизбежно несет на себе следы предыдущих моментов своего существования, и по его форме, по скульптуре его граней, мелочам и деталям его поверхности мы можем читать его прошлое» (А.Е.Ферсман, В.Гольдшмидт. «Алмазы»)
- 
- «Кристаллы минералов являются письмами к нам, посланными из глубин Земли» (Сунагава)



## Задача

- Люминесцентными методами выявить особенности суперглубинных алмазов из месторождения Сао-Луис (провинция Жуина, Бразилия), представленных нам координатором проекта.
- Для этого провести микроспектроскопическое исследование люминесценции представленных образцов, определить в них люминесцирующие дефекты, исследовать их пространственное распределение по объему кристаллов.
- Сравнить номенклатуру выявленных люминесцирующих дефектов и их пространственное распределение по объему кристаллов с соответствующими характеристиками хорошо изученных алмазов Якутии.
- Выявить отличия и оценить их возможные причины.

## Оборудование и методика проведения исследований

- В данной работе использован метод конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии с временным разрешением, позволяющий получать картину распределения люминесценции по образцу и измерить спектры и кинетику люминесценции участков кристалла размером в единицы микрон в том числе, при температуре жидкого азота при возбуждении рядом лазеров (микроскоп MicroTime 200).
- При возбуждении лазерами с разными длинами волн фотографировалось распределение люминесценции по площади пластинок. Выделялись области, имеющие особенности: отличающиеся цветом или интенсивностью люминесценции. В выделенных, по мнению авторов, наиболее интересных областях пластинок, проводились измерения спектров люминесценции при температуре 77 К. С целью снижения влияния поверхностных эффектов люминесцентные измерения проводились с участков около 100 мк под поверхностью пластины.
- Возбуждение люминесценции проводилось набором пикосекундных импульсных лазеров с длинами волн: 375, 405, 470 и 532 нм.

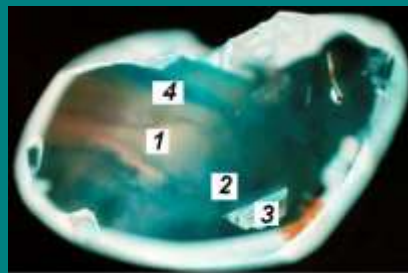


## Образцы

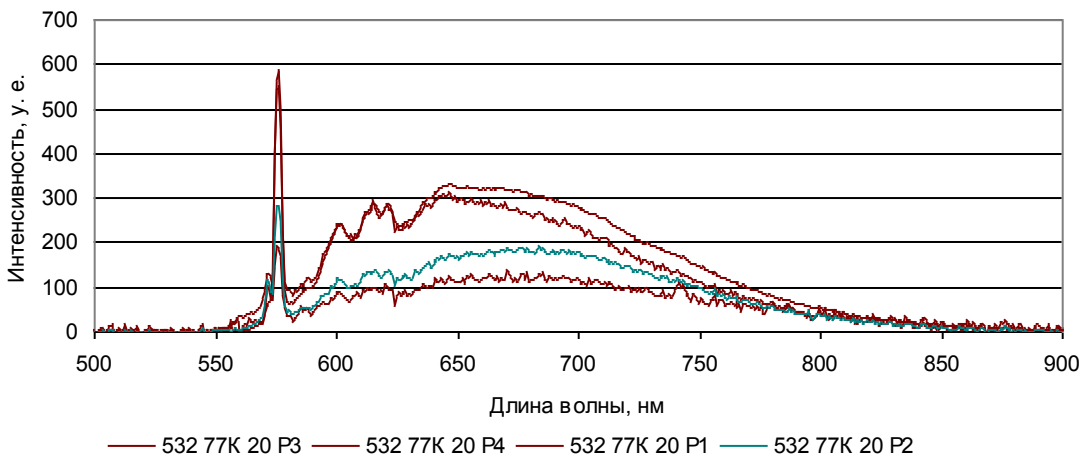
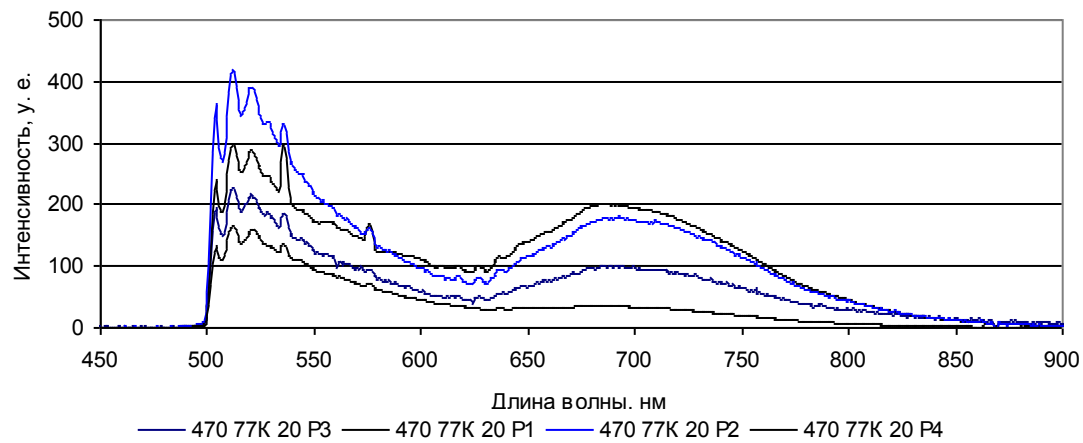
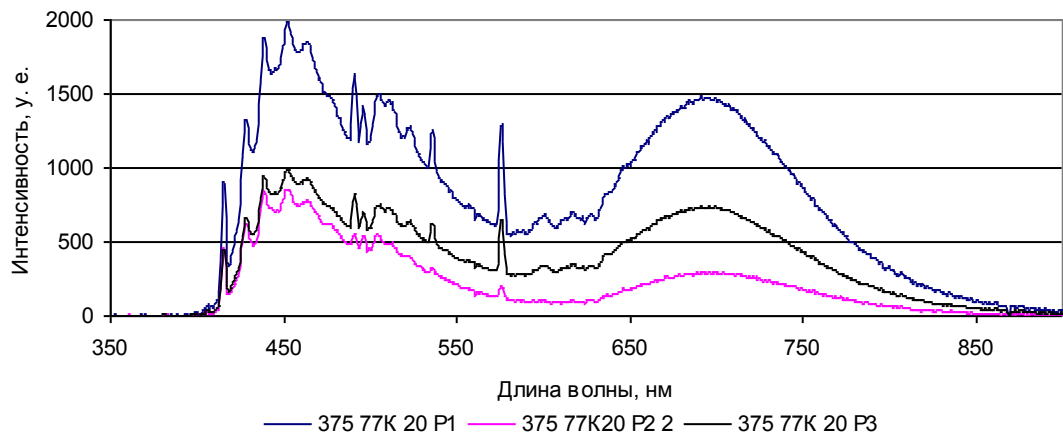
- Объектом исследований являлись алмазы из месторождения Сао-Луис (провинция Жуина, Бразилия).
- В экспериментах использованы пластинки, вырезанные из целых кристаллов или обломков монокристаллов алмаза по плоскостям (001) или (011). Толщина пластин составляла около 0,5 мм при площади 3 – 10 мм<sup>2</sup>.
- В качестве образцов сравнения исследовались аналогичные пластины, вырезанные из алмазов Якутии.

## Экспериментальные результаты

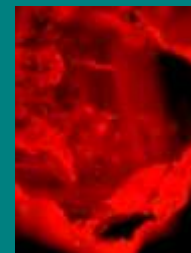
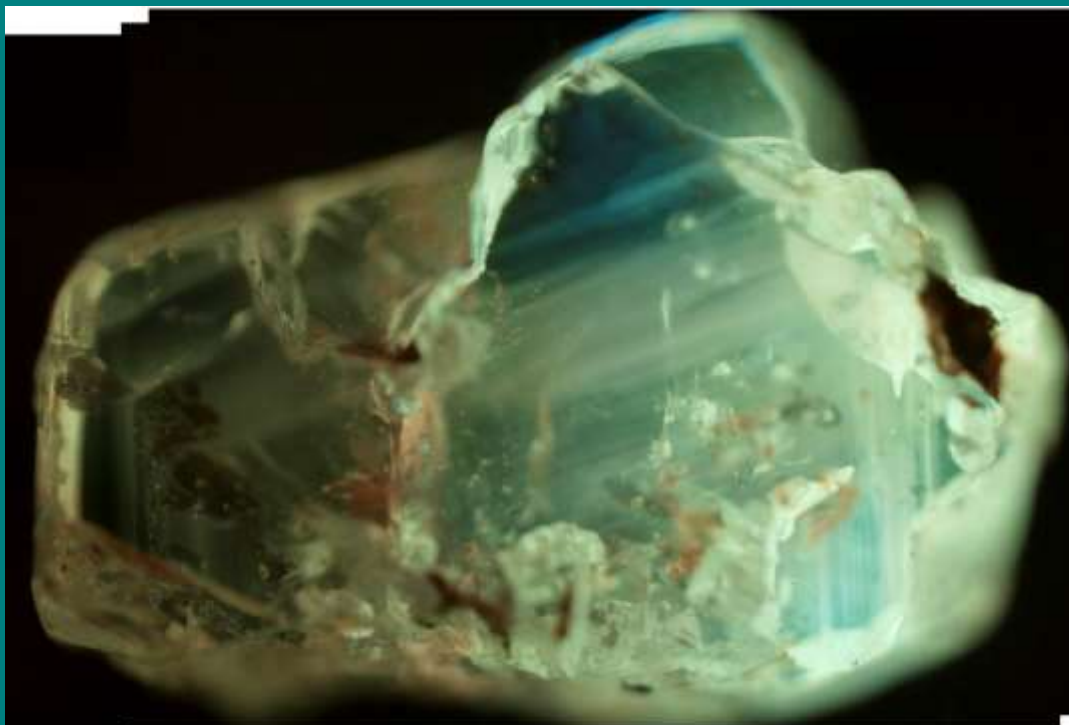
Образец D20



Внутреннее строение образца и места локальных измерений

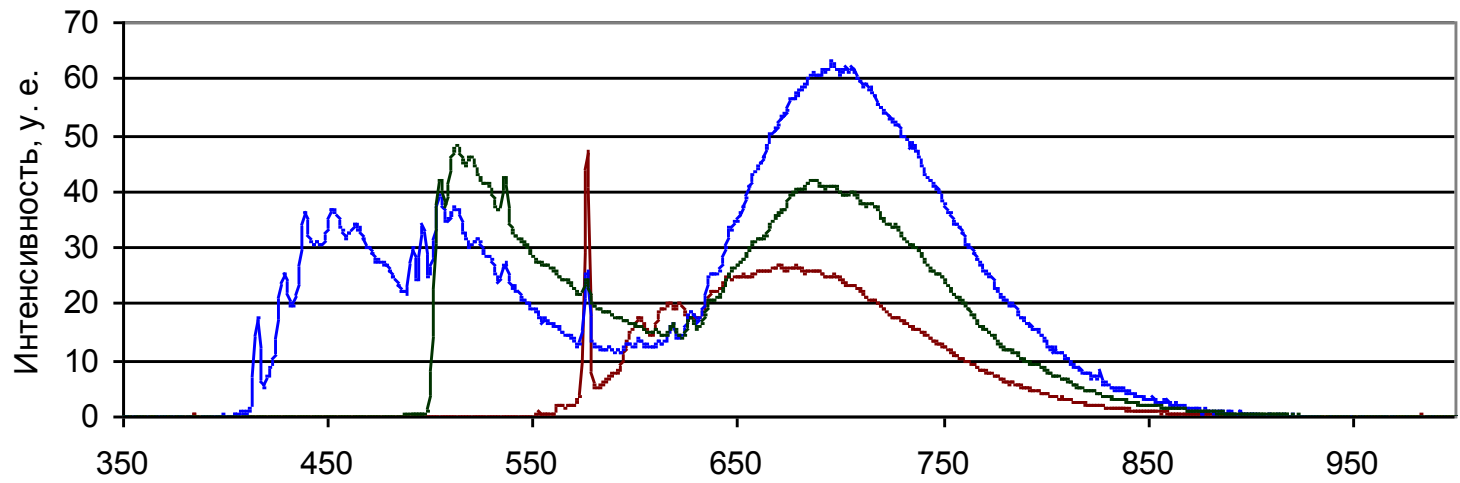


Образец D46



**Внутреннее строение образца и места локальных измерений**

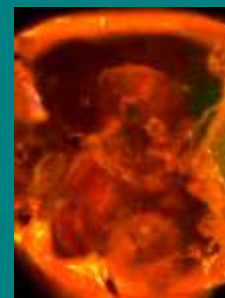
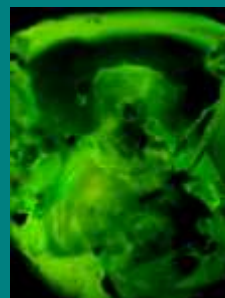
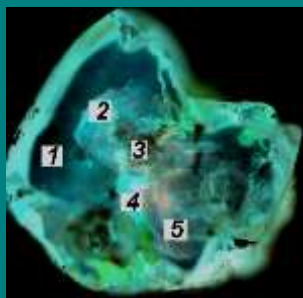
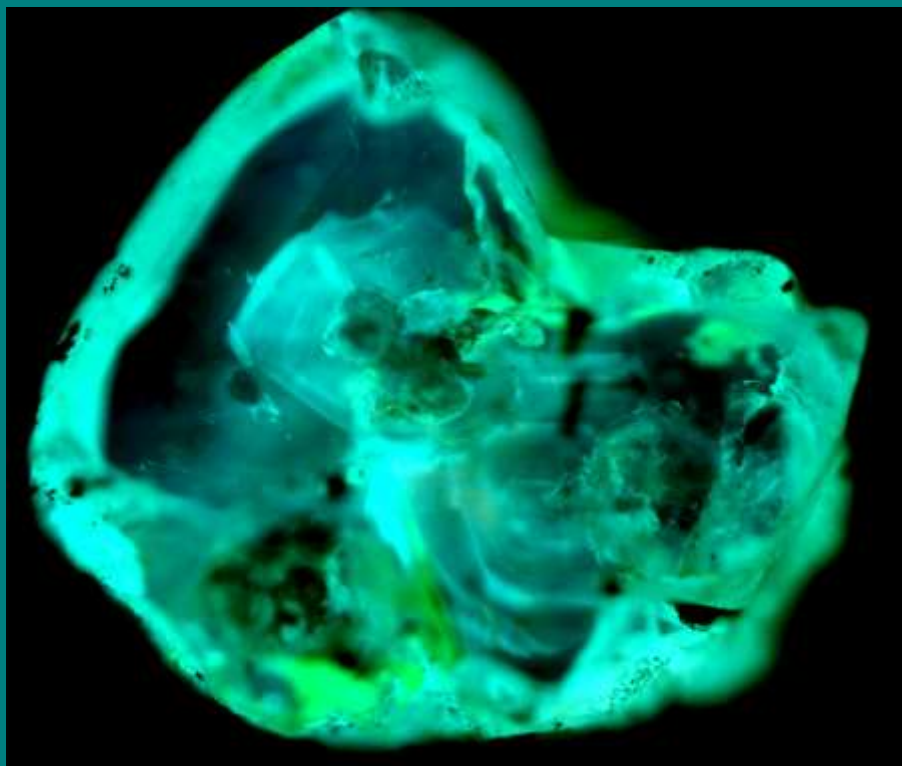




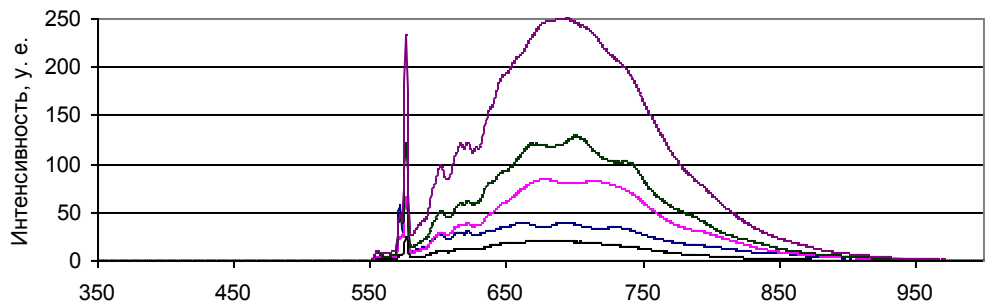
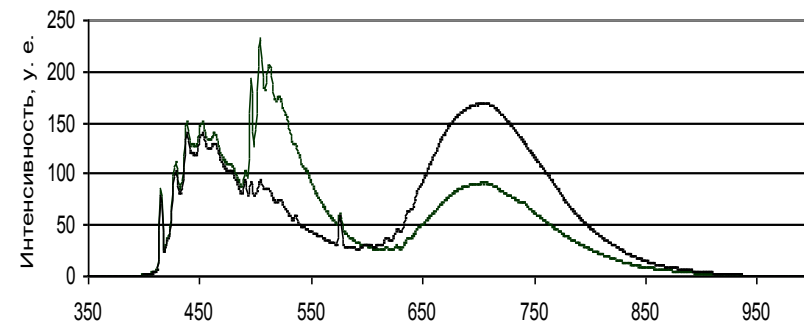
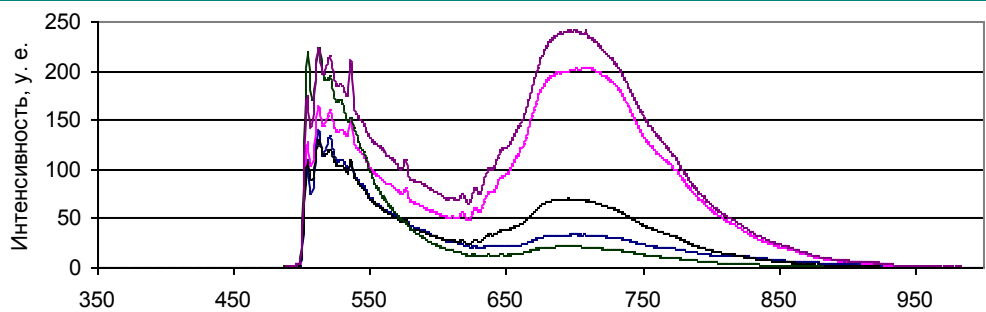
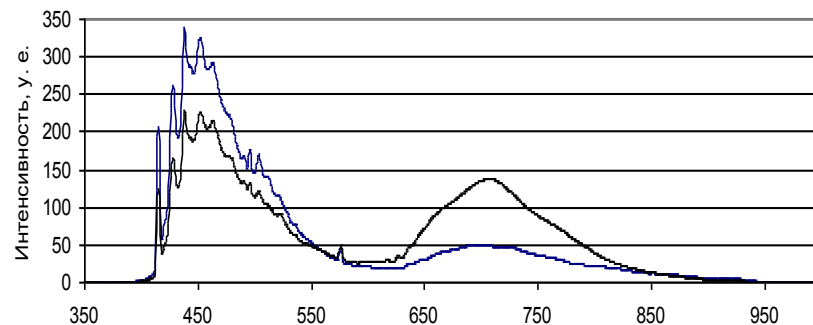
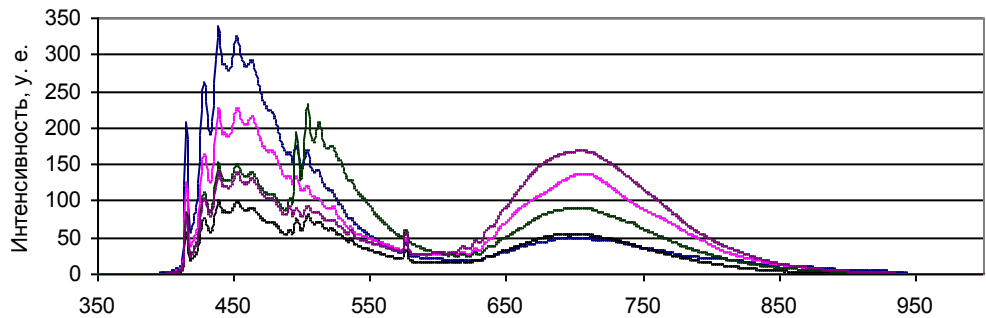
Длина волны, нм

— 532 46 77K P2 — 375 46 P2 77K — 470 46 77K P2

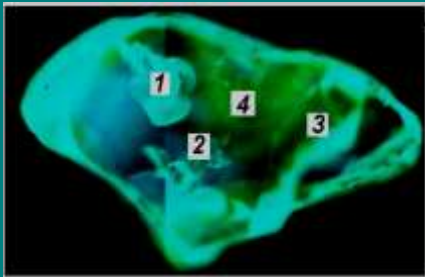
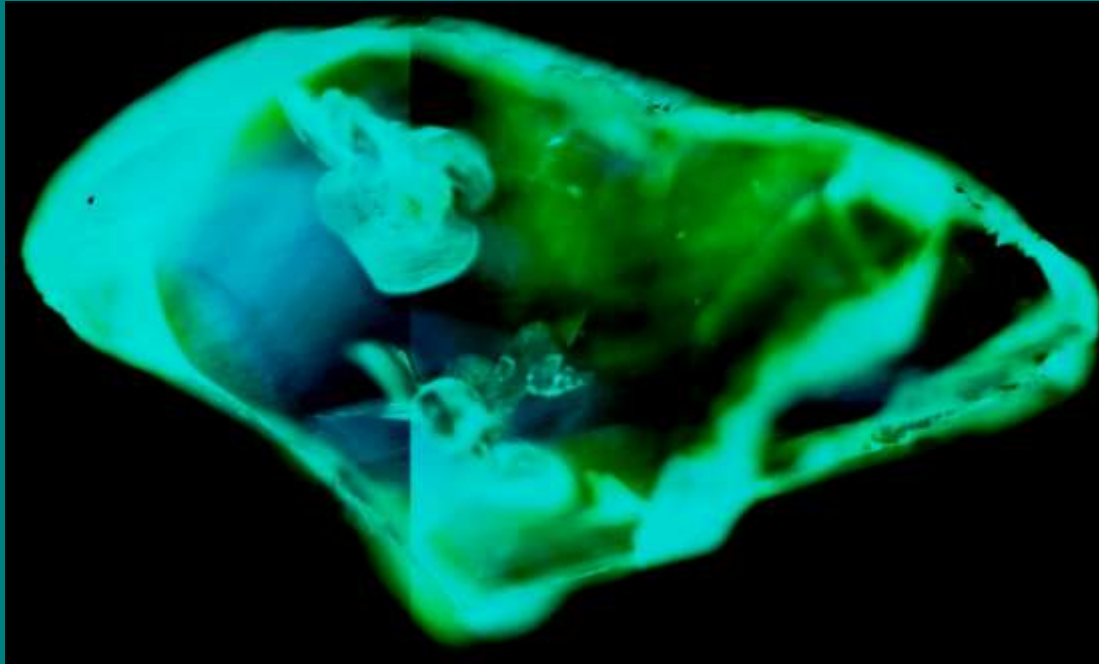
Образец D53



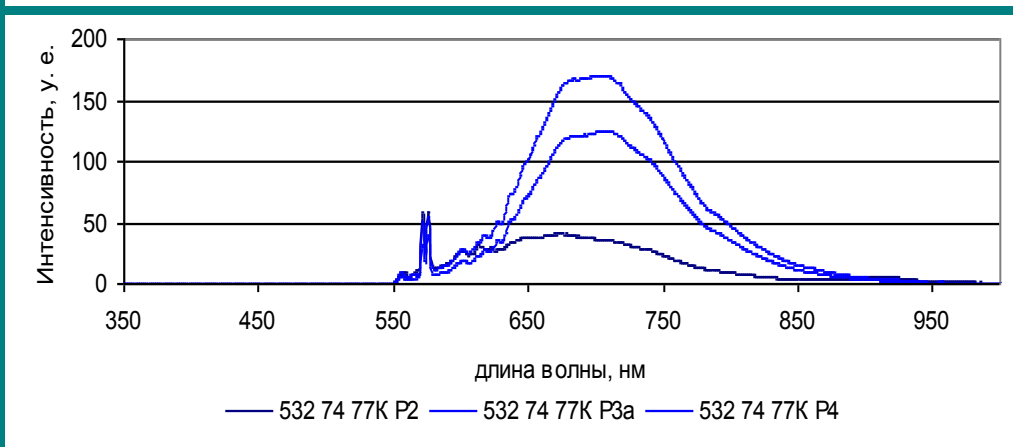
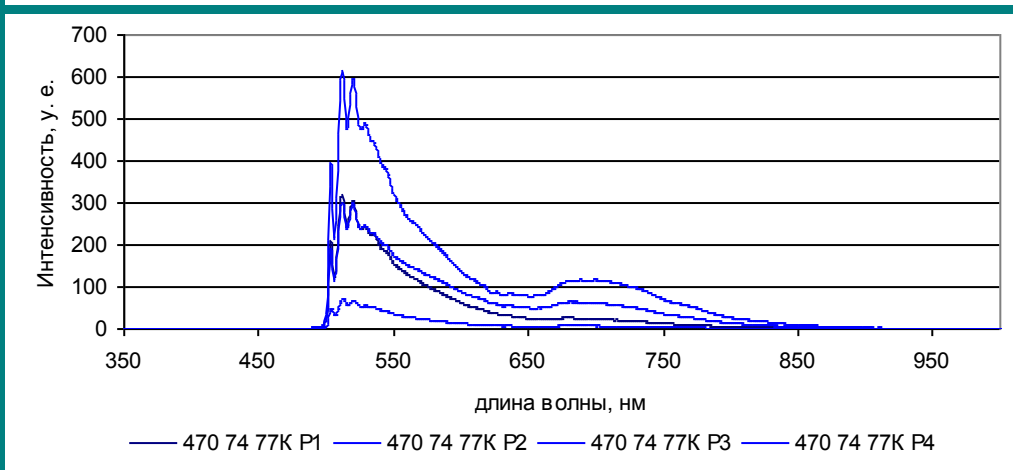
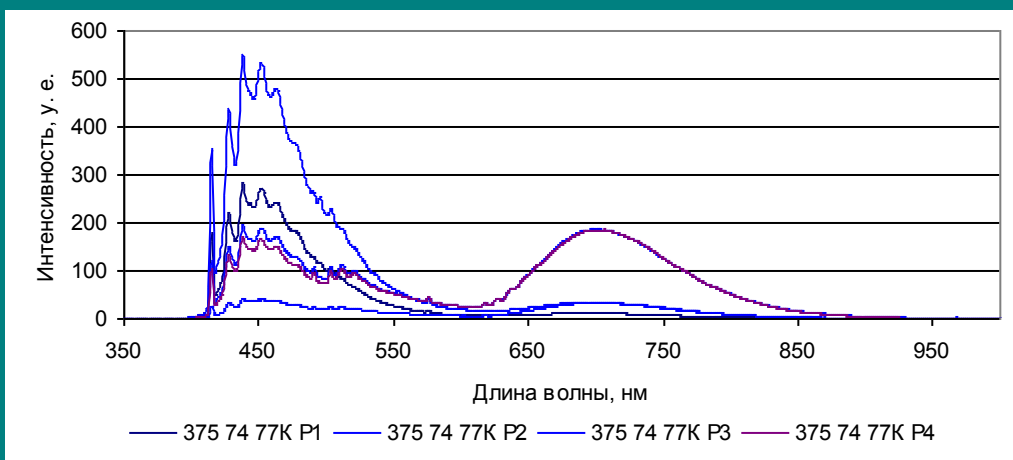
**Внутреннее строение образца и места локальных измерений**



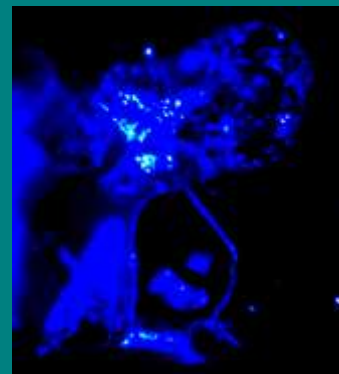
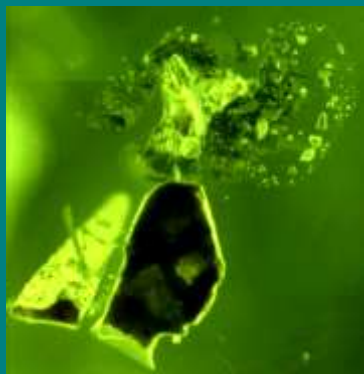
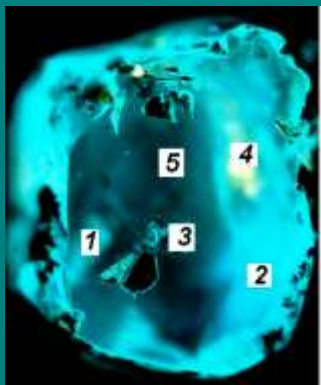
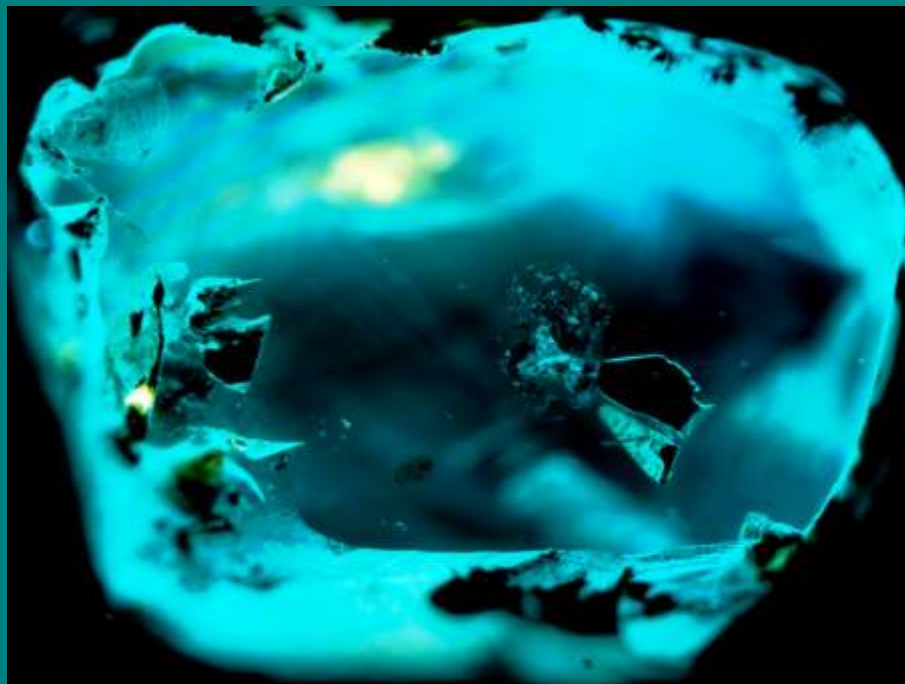
Образец D74



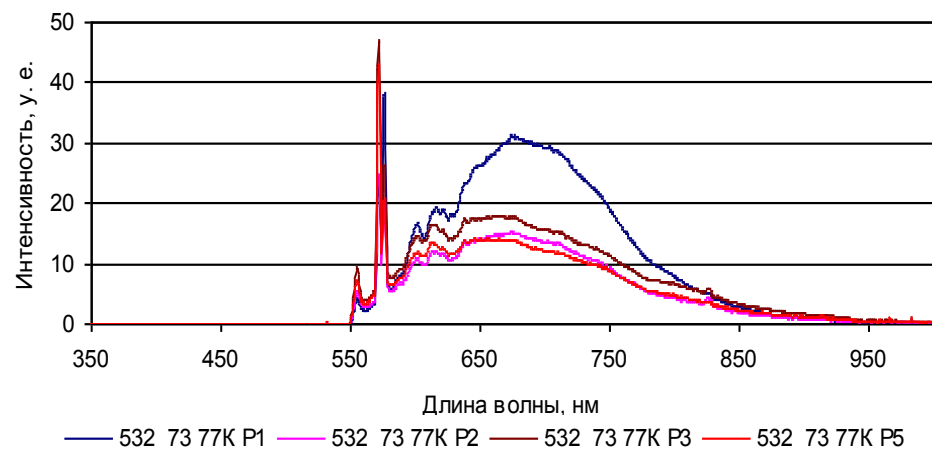
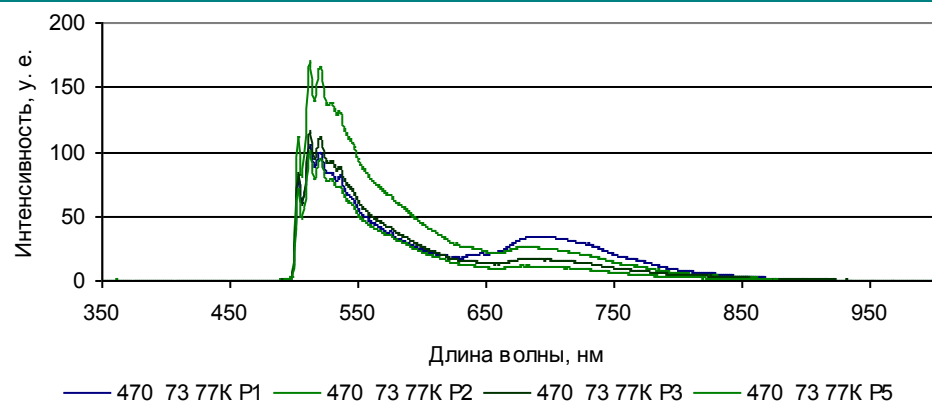
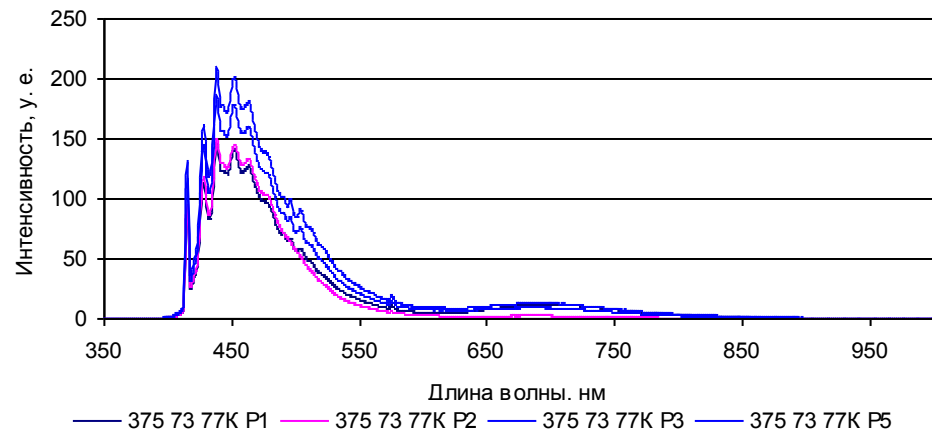
Внутреннее строение образца и места локальных измерений



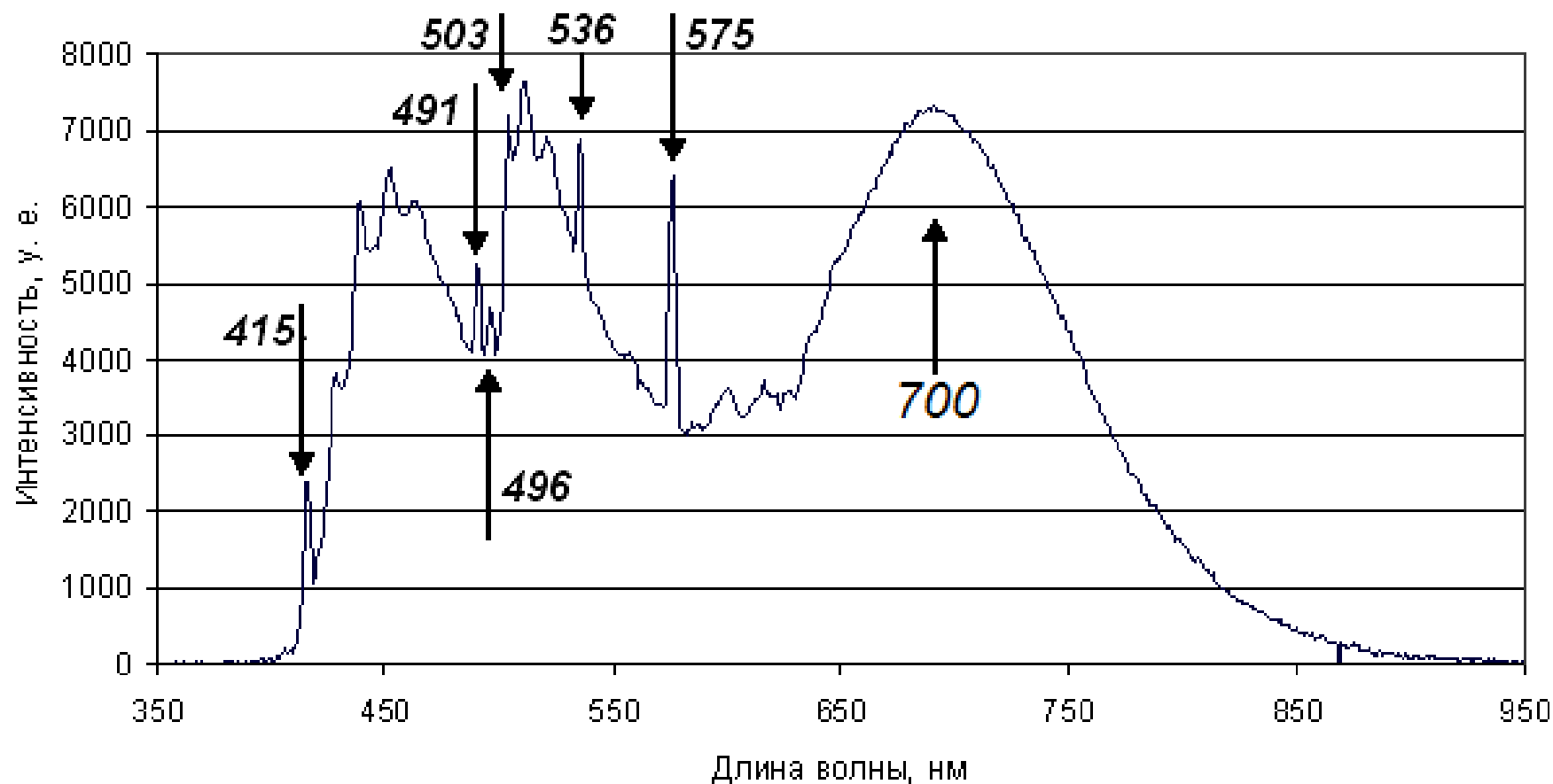
Образец D73



Внутреннее строение образца и места локальных измерений

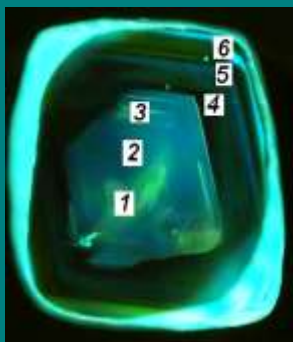
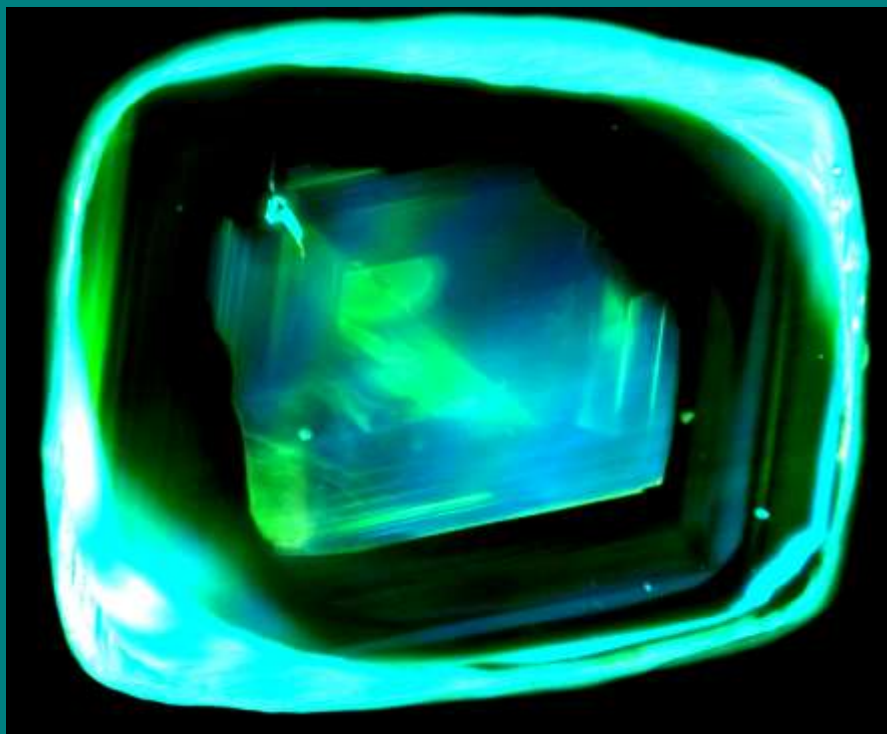


# Характерные линии и полосы люминесценции алмазов Бразилии

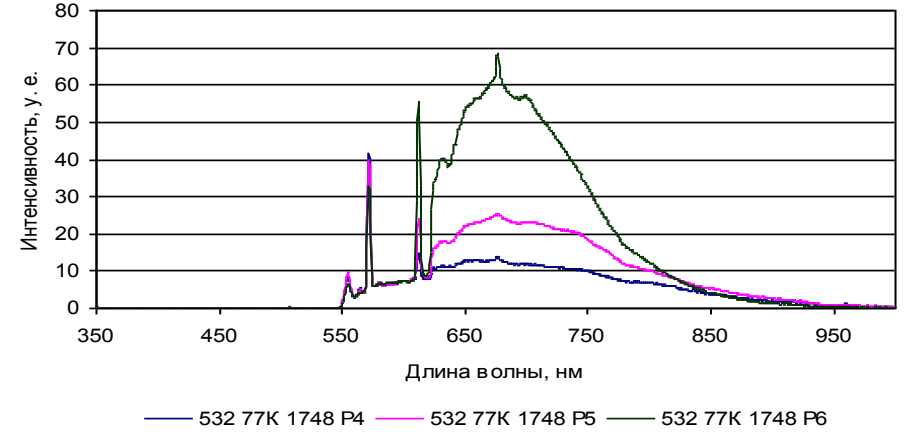
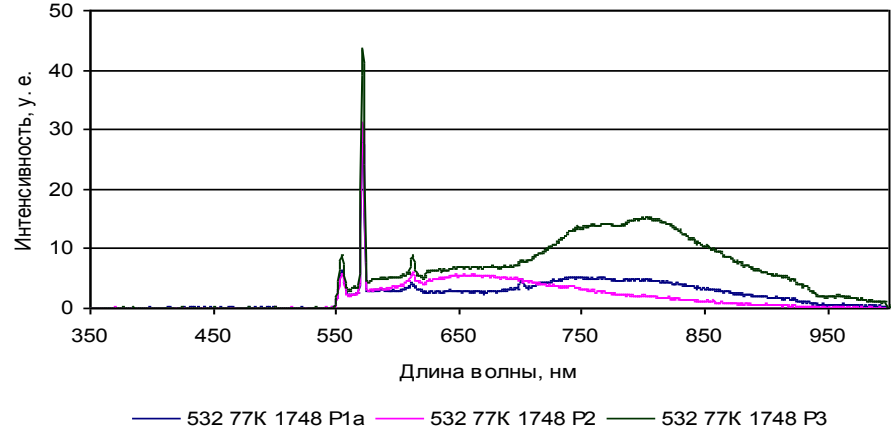
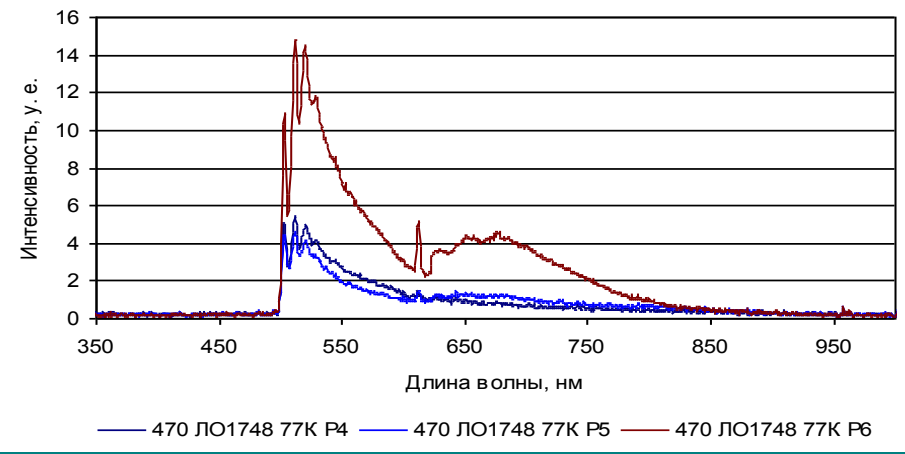
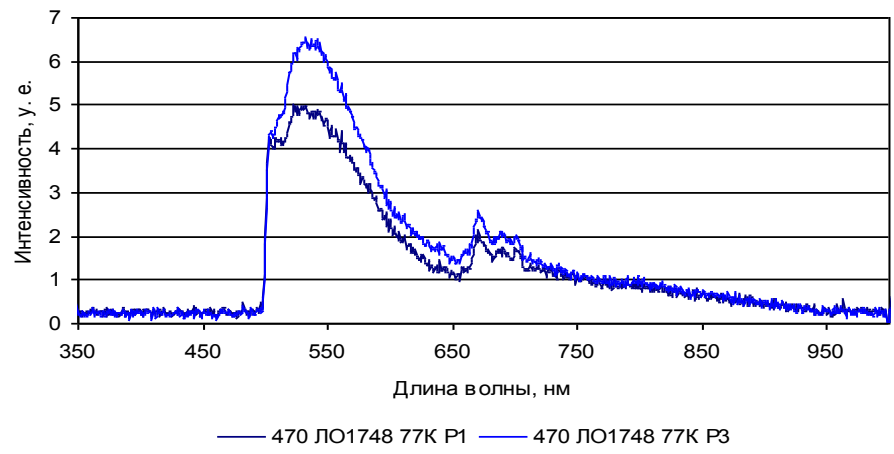
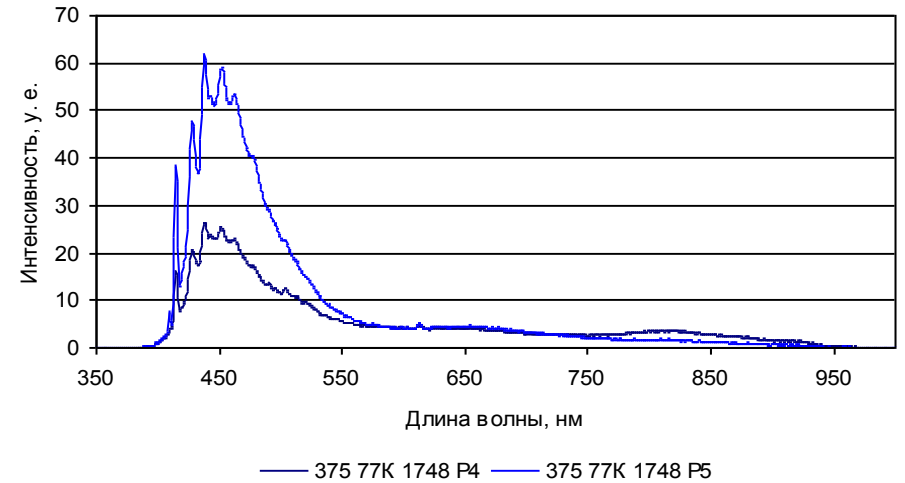
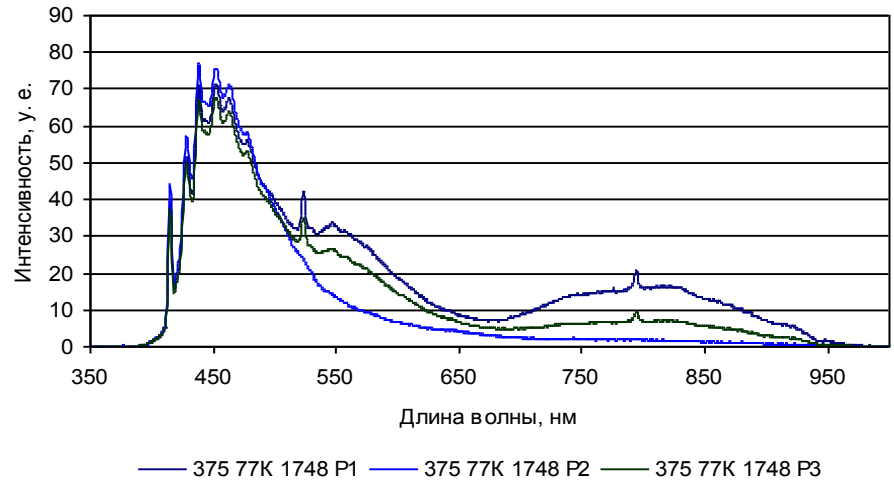




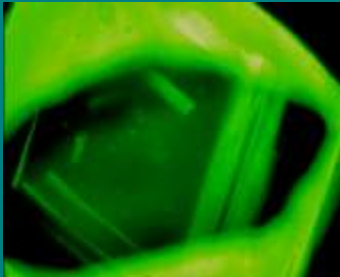
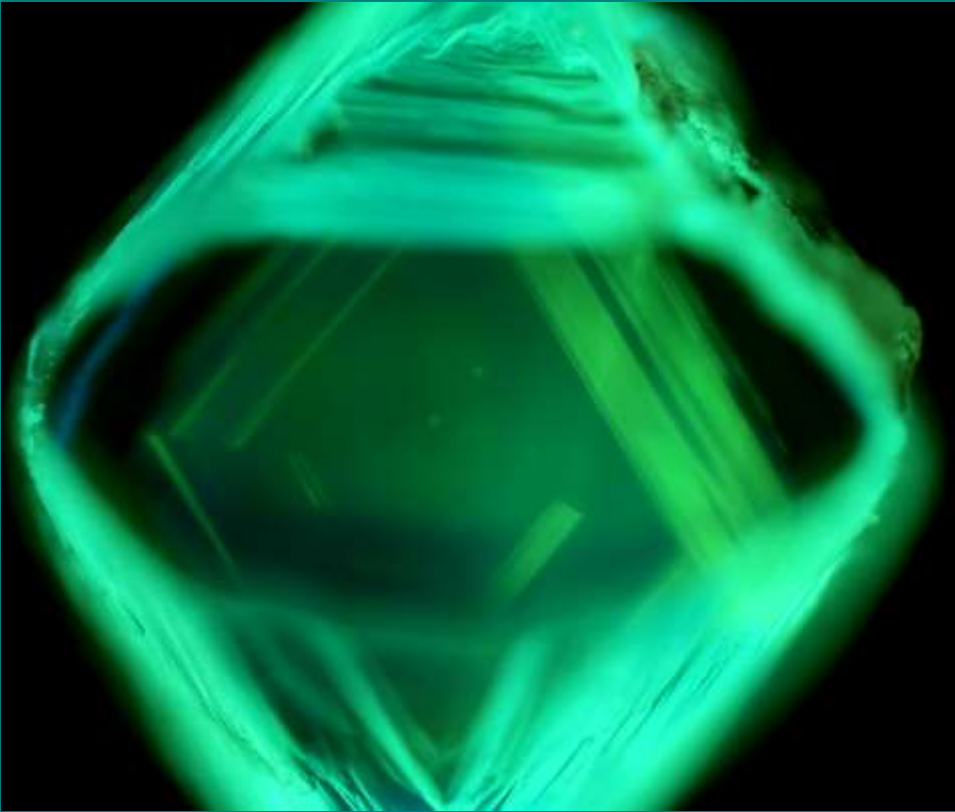
Образец D1748

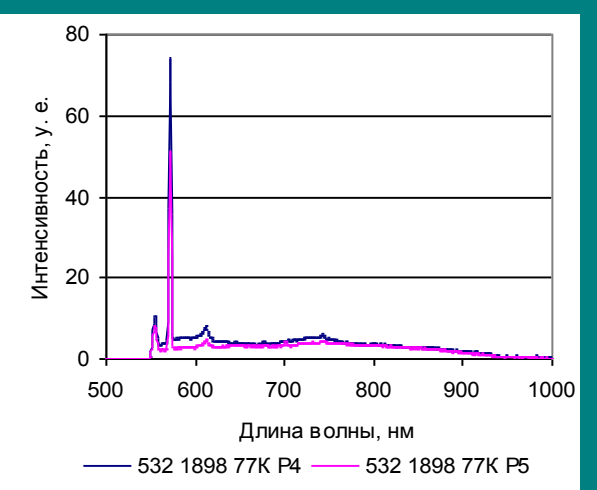
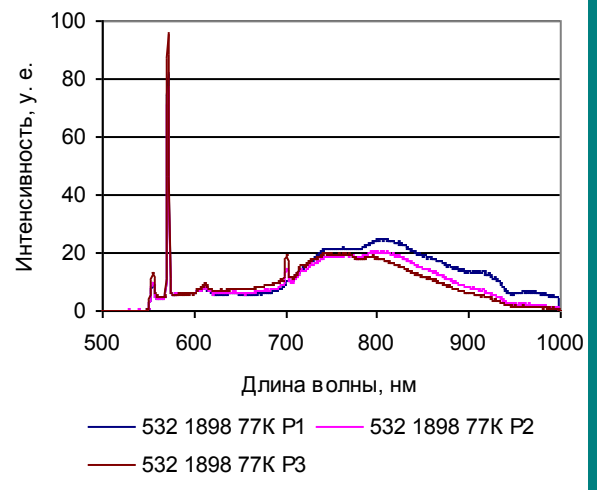
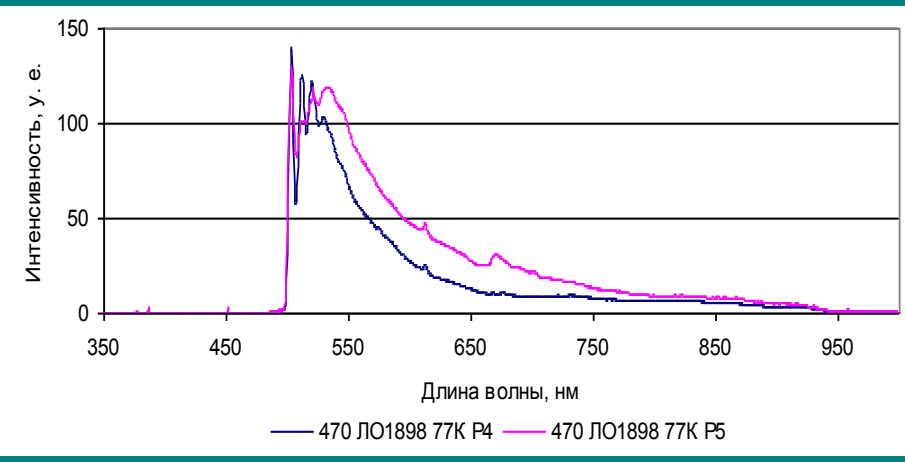
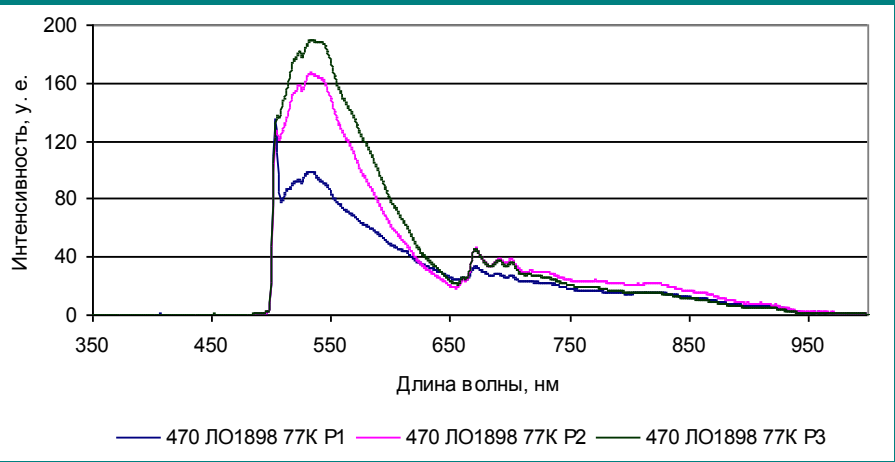
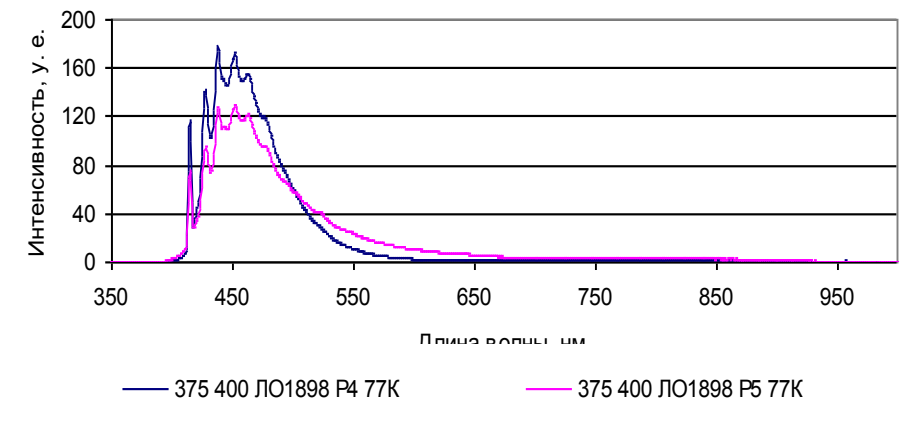
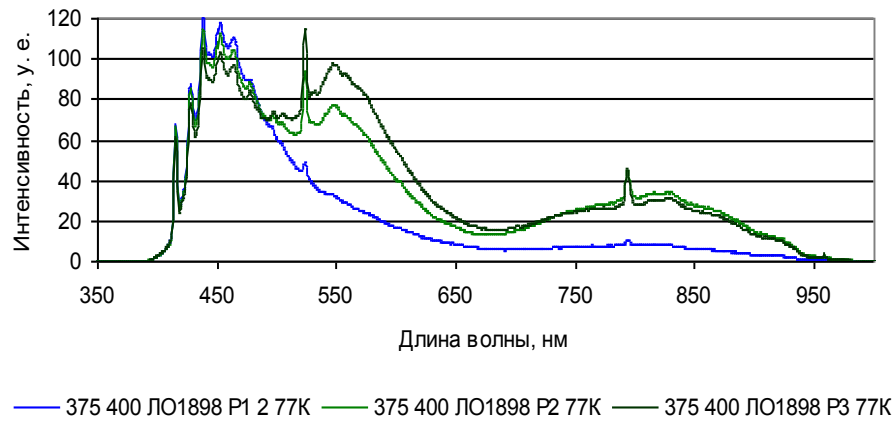


Внутреннее строение образца и места локальных измерений

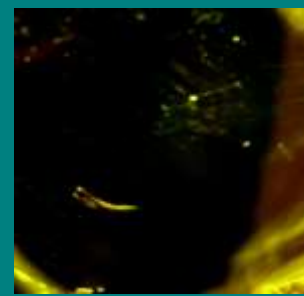
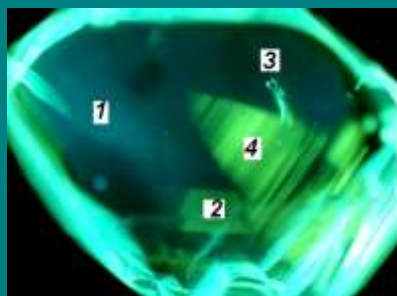
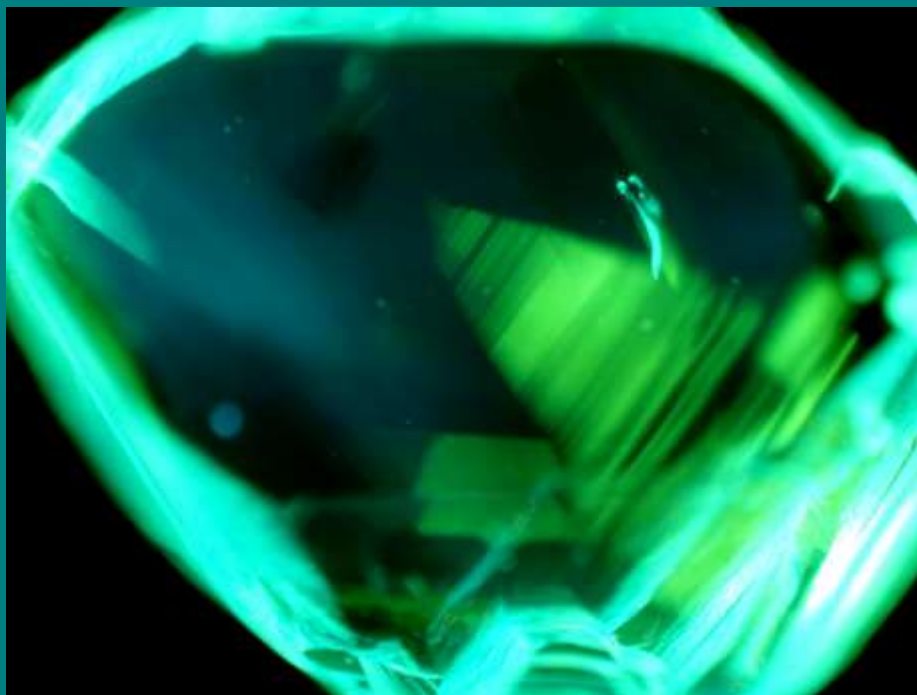


Образец D1898





Образец D1892



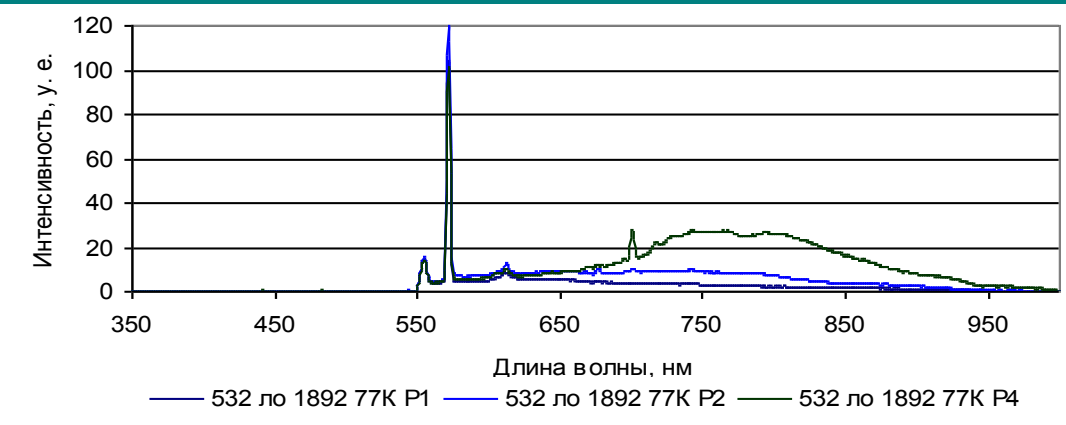
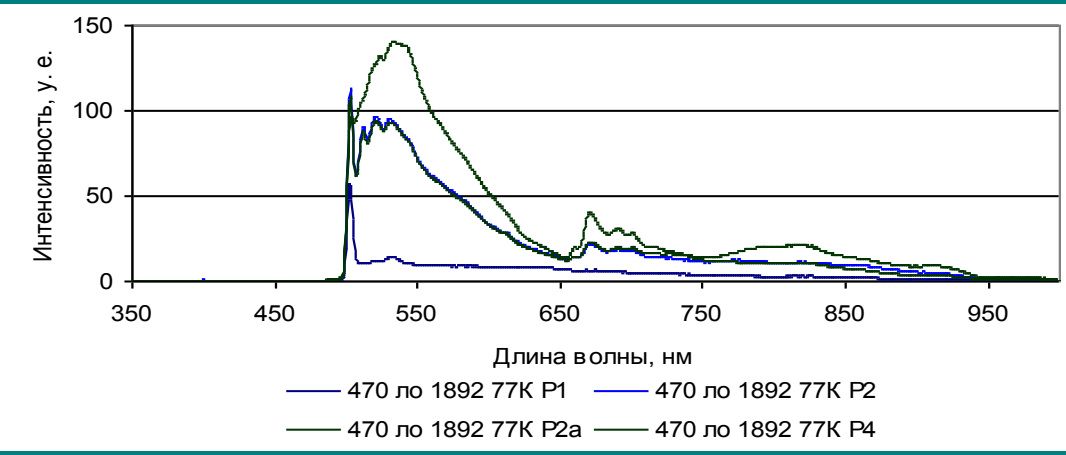
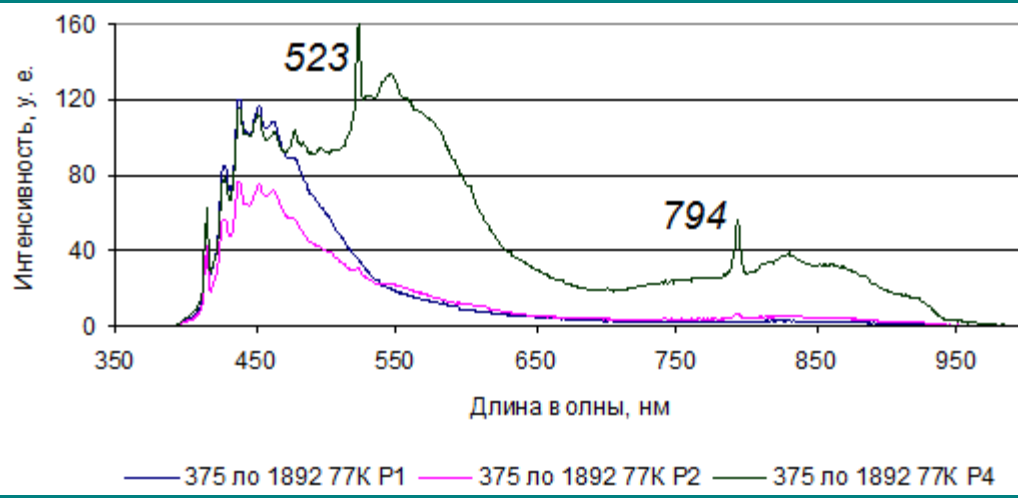


Таблица 1. Линии и полосы в образцах из Бразилии и Якутии

№ образца	Линии и полосы свечения						
D20	415	491	496		536	575	700
D43	415	491	496		536	575	700
D53	415	491	496		536	575	700
D69	415		503,2			575	700
D73	415		503,2			575	700
D74	415	491	503,2			575	700
D1748	415		503, 2			612	674
D1892	415	478	503,2	503,8	523	674	791 794
D1898	415	478	503,2	503,8	523	674	701 791 794
D2042	415			503,8	523	674	701 794

# Выводы

- Особенность алмазов Бразилии – интенсивная линия при 575 нм (центр 575) и широкая красная бесструктурная полоса с максимумом около 700 нм (70 нс). Центр 575 для якутских алмазов не характерен. В контрольной партии образцов Якутии красная люминесценция либо не возбуждается, либо обусловлена другими центрами.
- В образцах из Бразилии для всех областей кристаллов регистрируется один и тот же набор центров, области отличаются только интенсивностью отдельных линий и полос. Квазиоднородность в распределении дефектов по образцам не позволяет обнаружить этапность кристаллообразования. Образцы кристаллизовались либо в один этап, либо произошла гомогенизация образцов под воздействием высоких температур и давлений в постгенетический период.
- Характер распределения центров по алмазам Якутии показывает, что образцы кристаллизовались, по крайней мере, в два этапа, отличавшихся условиями кристаллизации. Каждый этап характеризуется своим набором центров люминесценции.
- Основное отличие изученных образцов из Бразилии и Якутии – спектры люминесценции в красной области и определяющий их состав дефектов. Отличие в дефектном составе алмазов и в характере распределения дефектов по образцам дает основание говорить о существенных отличиях физико-химических условий при кристаллизации или в постгенетический период.



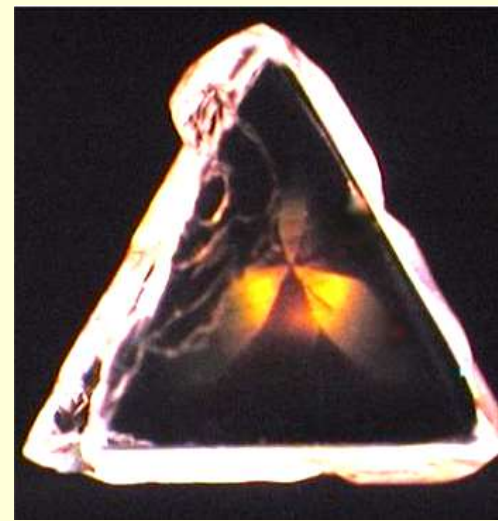
Спасибо





ИФ ИЛФ СО РАН

Миронов  
Василий Павлович



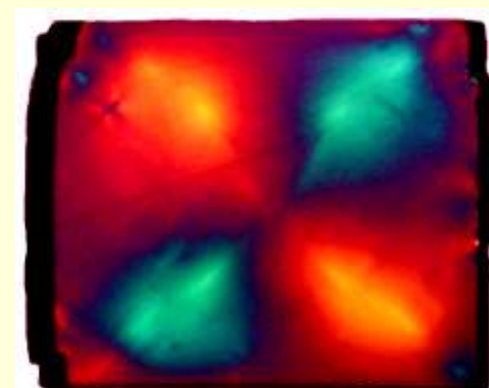
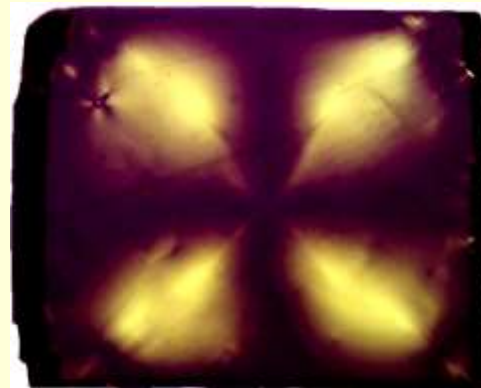
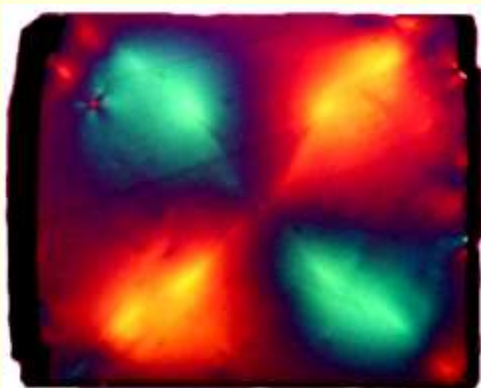
## Ростовые пирамиды $\langle 001 \rangle$ и $\langle 011 \rangle$ в алмазах Якутии

*Работа выполнена в рамках реализации междисциплинарного интеграционного проекта:  
«СУПЕРГЛУБИННЫЕ АЛМАЗЫ: ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О СОСТАВЕ И  
ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ И НИЖНЕЙ МАНТИИ»*

# Актуальность темы

Кристаллы высшей (кубической) сингонии должны быть изотропными, но в них нередко обнаруживается ряд анизотропных явлений, которые пока не получили достаточного объяснения.

Понимание механизмов роста природных алмазов, как модельных кристаллов высшей сингонии, необходимо для понимания причин возникновения ряда анизотропных явлений и неоднородностей в изотропных кристаллах, способствует развитию технологий синтеза кристаллов и расширению возможностей использования их в технических целях.



# Материалы, оборудование и методики



Исследовано несколько тысяч алмазов  
размером от 0.5 до 15 мм.

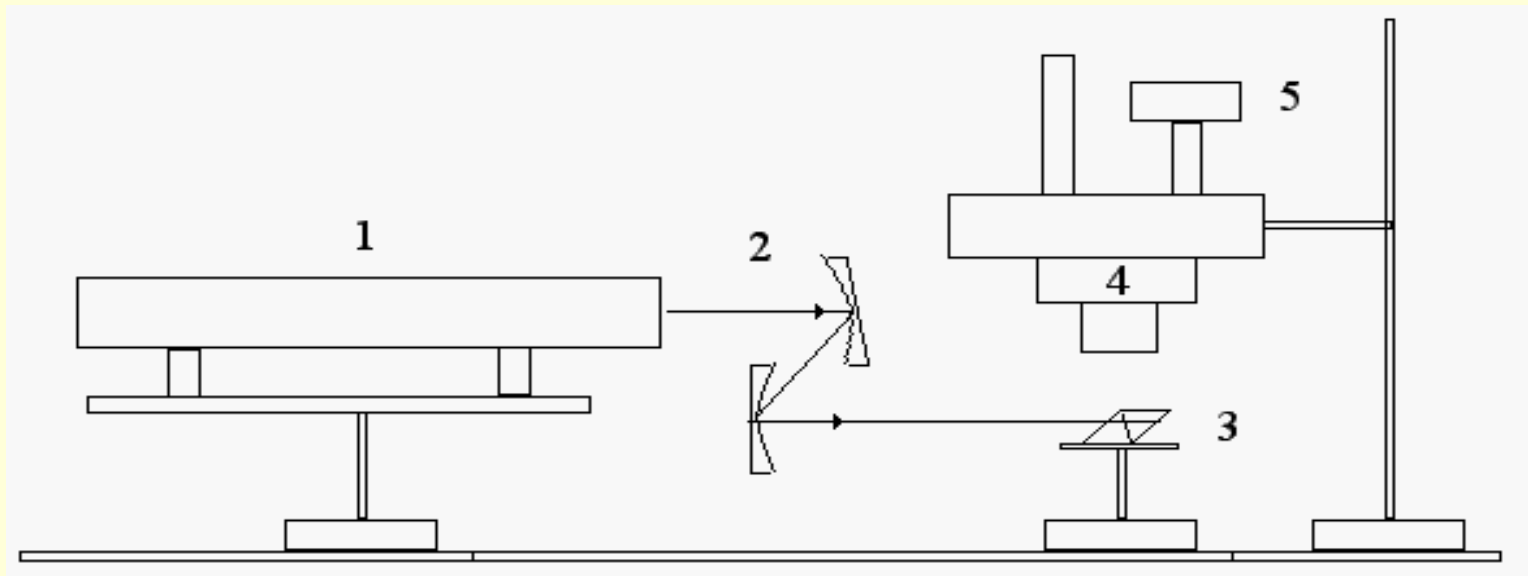
Отдельные кристаллы были распилены на  
пластины

## Методы

Основными методом исследований являлся метод люминесцентной томографии (ЛТ).  
Защищен патентом

В качестве дополнительных методов использован поляризационно-оптический метод и методы оптической спектроскопии

# Метод люминесцентной томографии

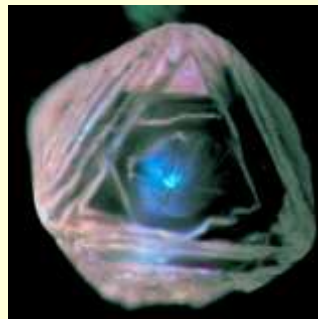
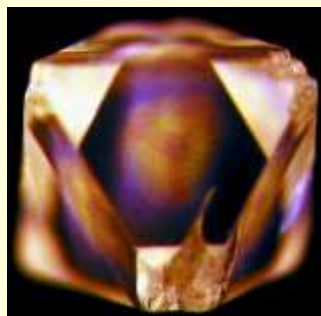
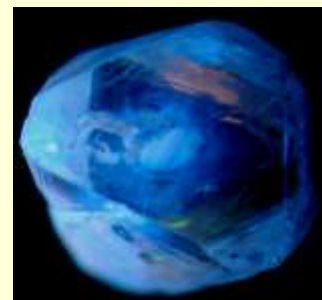
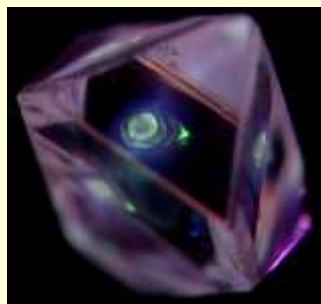
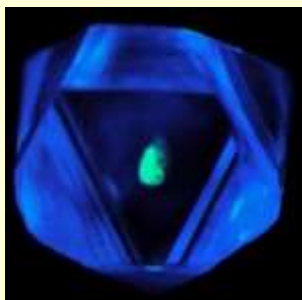
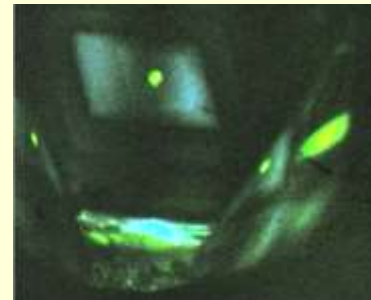
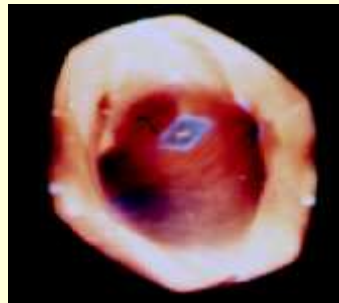
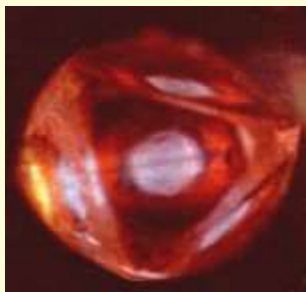


Установка для люминесцентной томографии

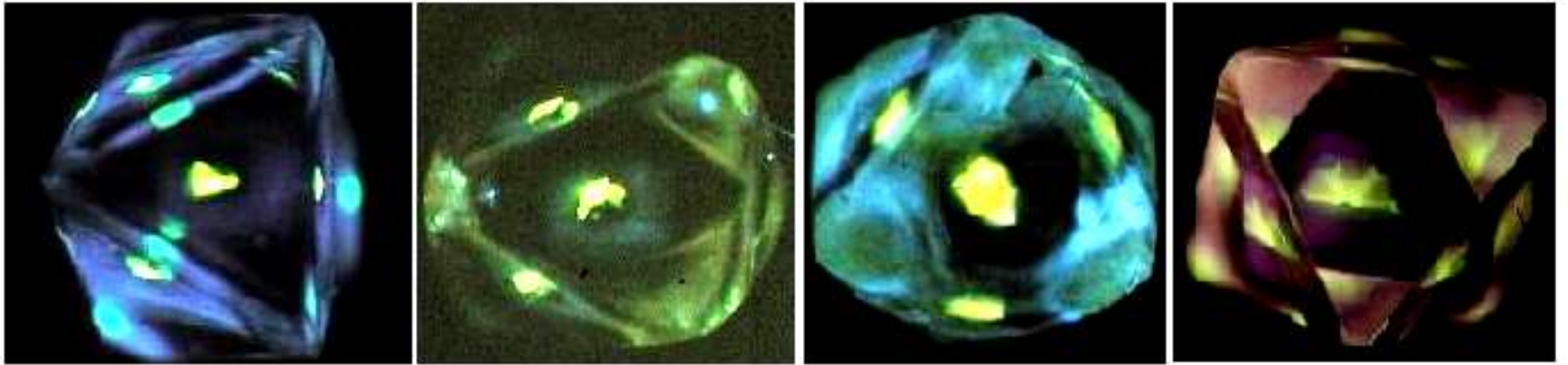
1. Лазер.
2. Блок формирования плоского луча.
3. Держатель с образцом.
4. Микроскоп.
5. Фотокамера.

Метод позволяет получать люминесцирующие сечения кристаллов алмаза по (111)

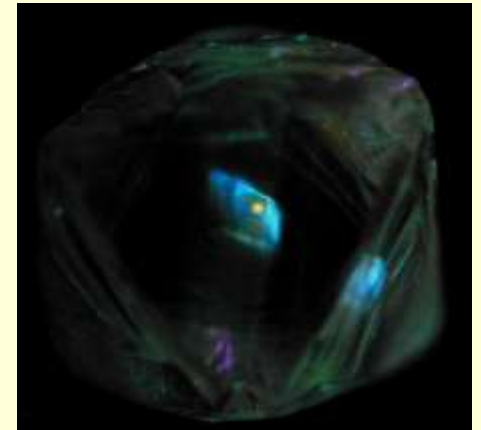
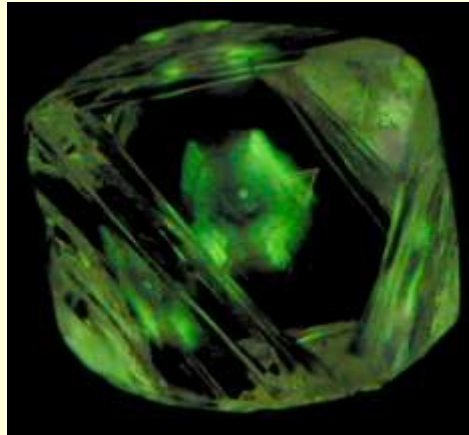
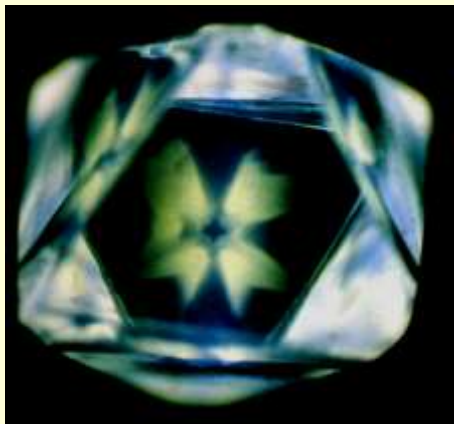
# Распределение люминесценции в алмазах Якутии



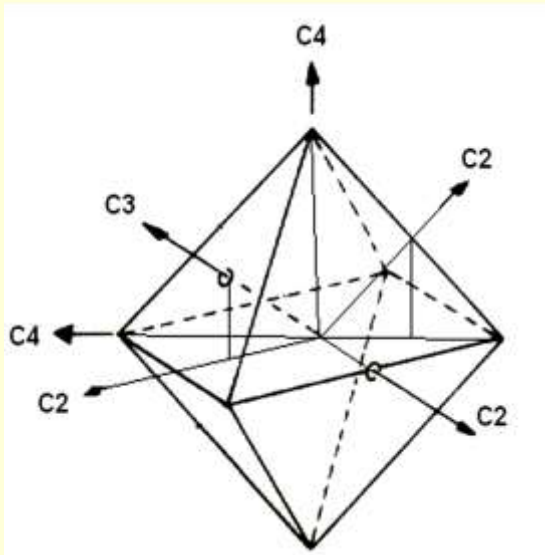
## Обломки кристаллов во внутренних частях целых образцов



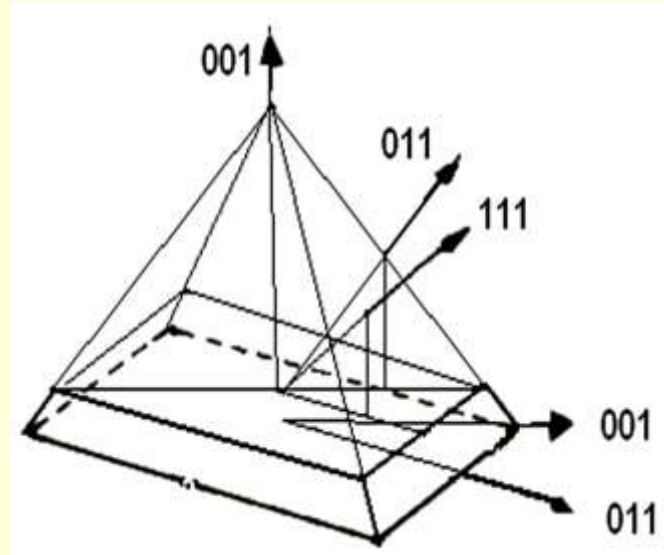
## Несоответствие осей симметрии фантома и кристалла-хозяина



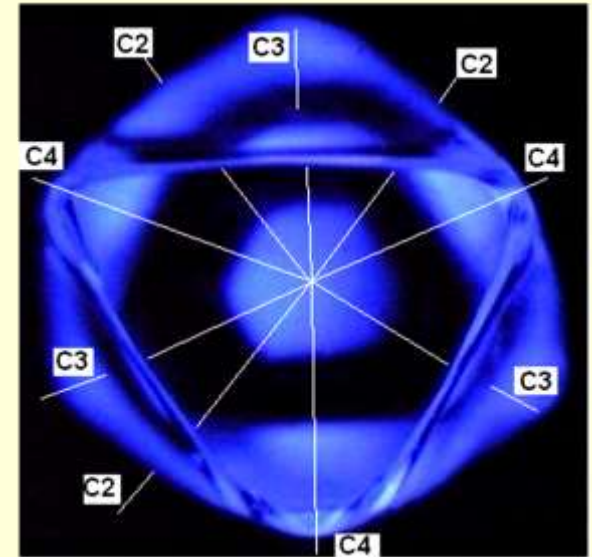
# Направления $\langle 001 \rangle$ и $\langle 011 \rangle$ в алмазах



а



б



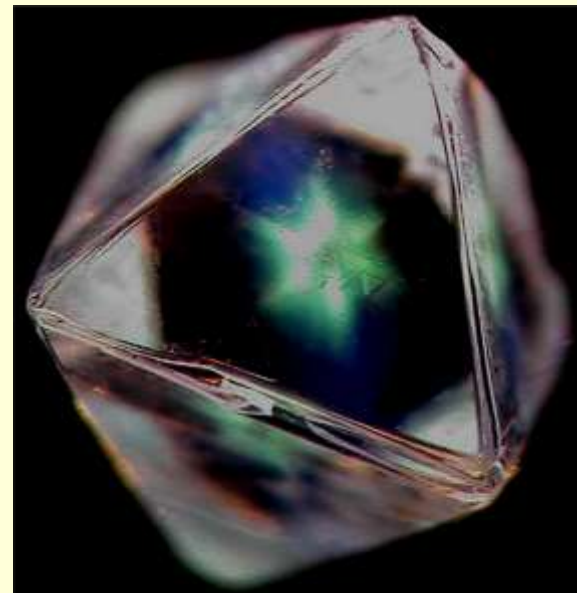
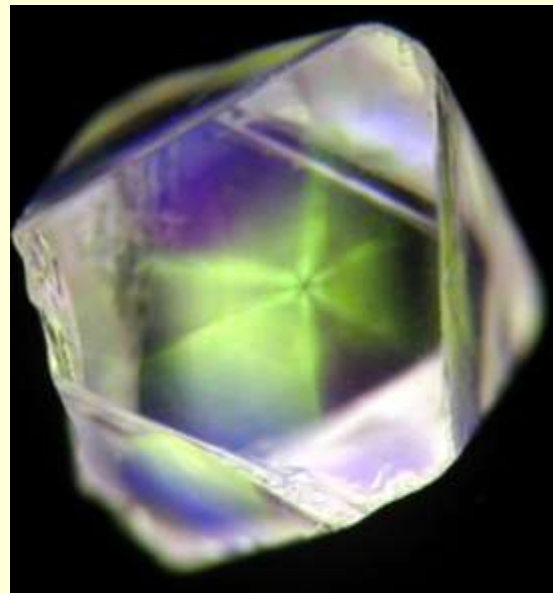
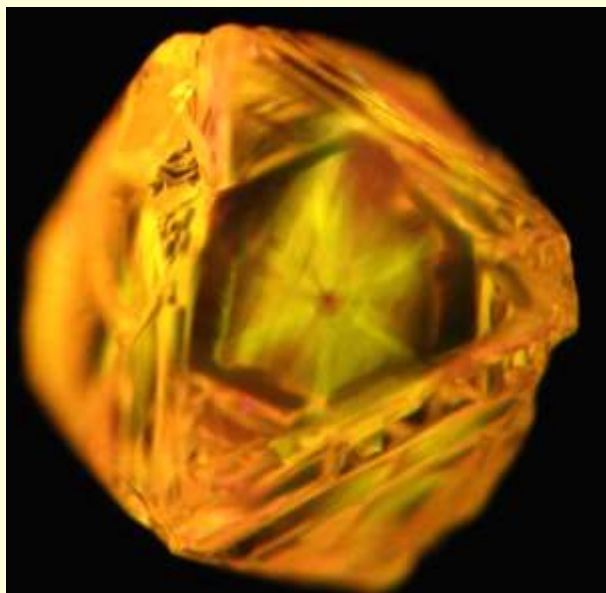
в

Оси симметрии в октаэдре (а) и ориентация их проекций на плоскость пластинки (001) (б)

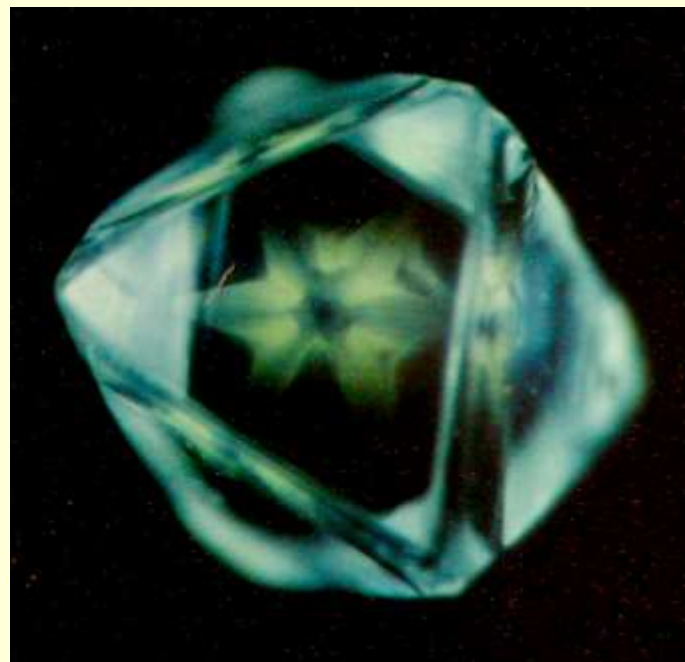
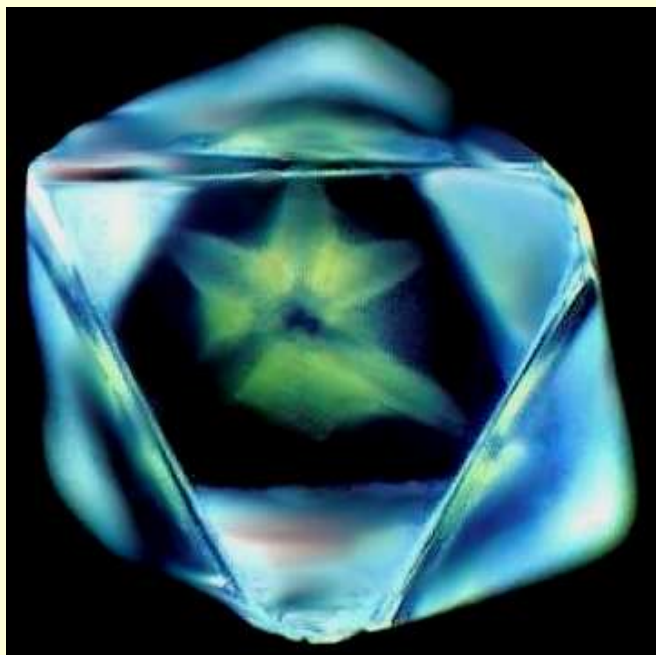
Люминесцирующий фантом октаэдрический фантом (в),

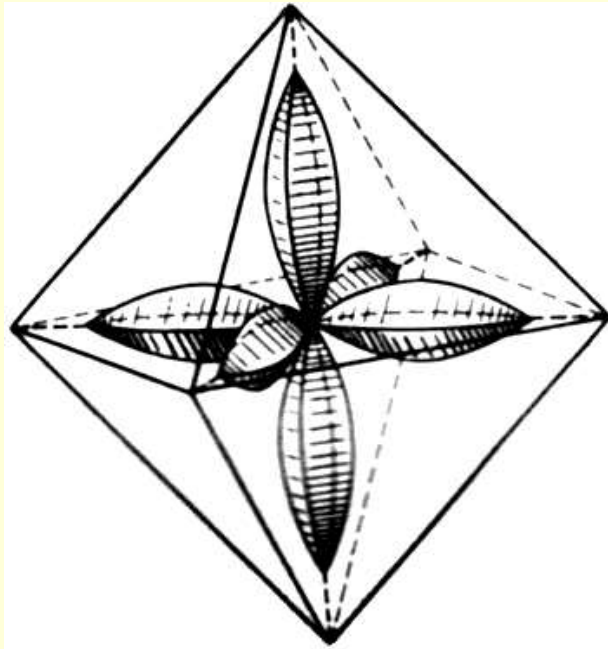


# Фантомы с доминированием пирамид $\langle 011 \rangle$

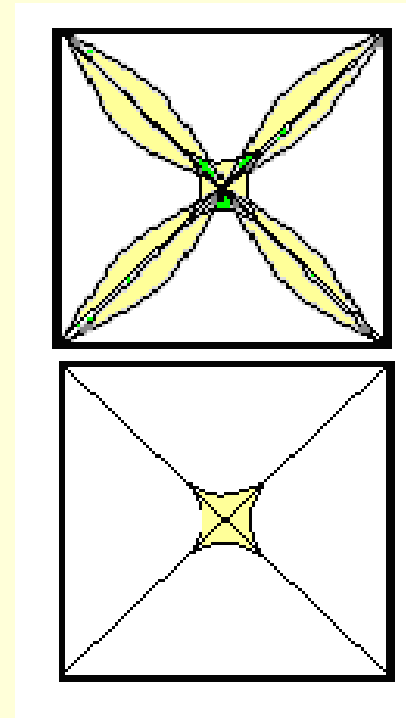


# Фантомы с доминированием пирамид $\langle 001 \rangle$





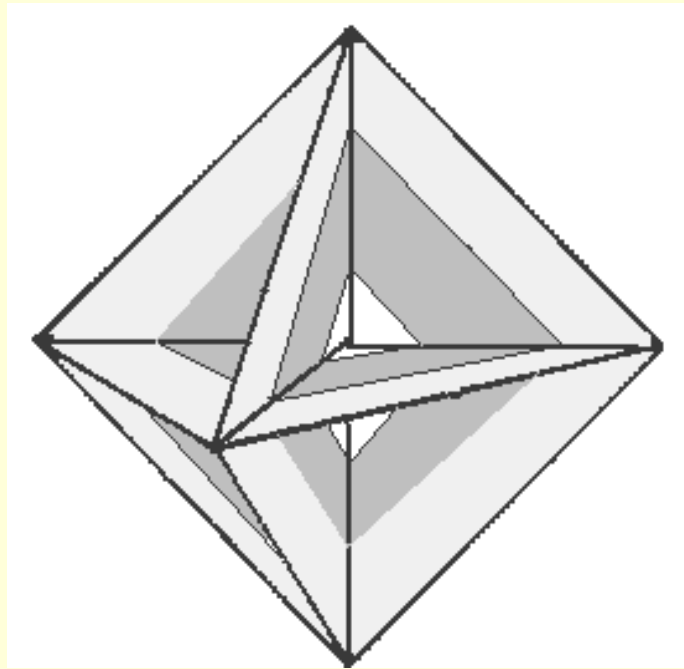
а



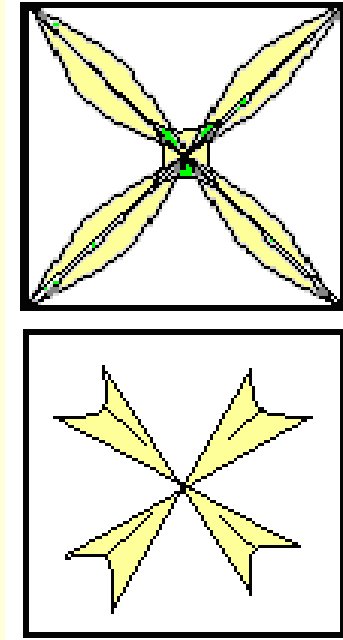
б

а). Ориентация пирамид куба в октаэдре алмаза (заимствовано из работы Варшавского)

б). Картины, которые должны наблюдаться в сечении (001) кристалла с пирамидами  $\langle 001 \rangle$ : вверху – сечение через центр кристалла; внизу – сечение выше центра кристалла.



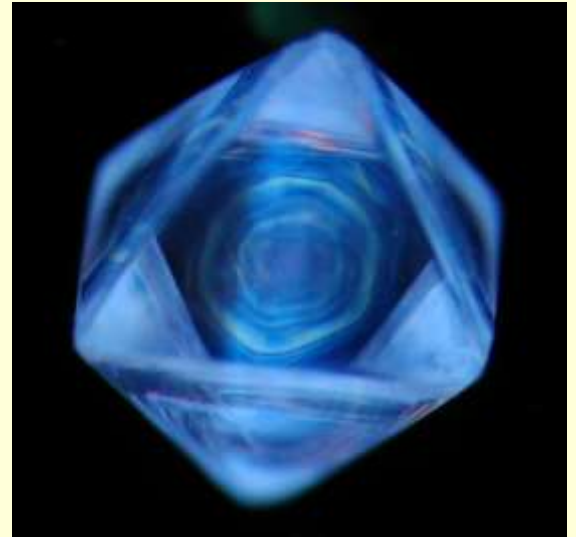
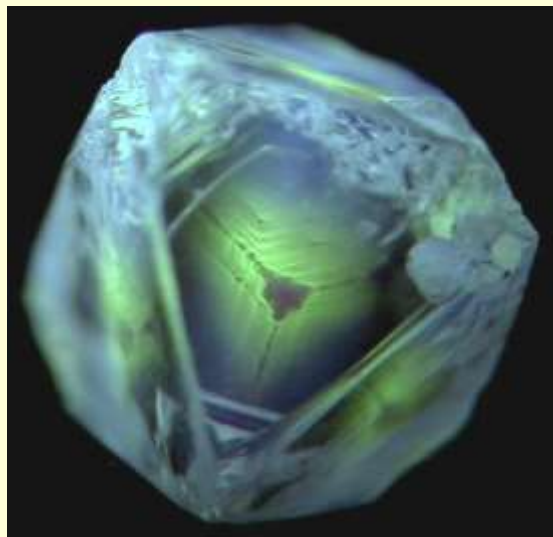
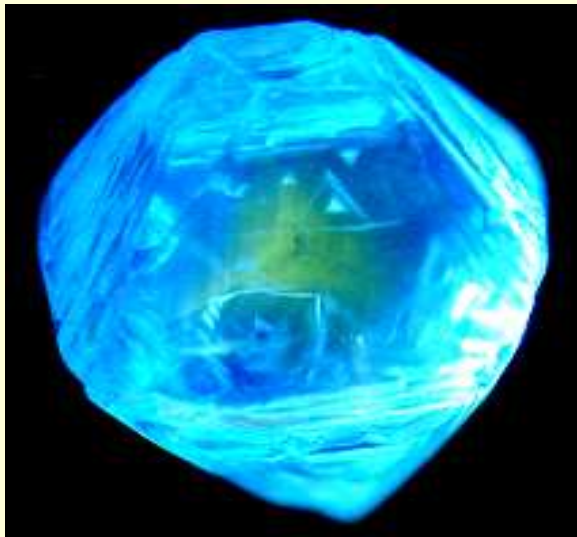
а



б

- а). Ориентация пирамид  $\langle 011 \rangle$  в октаэдре
- б). Картины, которые должны наблюдаться в сечении кристалла с пирамидами  $\langle 011 \rangle$ . Вверху - через центр кристалла, внизу - выше центра кристалла.

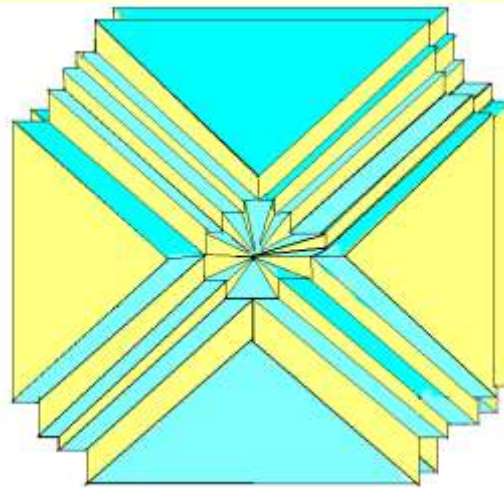
# Слоистость в октаэдрах по $\langle 011 \rangle$



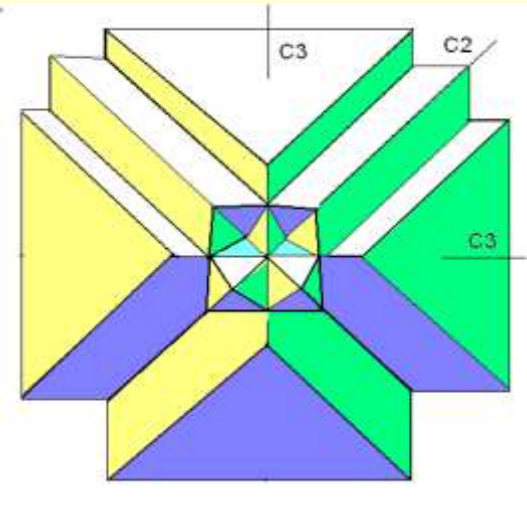
# Образование пирамид $\langle 011 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ при росте пирамид $\langle 111 \rangle$



а

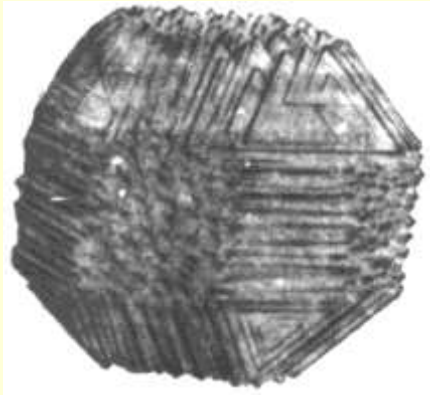


б



в

- Кристаллы алмаза с антискелетным ростом пирамид  $\langle 111 \rangle$  и схема образования поверхностей  $\langle 011 \rangle$ .
- а) C3 направлена к наблюдателю,
- б), в) - к наблюдателю направлена C4.



а



б



в



г

а, б, в - октаэдры искаженной формы, дающие в сечении картинки типа (г)  
результат антискелетного роста граней  $\langle 111 \rangle$

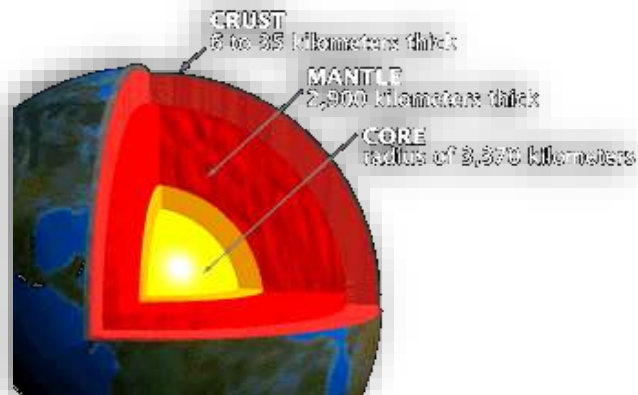
рисунки а и б заимствованы из работы Ферсмана

- В алмазах пирамиды  $\langle 011 \rangle$  обнаруживаются существенно чаще, чем пирамиды  $\langle 001 \rangle$  и проявляются в секториальности, в слоистости, в ростовой зональности.
- Пирамиды  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 011 \rangle$  в кубических кристаллах с тангенциальным механизмом роста граней  $\langle 111 \rangle$  являются псевдоформами, образованными срастанием прилежащих пирамид  $\langle 111 \rangle$  при их антискелетном росте. Отличие физических характеристик псевдоформ от одновозрастных с ними пирамид  $\langle 111 \rangle$  объясняется отличием в механизме их роста и, как следствие, в типе и содержании дефектов в них.
- Оптические неоднородности в кристаллах могут образовываться при кристаллизации в беспримесной кристаллизационной среде и стабильных условиях. Причина их образования: - механизм кристаллизации



# БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ





# Минеральные парагенезисы суперглубинных алмазов

**Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л.**

**Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН**

**Шацкий В.С.**

**Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН**

**Каги Х.**

**Токийский Университет (Япония)**

## Включения в алмазах



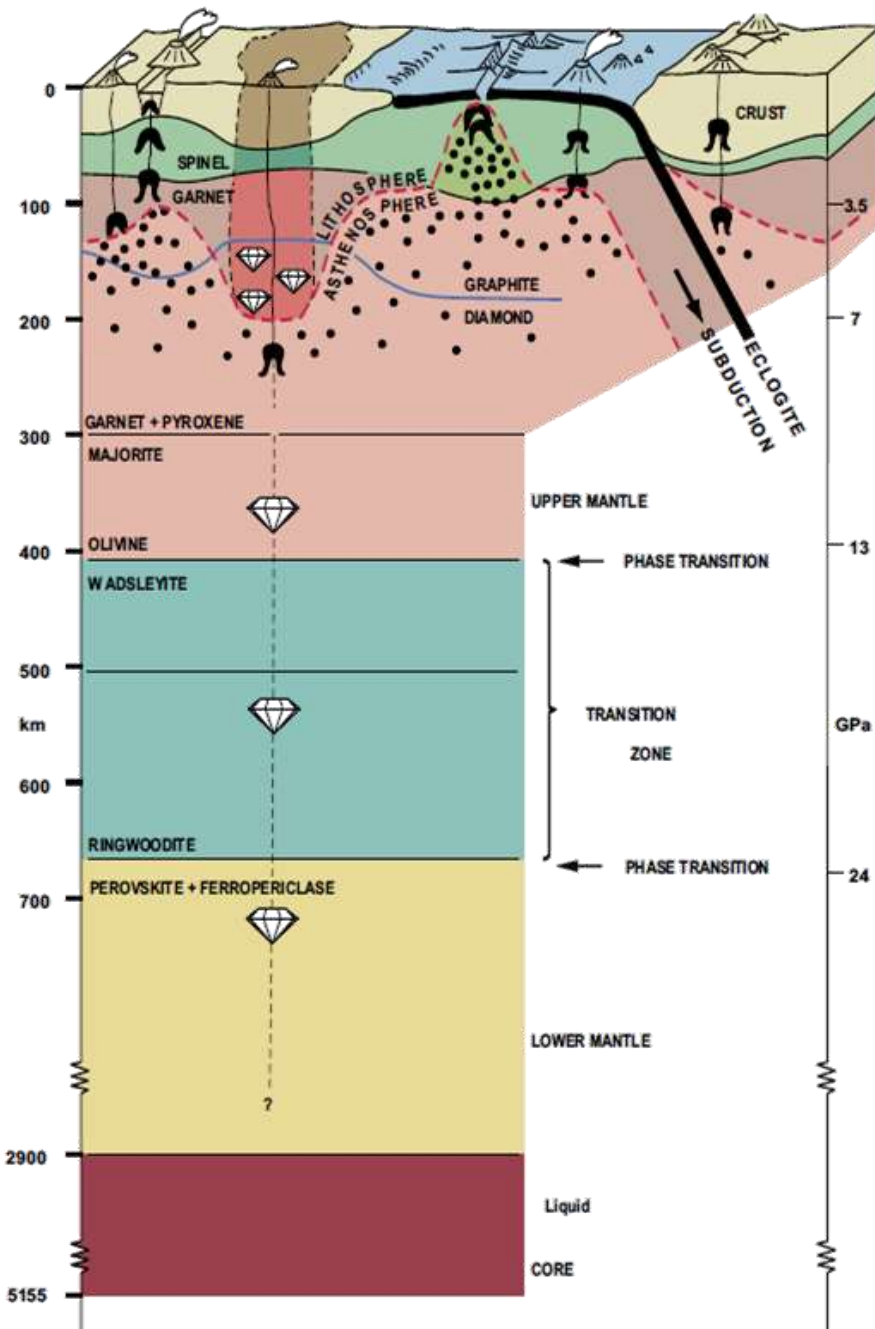
Большинство алмазов образуются в субконтинентальной литосферной мантии в перидотитовых (Р-тип) и эклогитовых (Е-тип) по составу материнских субстратах на глубинах 150-250 км при температурах 900-1400°C.

### ❖ Р-тип

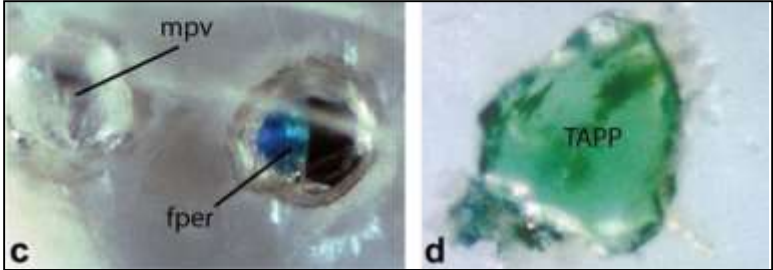
Ol, Grt, Opx, Crx,  
Chr  
*Phl, Ilm, Sph*

### ❖ Е-тип

Crx, Grt,  
*Coe, Ky, Rt, Kfsp,*  
*Cor, Ilm, Sph*

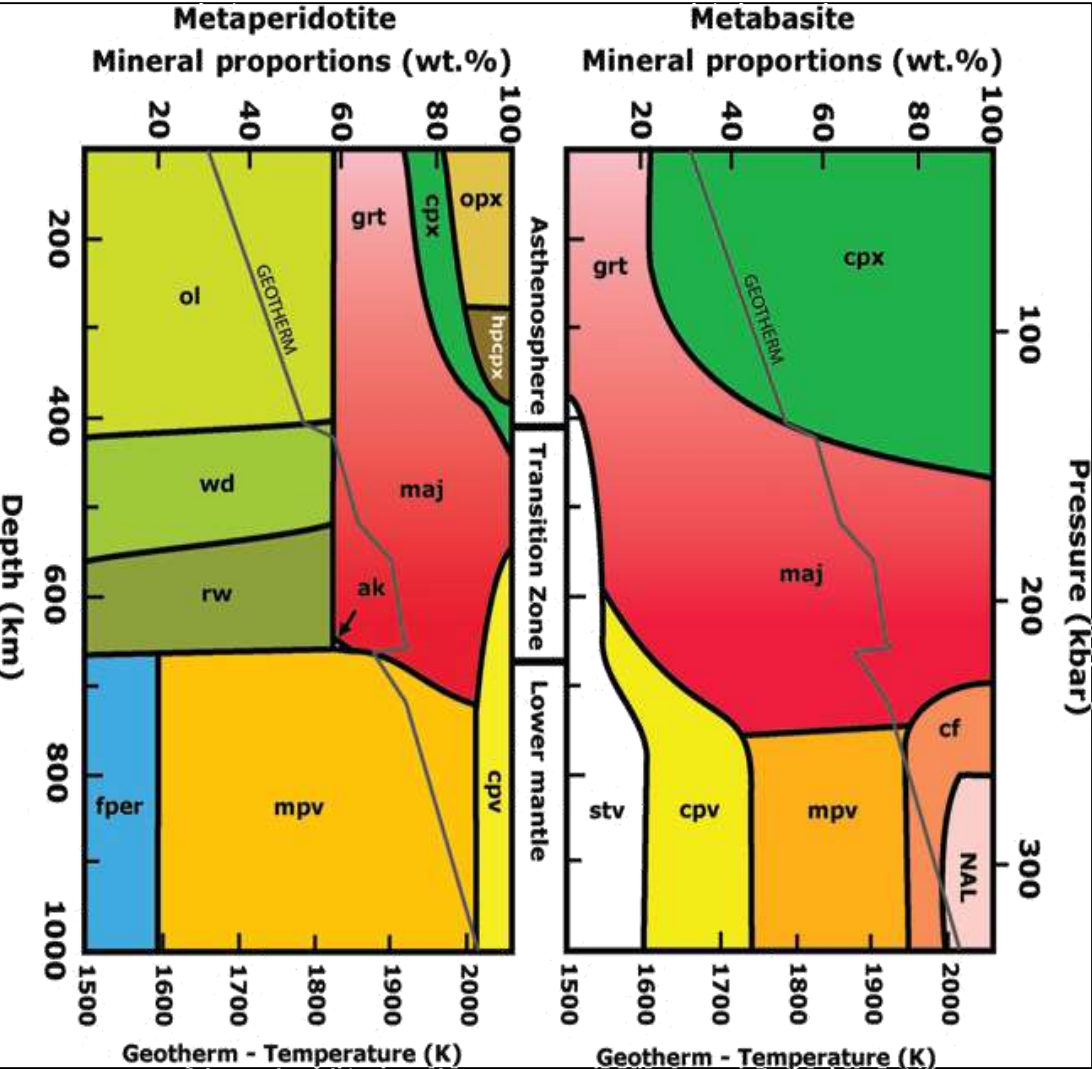


**Включения в алмазах**



**Harte et al., 1999**

- MgSi-Pv, fPer, CaSi-Pv
- Maj-Grt, SiO<sub>2</sub> (Stv)
- TAPP



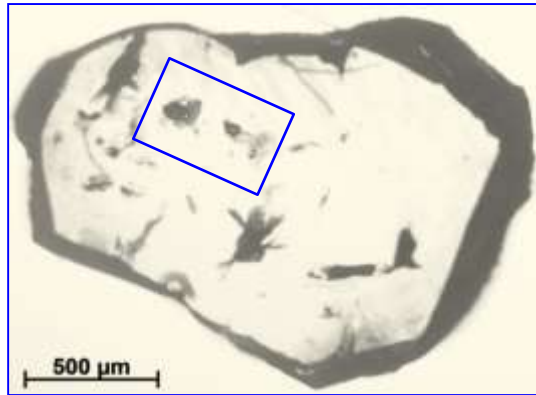
**Суперглубинные алмазы  
Superdeep diamonds**

# Суперглубинные алмазы



Россыпи бассейна реки Сао-Луис (провинция Джуина, Бразилия) являются уникальным месторождением, т.к. алмазы находящиеся в них имеют суперглубинное (сублитосферное) происхождение.

# Минеральные включения



## Минеральные включения зафиксированы в 59 алмазах

- Мейджоритовые гранаты (±клинопироксен)
- CaSi-перовскит (±CaTi-перовскит)
- Коэсит (±кианит)
- Ферропериклаз
- Оливин
- MgSi-перовскит
- ТАРР (тетрагональный гранат пиропового состава)
- Cr-пироп
- Алюмосиликатные фазы с переменным соотношением Al и Si
- Калишпат
- Гроссуляр
- Мервинит
- Нефелин+Шпинель
- Металлическое железо
- Fe-сульфиды
- Карбонаты ( $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ )

# Минеральные включения

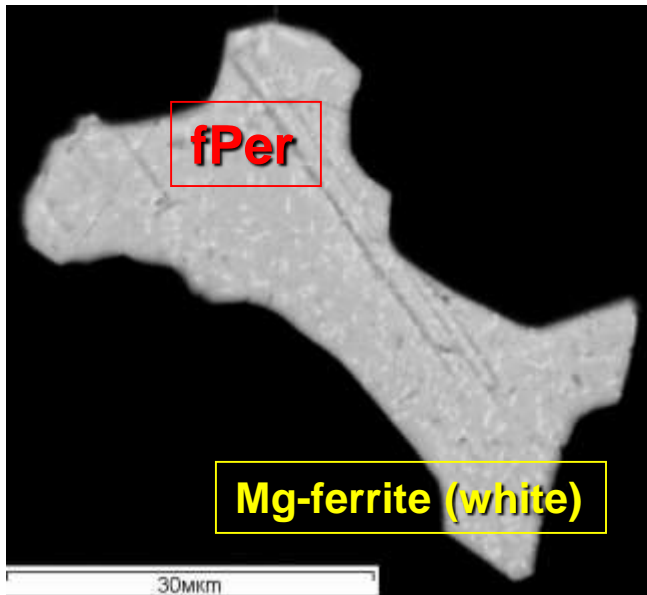
## Ферропериклаз (Mg,Fe)O

Ассоциации

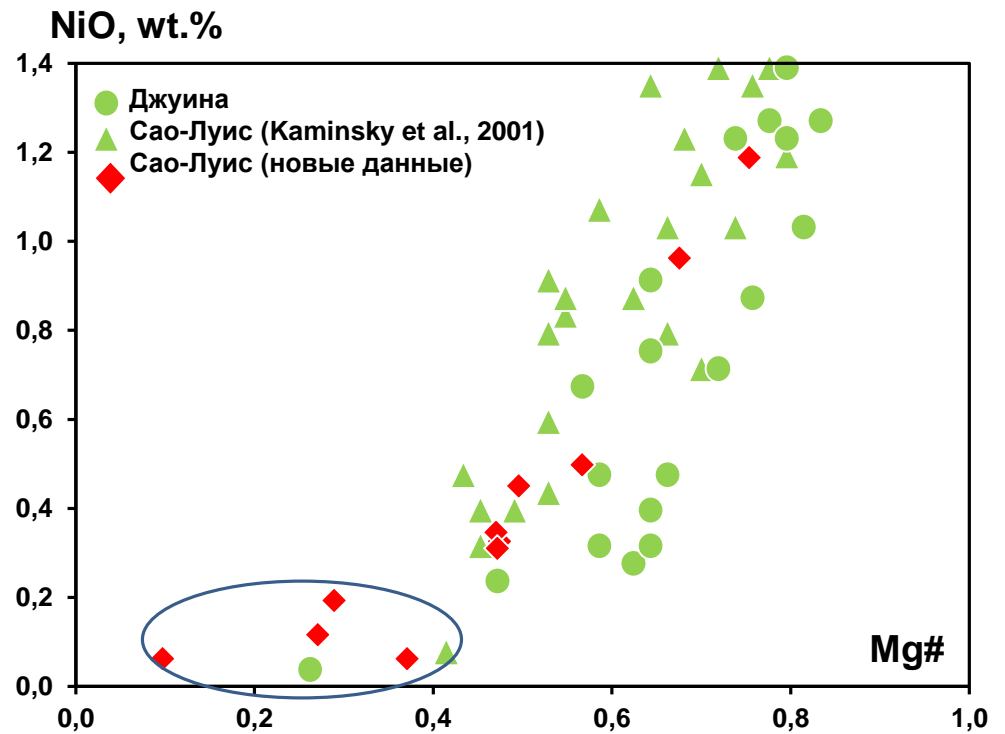
fPer+Ol

fPer+MgSi-Pv

**Mg# 0.1÷0.8**



Mg-ferrite ( $MgFe_2O_4$ )



# Минеральные включения

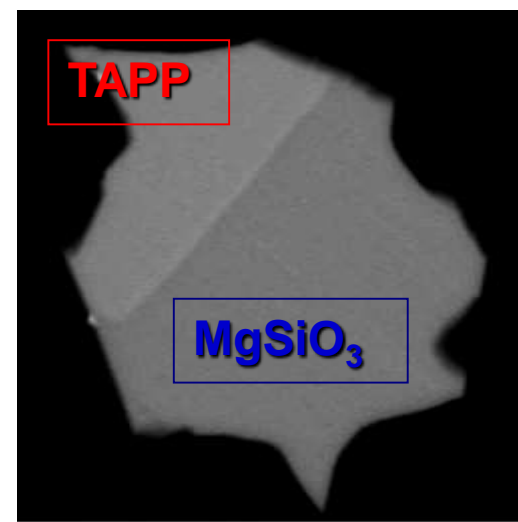
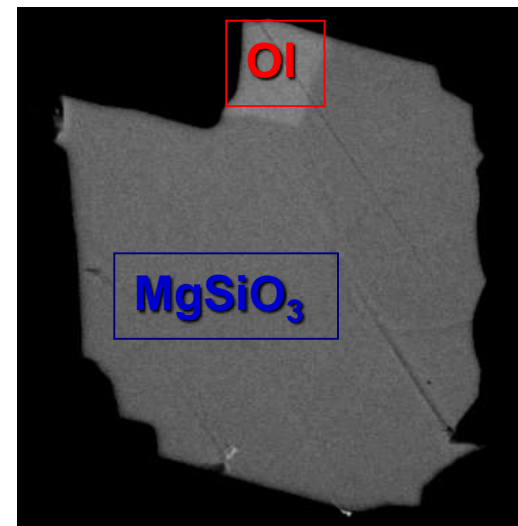
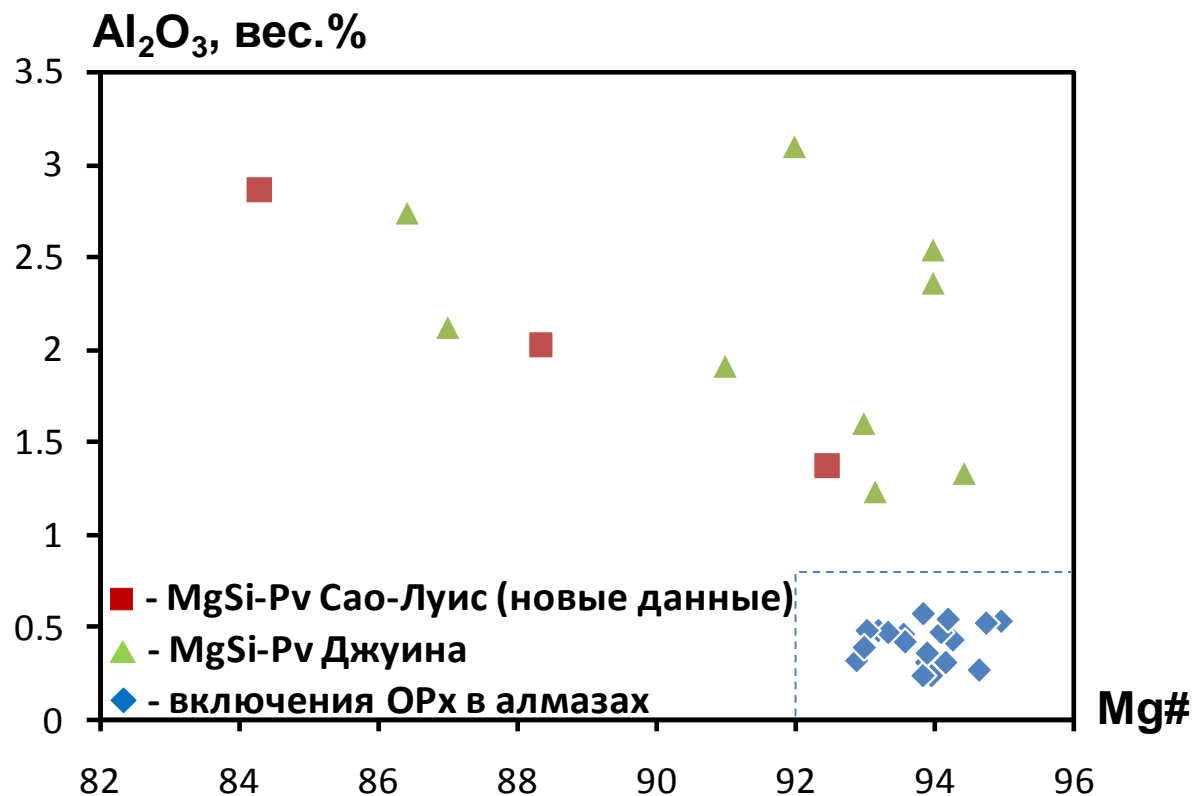
## *MgSi-перовскит $MgSiO_3$*

*Ассоциации*

**MgSi-Pv+fPer**

**MgSi-Pv+Ol+CaSi-Pv**

**MgSi-Pv+TAPP+CaSiTi-Pv**



*TAPP – тетрагональная  
альмандин-пироповая фаза*



# Минеральные включения

## 'Оливин' ( $Mg,Fe$ ) $_2SiO_4$

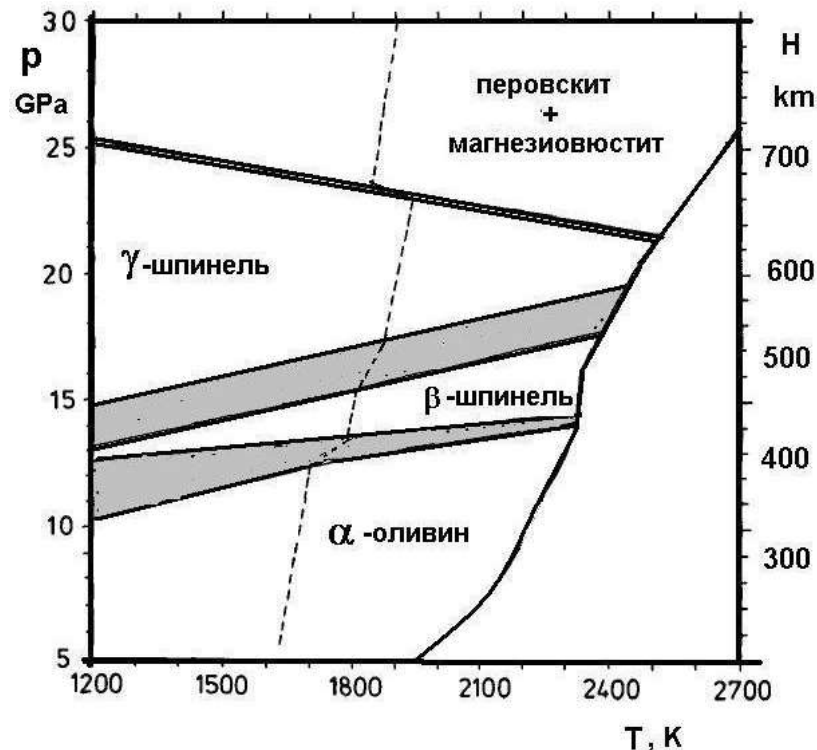
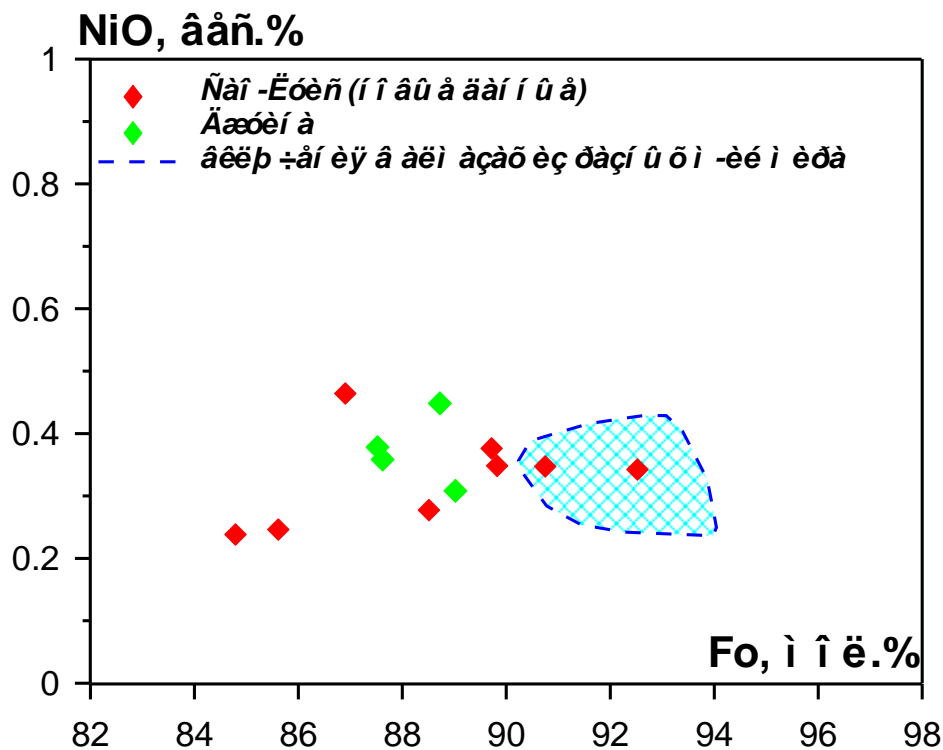
### Ассоциации

Ol+fPer

Ol+MgSi-Pv+CaSi-Pv

Ol+CaSi-Pv+Mrw

Ol+Prp



?

$\alpha$ -оливин – оливин ( $P < 12$  GPa)  
 $\beta$ -шпинель – вадслеит ( $P > 12$  GPa)  
 $\gamma$ -шпинель – рингвудит ( $P > 17$  GPa)

# Минеральные включения

Мейджоритовые гранаты  $(Ca, Mg, Fe)_3(Fe, Al, Si)_2(SiO_4)_3$

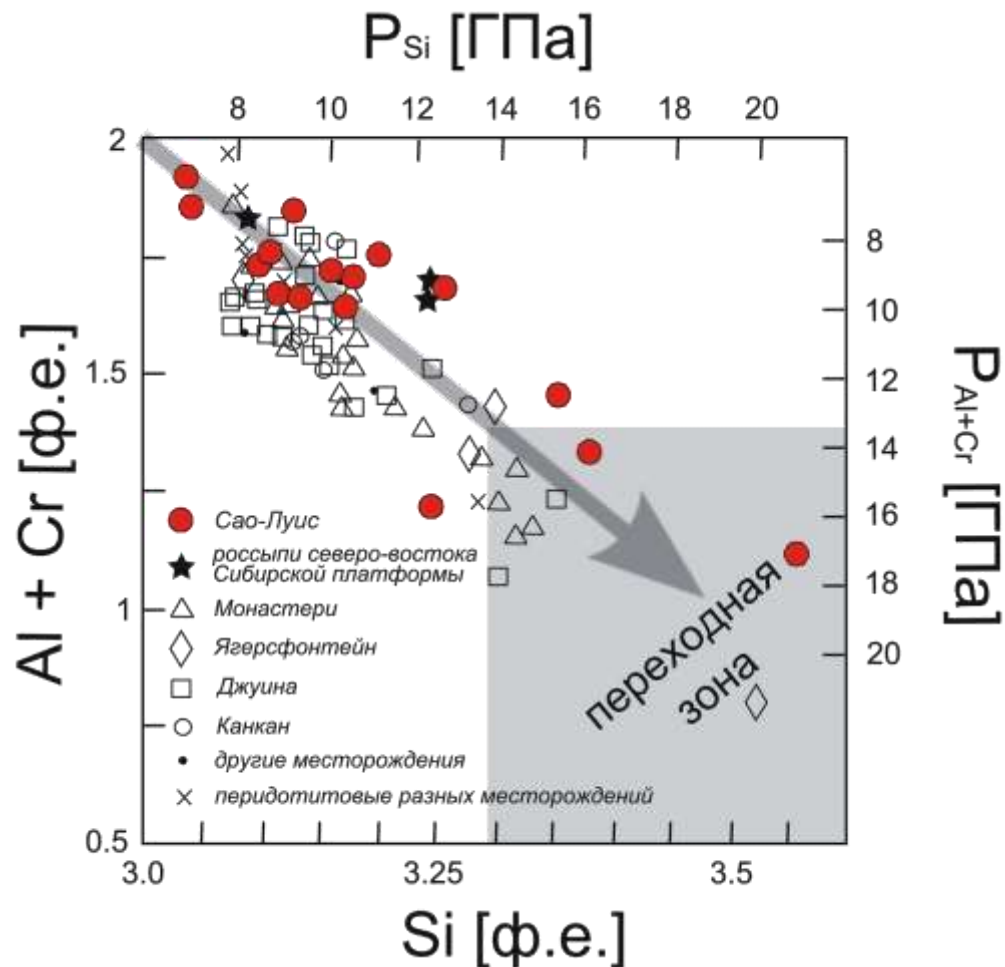
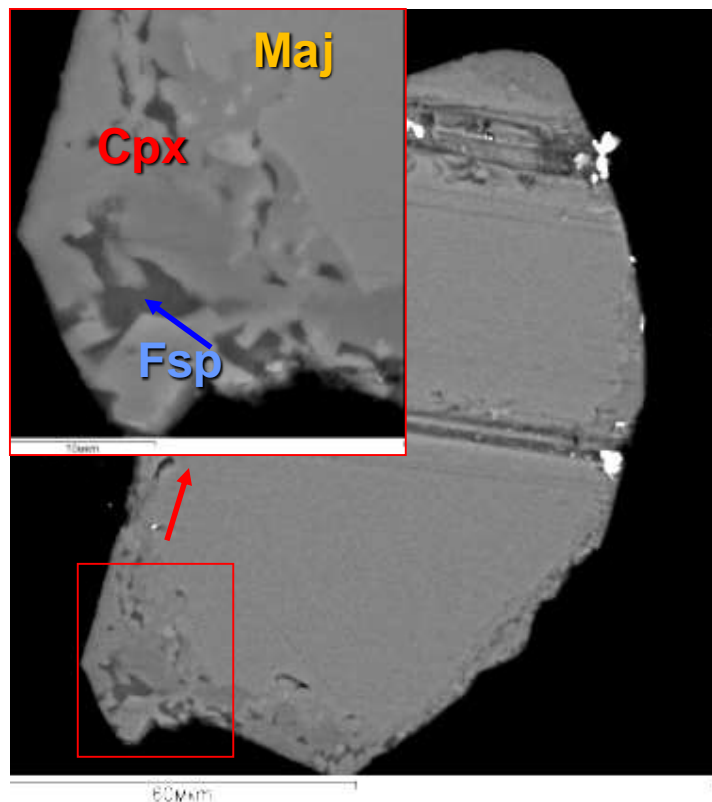
Ассоциации

Maj-Gt+CaTiSi-Pv+SiO<sub>2</sub>+Kyа

Maj-Gt+SiO<sub>2</sub>

Maj-Gt+CPx

Maj-Gt+Neph

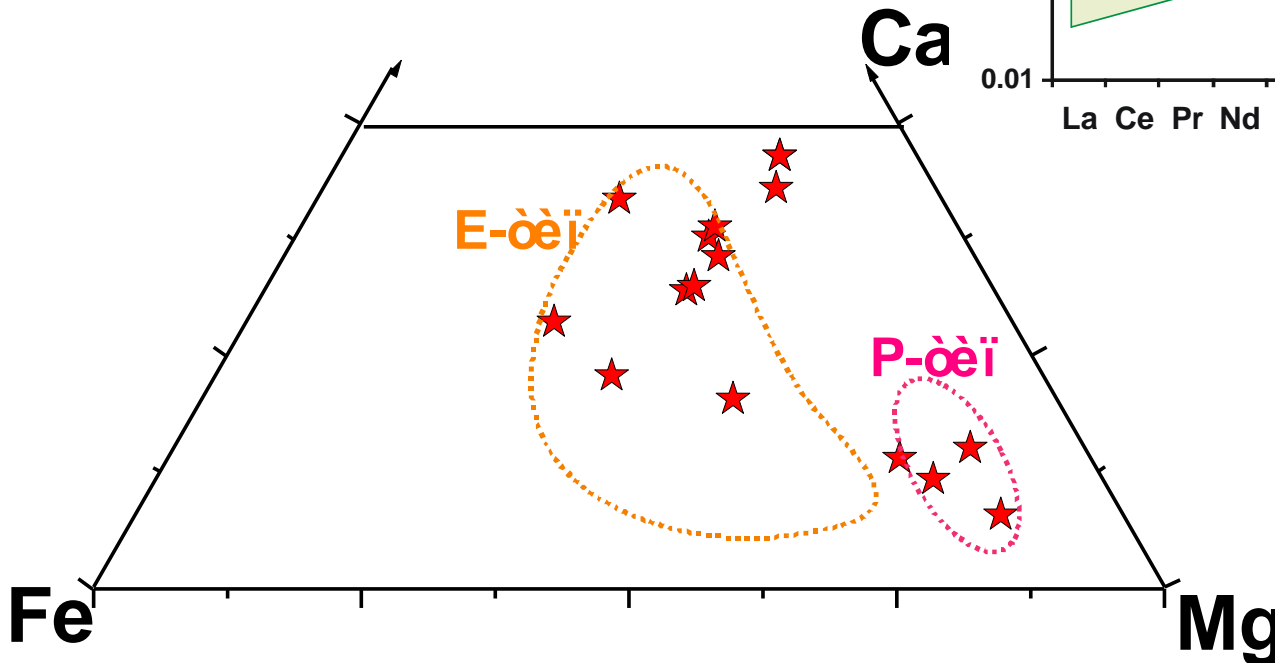
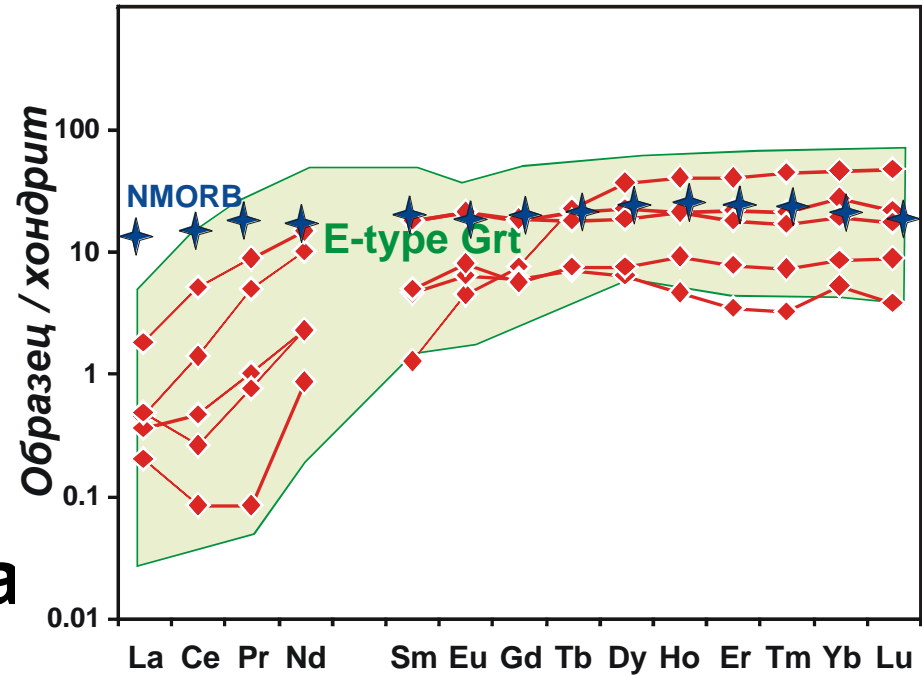


Образование таких гранатов происходило на глубине нижних горизонтов верхней мантии и переходной зоне.

# Минеральные включения

## Мейджоритовые гранаты $(Ca, Mg, Fe)_3(Fe, Al, Si)_2(SiO_4)_3$

- Большинство гранатов относится к эклогитовому парагенезису.
- Мейджоритовые гранаты имеют широкий спектр составов.

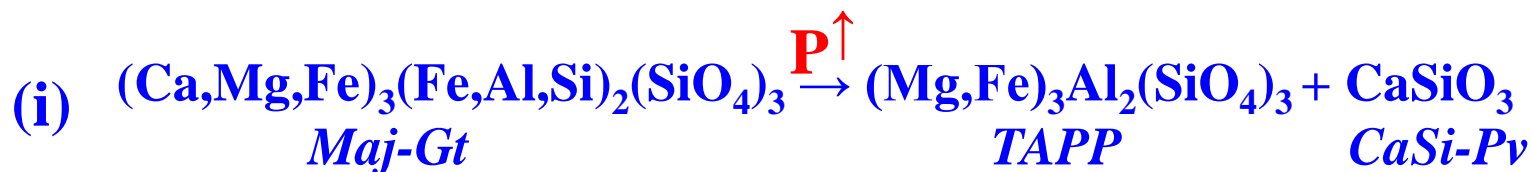
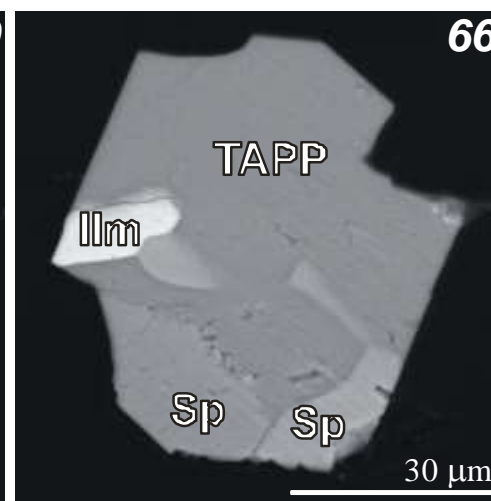
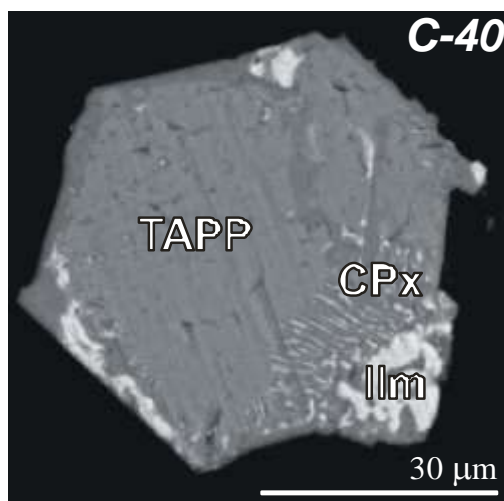
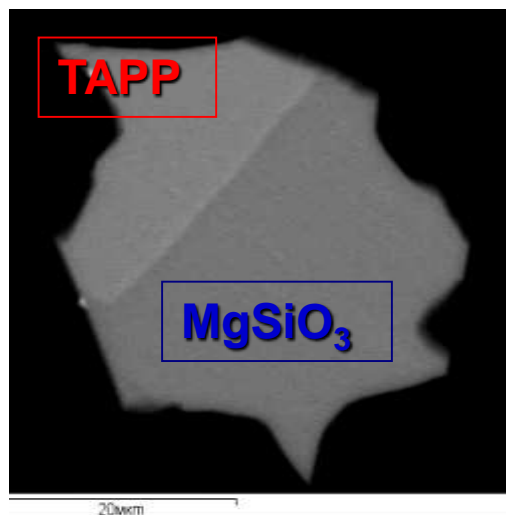


# Минеральные включения

*TAPP – тетрагональная альмандин-пироповая фаза*  
 $(Mg,Fe)_3Al_2(SiO_4)_3$

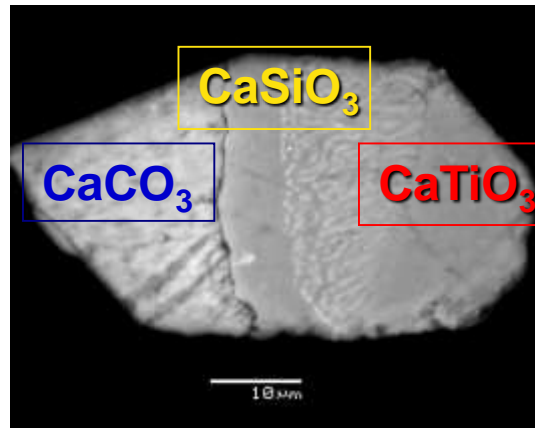
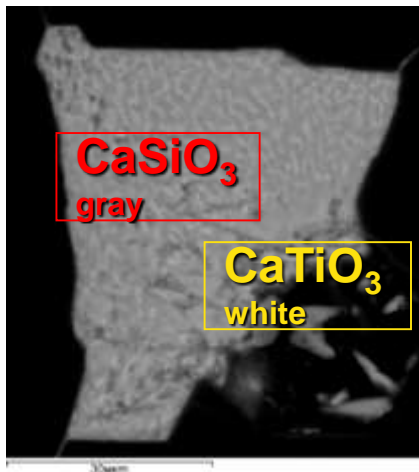
*Ассоциации*

**TAPP+MgSi-Pv+CaSiTi-Pv**



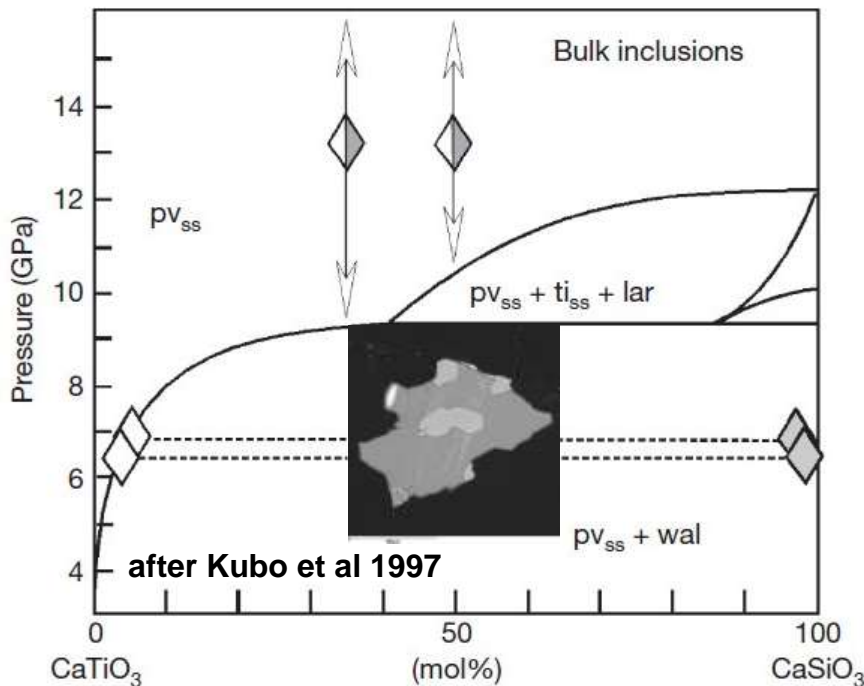
# Минеральные включения

## *CaSi-перовскит* ( $\pm$ *CaTi-перовскит*)



### Ассоциации

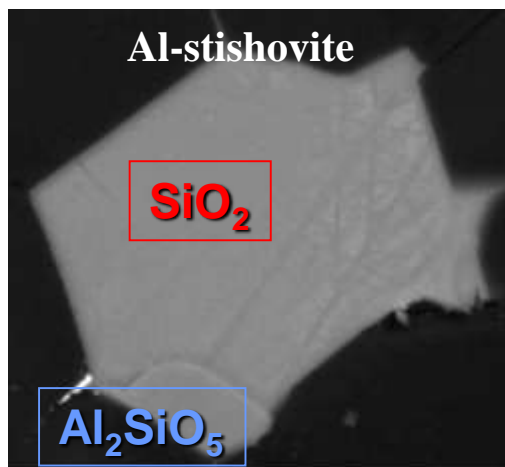
- CaSi-Pv+Mrw+Ol
- CaSi-Pv+MgSi-Pv+Ol
- CaSiTi-Pv+TAPP+MgSi-Pv
  
- CaSi-Pv+Maj-Gt
- CaTiSi-Pv+Maj-Gt+SiO<sub>2</sub>+FeS
- CaTiSi-Pv+Maj-Gt+SiO<sub>2</sub>+Kya
- CaSi-Pv+SiO<sub>2</sub>+AlSi-phase
- CaSi-Pv+AlSi-phase
  
- CaSi-Pv+CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



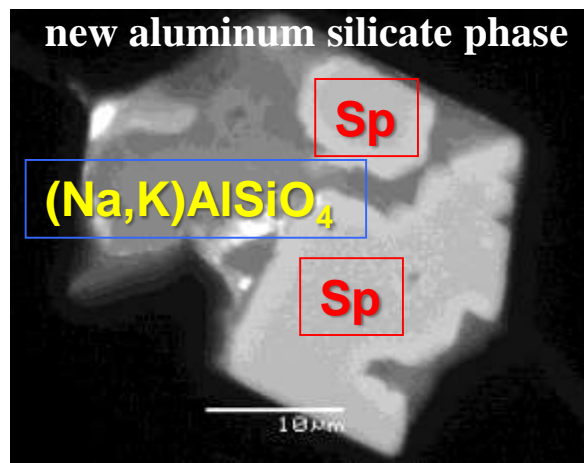
**Estimated unmixing pressure ~ 7 GPa**

# Минеральные включения

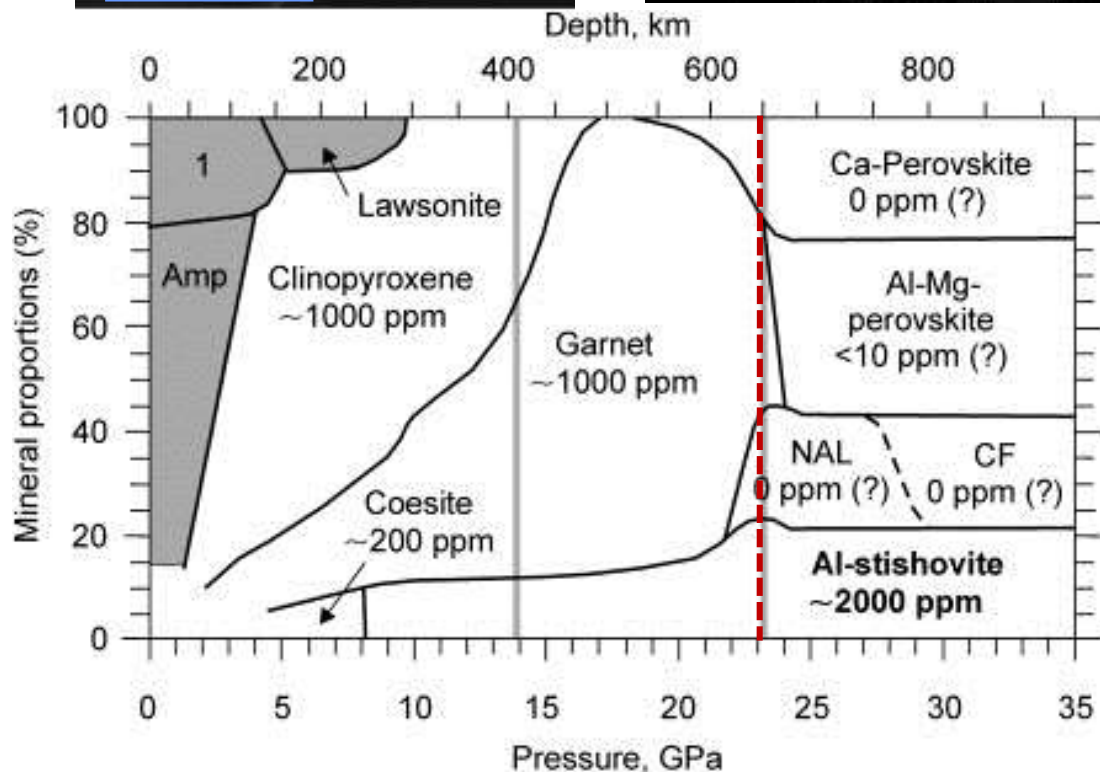
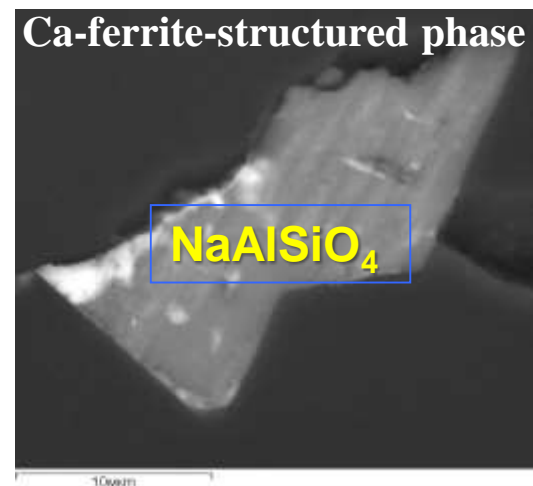
## $SiO_2$ -phase



## NAL



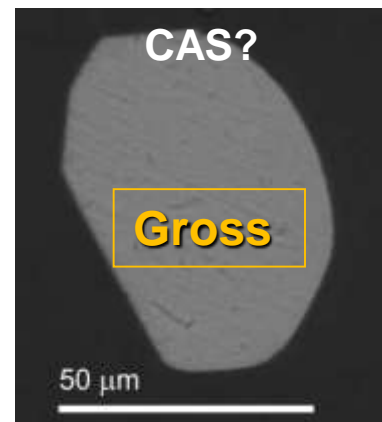
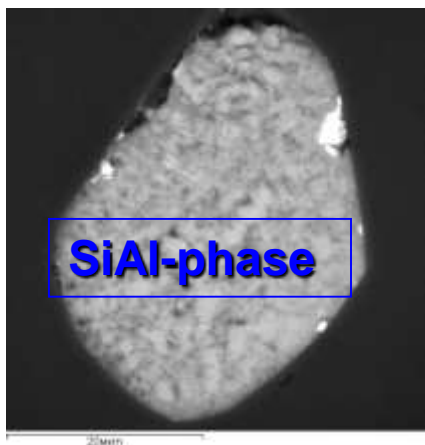
## CF



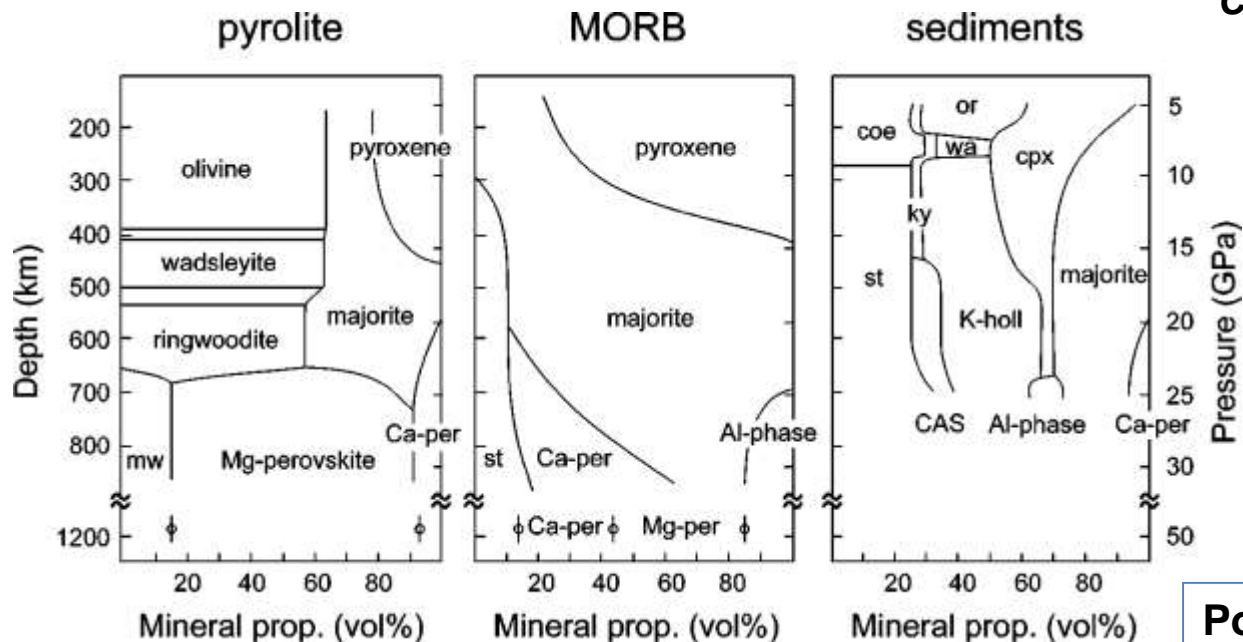
❖ **Al-стишовит** является потенциальным «контейнером» воды в нижней мантии в породах эклогитового состава [Litasov et al., 2007]

❖ Фазы CF и NAL могут образоваться в породах состава океанических базальтов только в условиях нижней мантии [Walter et al., 2010]

# Минеральные включения



CAS – CaAlSi-фаза

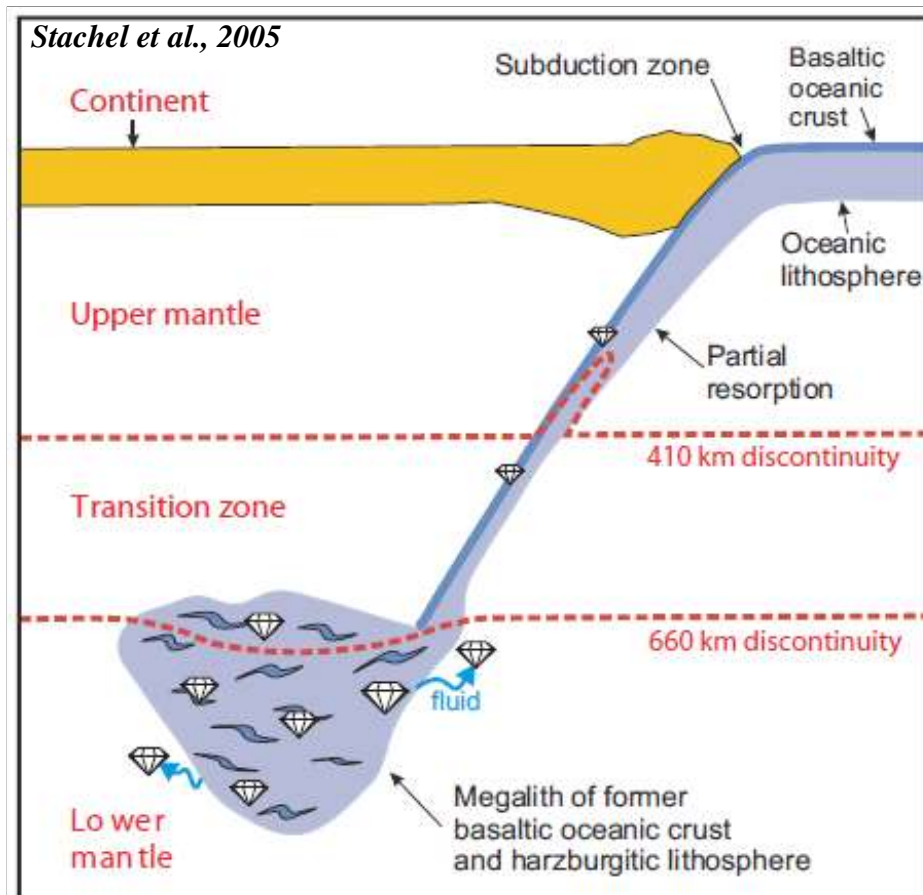


Poli, Schmidt, 2002

Ассоциация включений CaAlSi- и SiAl-фаз, К-голландита, Маг-граната и SiO<sub>2</sub> соответствует экспериментально обоснованной ассоциации для глубоко субдуцированных метаосадков.

# Суперглубинные алмазы

В настоящее время существует ряд показателей, что большая часть суперглубинных алмазов образовалась не в примитивной мантии, а в погружающейся океанической плите, которая аккумулируется в виде *мегалита* в верхнем горизонте нижней мантии.

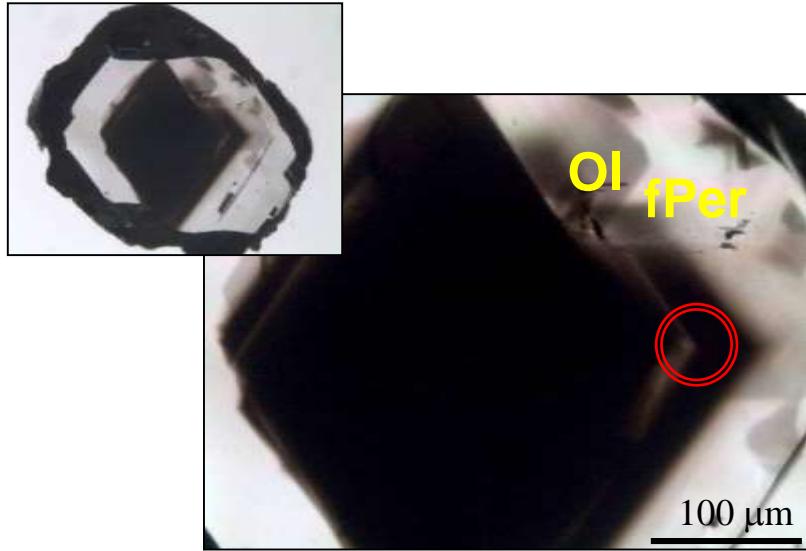


## Состав алмазообразующих сред (?)

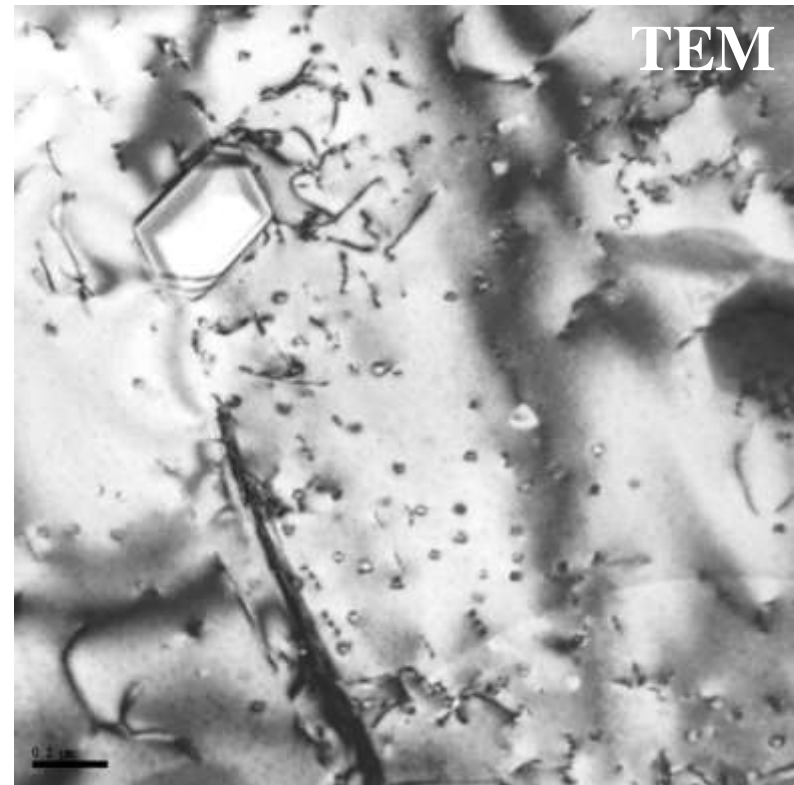
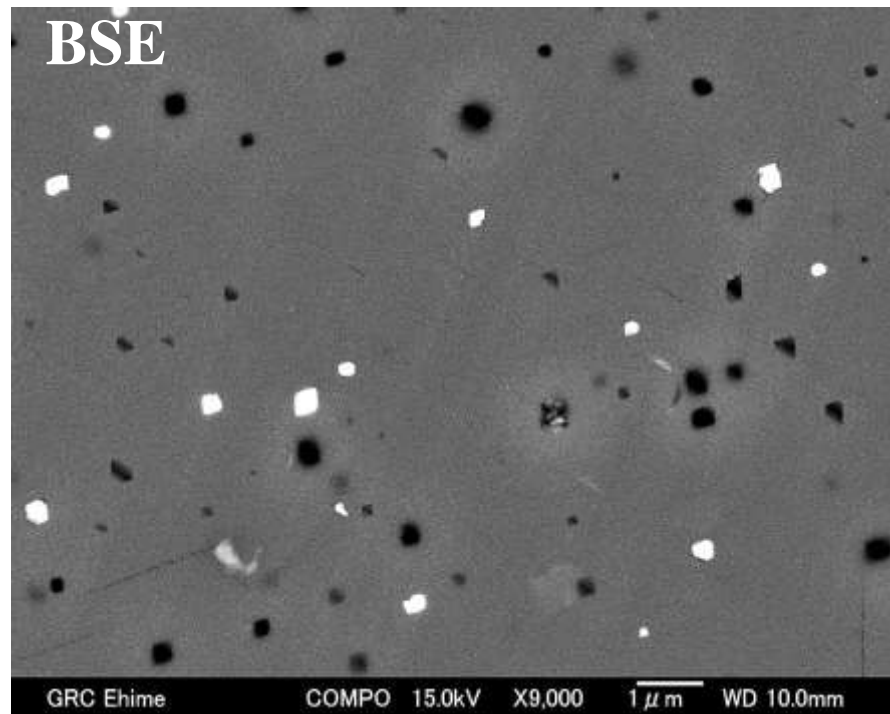
- Карбонатные расплавы  
(*Walter et al., 2008; Bulanova et al., 2010*)
- Восстановленный С-О-Н флюид  
(*Davies et al., 1999; Kaminsky et al., 2001*)
- Разный  
(*Harte et al., 1999; Stachel et al., 2002*)



# Микровключения (флюид/расплав)



ИК спектроскопия показывает, что вода и карбонаты не являются основными компонентами таких микровключений.

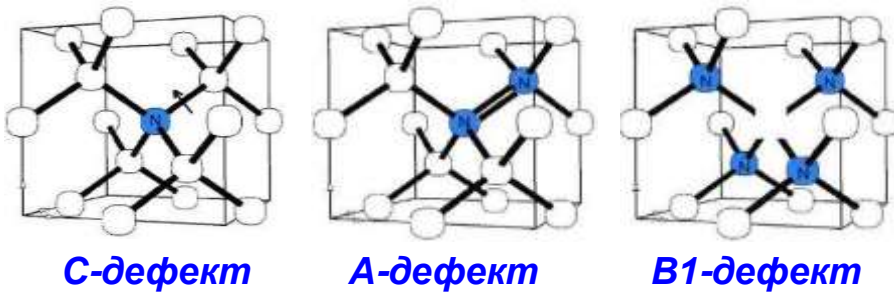


$\text{H}_2$  или  $\text{C}_n\text{H}_m$ ?

# Агрегация азотных дефектов

Важной особенностью изученных алмазов является крайне высокая степень агрегации азотных дефектов (65-100 %B1).

Степень агрегации (T-t)

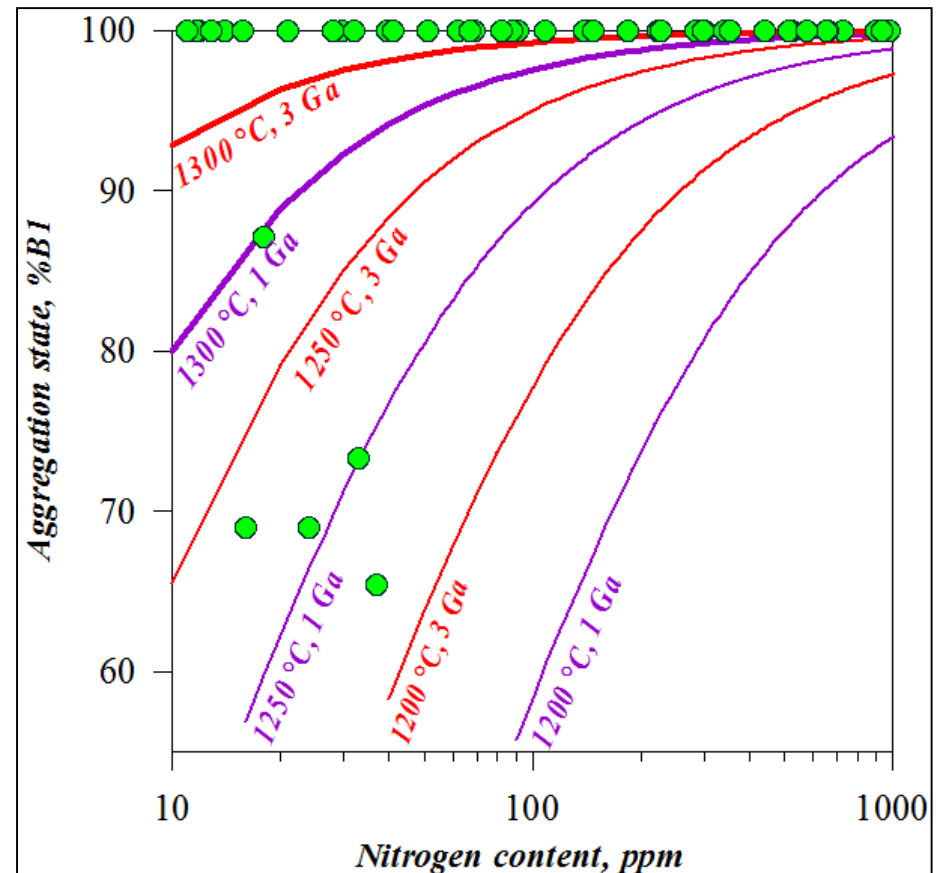


100%B1 (N>100 ppm)

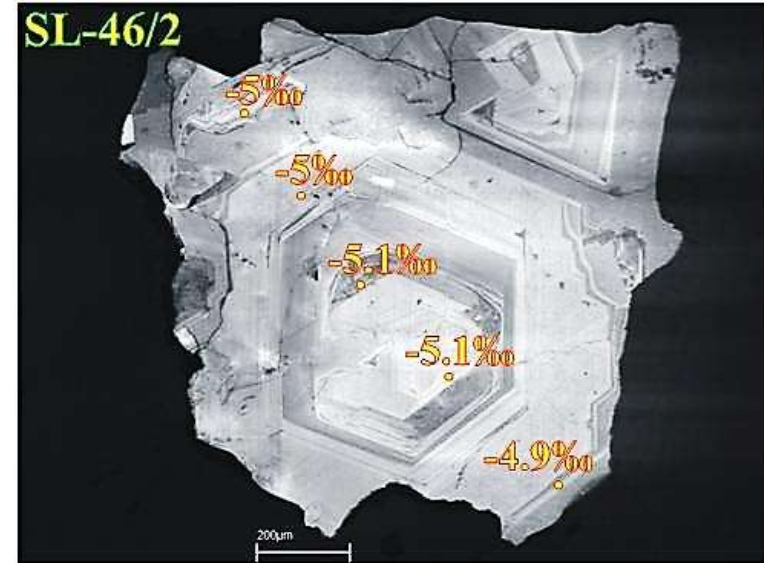
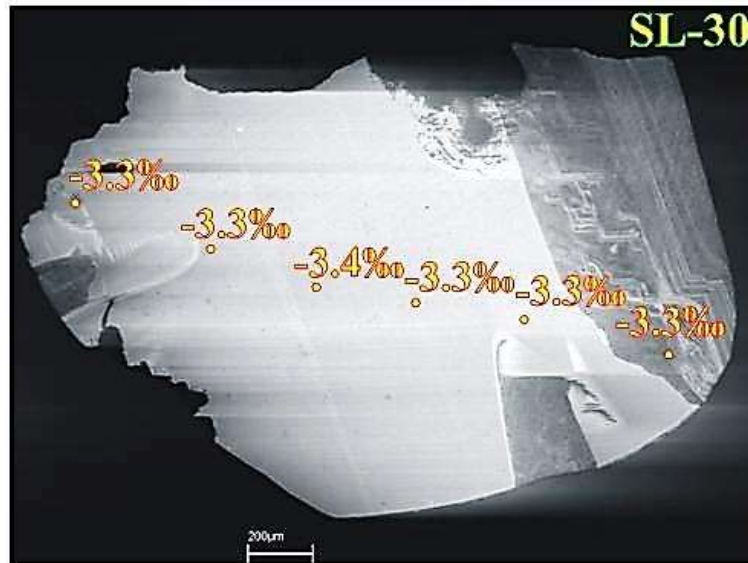
T=1300°C – время «отжига» >3 Ga (?)

T=1500°C – время «отжига» <0.1 Ma

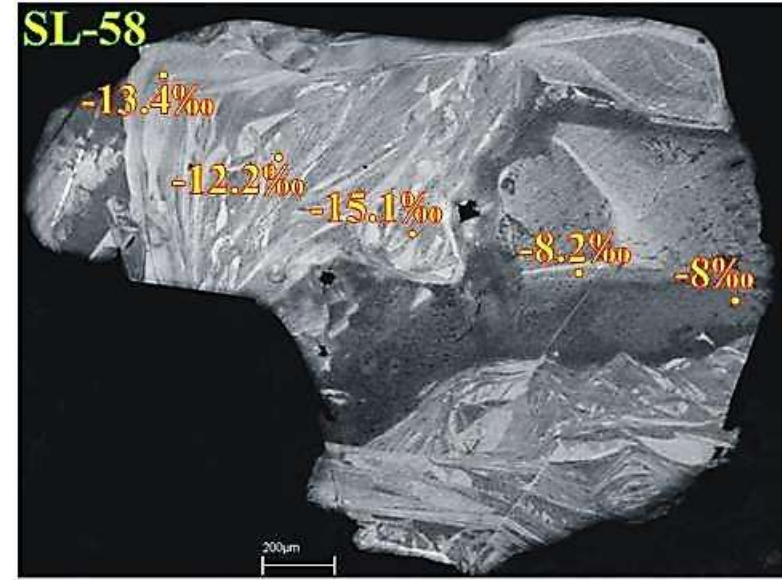
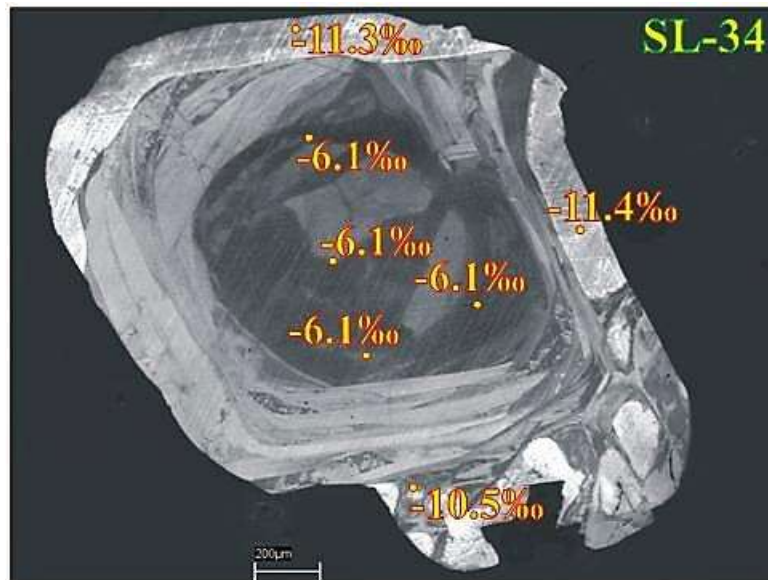
Предельно высокая степень агрегации азота в алмазах из Сао-Луис свидетельствует об их сверхглубинном (сублитосферном) образовании при высоких температурах, а не об их длительном пребывании в мантии.



# Изотопный состав углерода

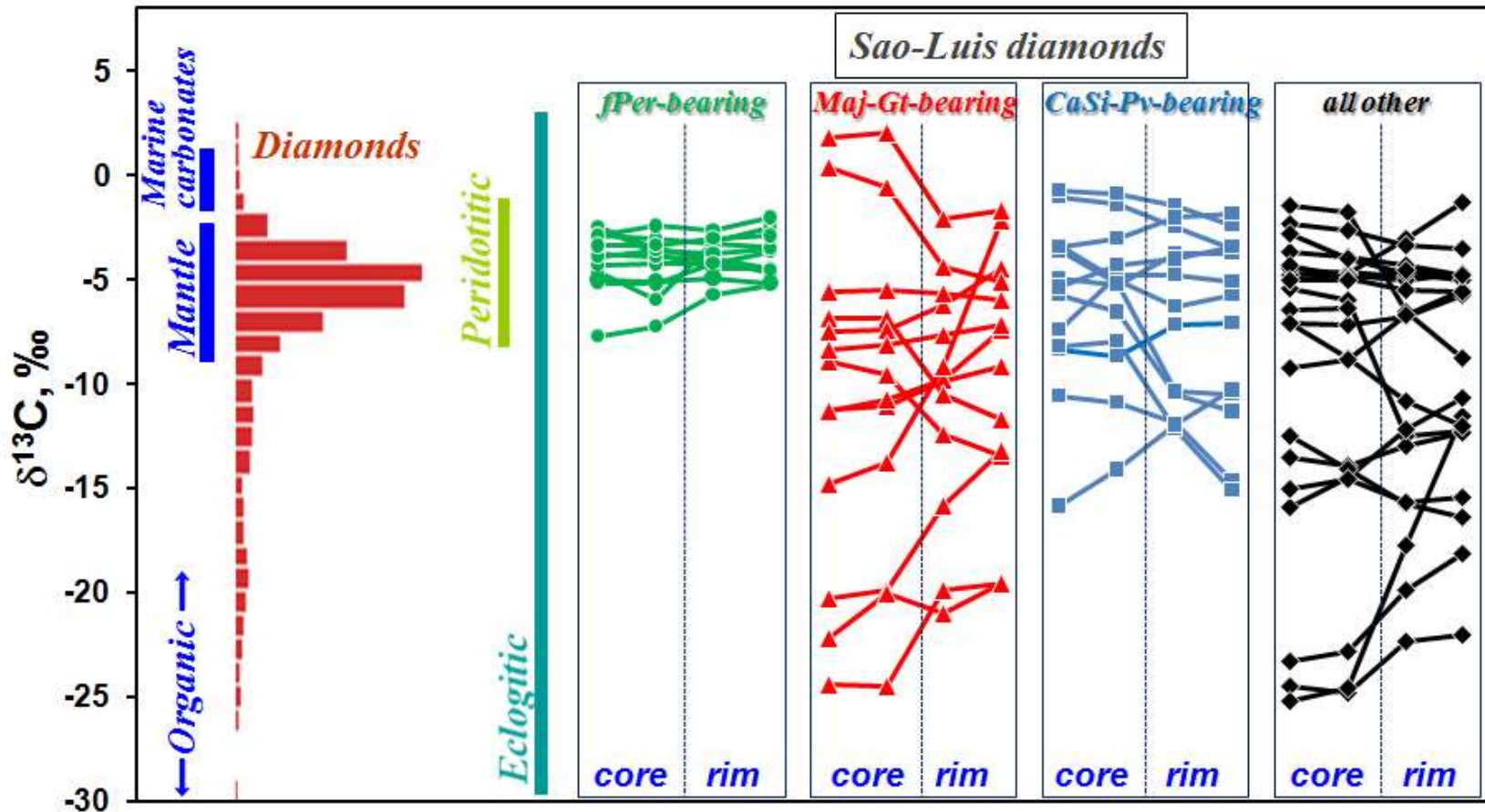


**Кристаллы без существенных вариаций  $\delta^{13}\text{C}$**



**Кристаллы со значительными вариациями  $\delta^{13}\text{C}$**

# Изотопный состав углерода



Для всех исследованных алмазов установлен широкий диапазон вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  от 2 до -25 ‰

- Алмазы с включениями fPer ( $\delta^{13}\text{C}$  -2 ÷ -6 ‰)
- Алмазы с включениями Maj гранатов ( $\delta^{13}\text{C}$  2 ÷ -25 ‰)
- Алмазы с включениями CaSi-pv ( $\delta^{13}\text{C}$  -1 ÷ -16 ‰)

# Заключение

❖ Ассоциация минеральных включений свидетельствует о том что образование суперглубинных алмазов из месторождения Сао-Луис происходило в разных по составу субстратах сублитосферной мантии.

❖ Источником алмазообразующих сред суперглубинных (сублитосферных) алмазов могут быть (i) *карбонатно-силикатные расплавы*, образовавшиеся за счет частичного плавления глубоко субдуцированных пород метасоматизированной океанической литосферы, и (ii) *восстановленные C-H флюиды* нижней мантии.

❖ Суперглубинные (сублитосферные) алмазы из месторождения Сао-Луис имеют сложную историю роста, отражающую их образование в несколько этапов.

❖ Образование суперглубинных (сублитосферных) алмазов из месторождения Сао-Луис происходило на протяжении *длительного времени* на *разных уровнях* Переходной Зоны и Нижней Мантии Земли.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

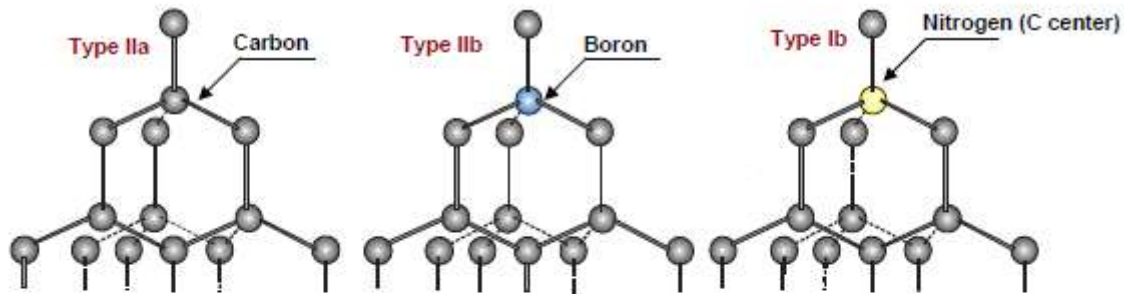
*Исследование методами ЭПР и люминесценции  
примесных центров в кристаллах алмаза с  
низким содержанием азота*

Научный семинар "Экспериментальная минералогия, рост и  
свойства кристаллов"

Рахманова М.И., Надолинный В.А., Юрьева О.П.,  
Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А.

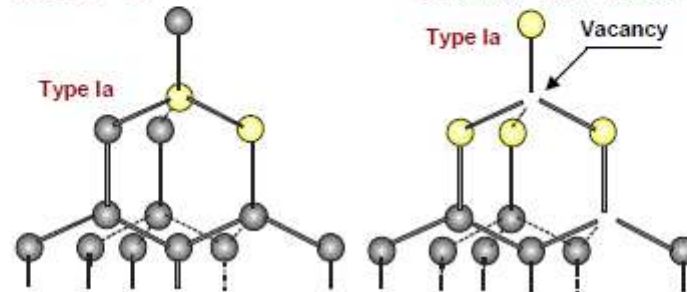
Новосибирск, 2013

# Классификация алмазов



A center = 2N

B1 center = 4N + vacancy



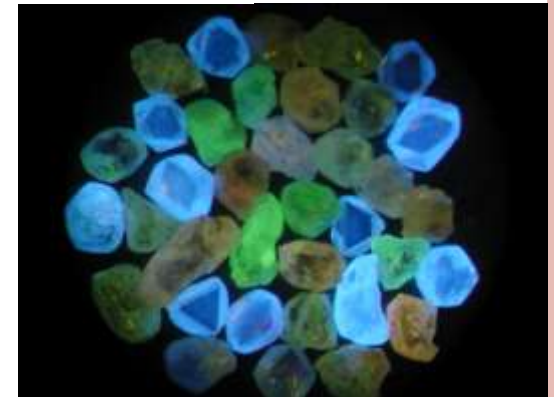
**Наличие в природе:**

**Тип I - 98-99%**

Содержание азота до 0,25%

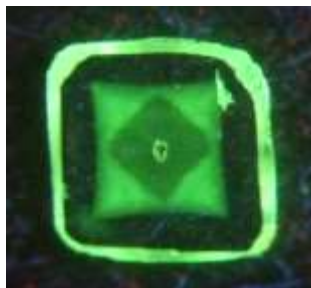
**Тип II - 1-2 %**

Содержание азота не более 0,001%

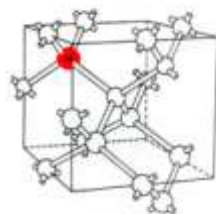


# Примесные центры в алмазе

Из нескольких десятков элементов (Si, Al, Ca, Mg, He, Li и мн. др.) надежно установлено вхождение в решетку алмаза ближайших соседей углерода по периодической системе – В, N и Н.

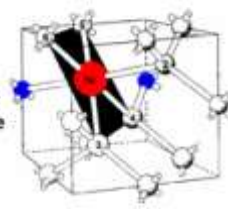


S2 + S3 центры

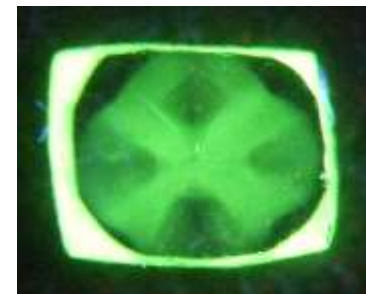


Ni<sub>sub</sub>

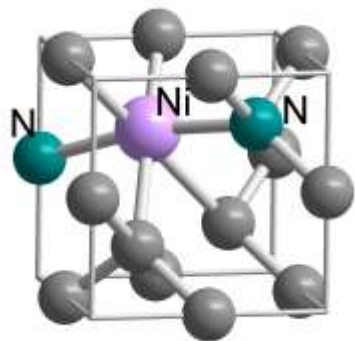
2N  
Temperature



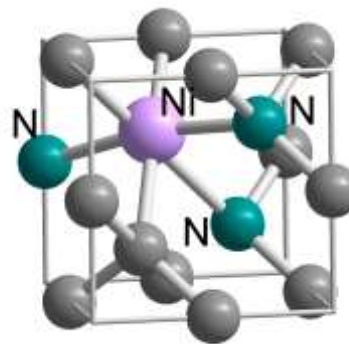
S3(NE1)



S2 центр



Структура центра S3/NE1



Структура центра S2/NE2





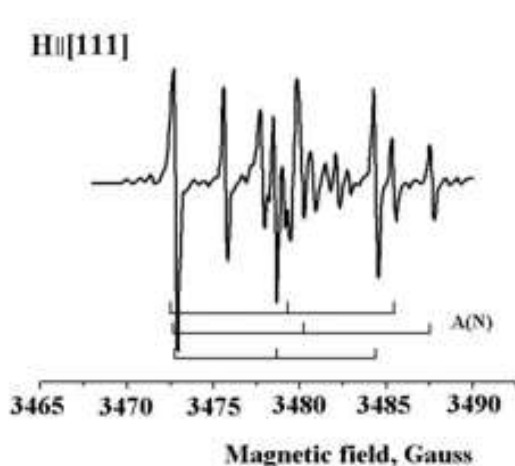
# Цель работы

Исследование методами ЭПР, люминесценции и ИК-спектроскопии структуры и электронного состояния примесных дефектов в природных и синтетических кристаллах алмаза с низким содержанием азота

## Объекты и методы исследования

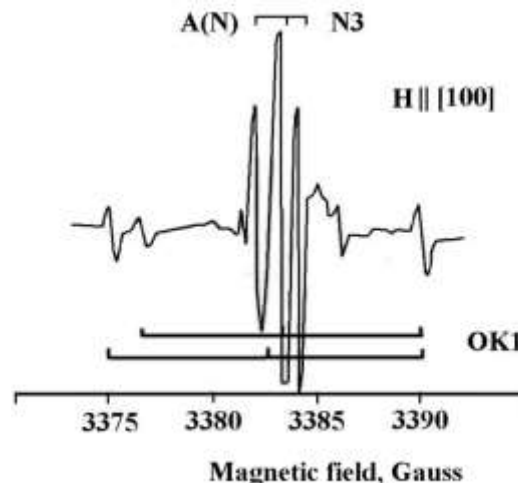
<i>Объекты</i>	<i>Методы</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>- кристаллы, извлеченные из ксенолита эклогита (кимберлитовая трубка «Удачная» (Якутия) (ИГМ СО РАН)</li><li>- россыпи Урала, трубки «Мир» (Якутия), «Айхал» (Якутия) и россыпи Сибири (коллекция ИНХ СО РАН)</li><li>- образцы, синтезированные при различных условиях роста (ИГМ СО РАН)</li></ul> <p>Всего изучено более 400 образцов</p>	<p>ИК-спектроскопия: Brucker FTIR спектрометр, диапазон 600-7000 см<sup>-1</sup>, разрешение до 2 см<sup>-1</sup> ,</p> <p>ЭПР спектрометрия: E-109 Varian</p> <p>Фотолюминесценция: Спектрометр ДФС24, диапазон 400-840 нм лвзб. = 313, 365 нм, лампы ДРТ-230, ДРШ-250, ФЭУ-79.</p> <p>Рентгеноспектральный микроанализ: Электронный зонд JEOL JXA-8100</p> <p>Высокотемпературный отжиг: Аппарат БАРС, P=70 ГПа, T=1700-2100° C</p>

# Парамагнитные центры ОК1 и N3 в кристаллах алмаза с низким содержанием азота



Магнитное поле, Гс

ЭПР центр ОК1  
(аналог в ФЛ центр S1)



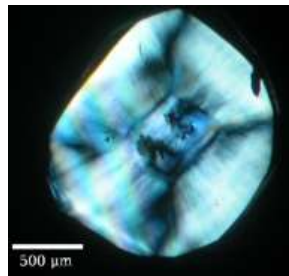
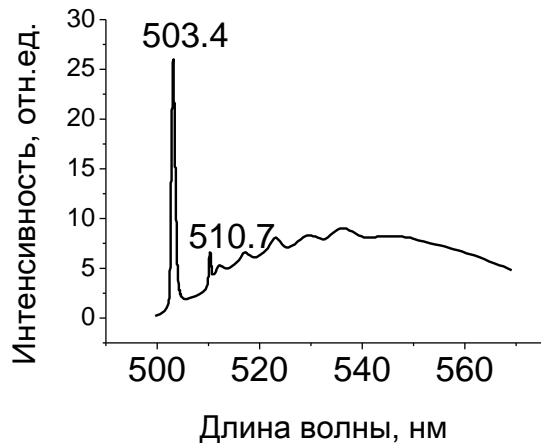
Магнитное поле, Гс

ЭПР центр N3  
(аналог в ФЛ центр 440.3 нм)

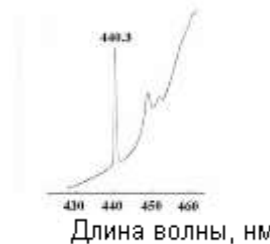


Newton M.E., Baker J.M.  $^{14}\text{N}$  Endor of the OK1 centre in natural type Ib diamond // J. Phys. Condens. Matter. – 1989. – V.1 – P. 10549–10561.  
Щербакова М.Я., Соболев Е.В., Надолинный В.А. ЭПР низкосимметричных примесных центров в алмазе // Докл. АН СССР. – 1972. – Т.204, №4. – С. 851–854

# Фотолюминесценция



Картина двулучепреломления пластины кубоида



Спектр люминесценции центра 440.3 нм (N3)

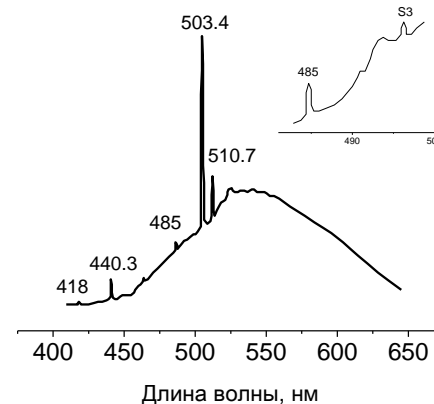


Спектр люминесценции центра 485 нм (NU1)

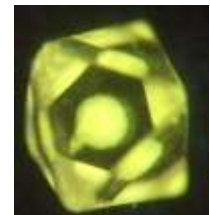
Типичный для кубоида спектр желтой люминесценции S1 (OK1), 80 К



Картина ФЛ пластины кубоида



Типичный для октаэдра спектр желтой люминесценции



ФЛ октаэдра

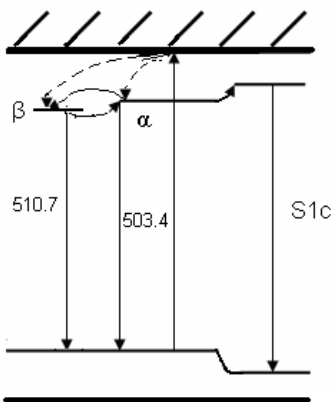
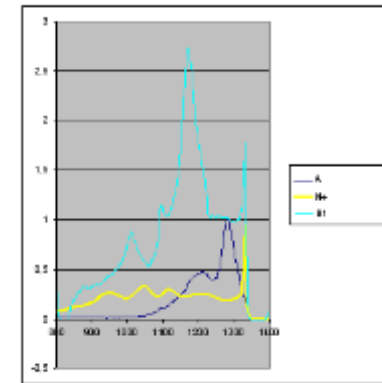
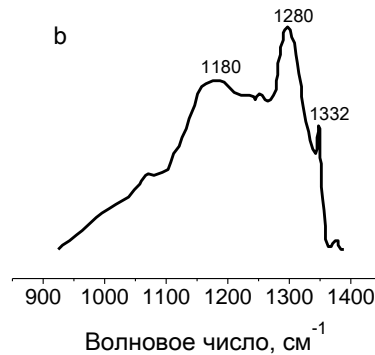
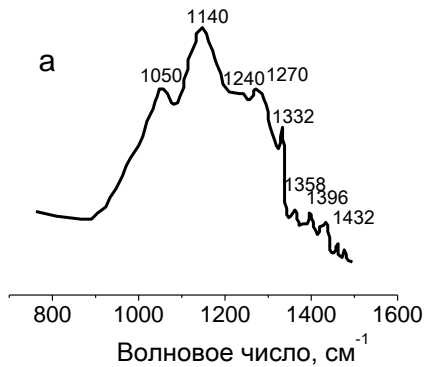


Схема энергетических уровней системы S1

Система	$\lambda, \text{нм}$	$\tau, \text{с}$	Условия возбуждения
S1	503.4	$1.7 \cdot 10^{-4}$	368( max)
	510.7	$1.7 \cdot 10^{-2}$	
S1c	460	$8 \cdot 10^{-3}$	368( max)
440.3	440.3	$2.3 \cdot 10^{-3}$	335( max)

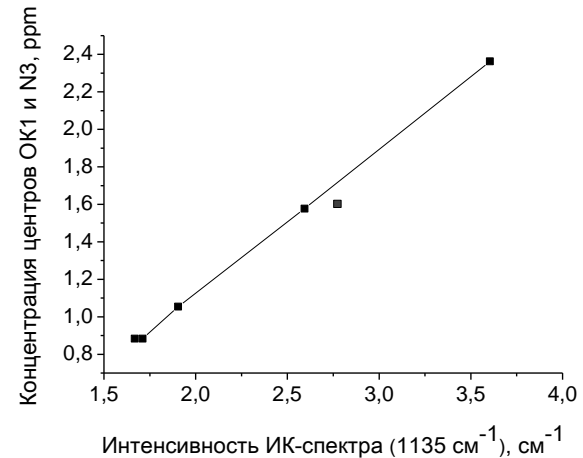
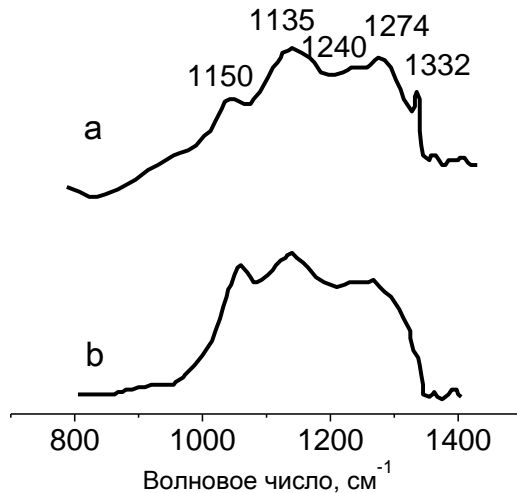
Основные характеристики центров ФЛ

# ИК-поглощение



Экспериментальный ИК спектр: **a** - алмаза только с центрами S1/OK1 и 440 /N3;  
**b** - алмаза с центрами S1/OK1 и 440 /N3 и содержанием азота ~ 10 ppm

Основные формы азота в алмазе

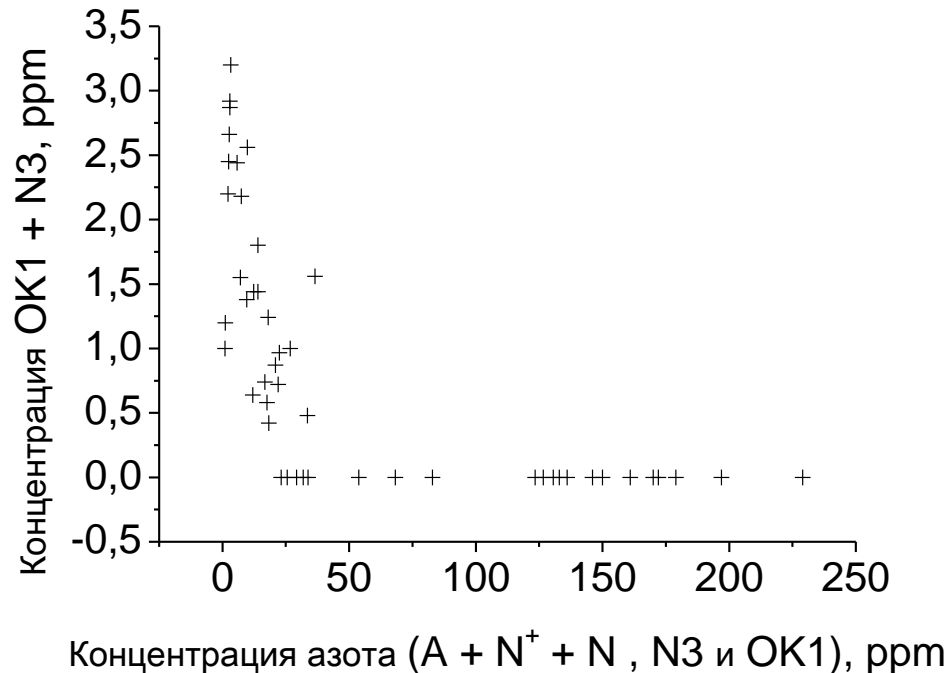


Зависимость интенсивности ИК центров OK1/S1 + N3/440 от их содержания, полученного из ЭПР данных

Экспериментальный ИК спектр: **a** - кристалла с центрами S1/OK1 и 440 /N3, **b** - с содержанием азота ~ 10 ppm, полученный после вычитания A, B, N+ азотных центров

# Зависимость концентрации центров ОК1/S1 + N3/440.3 нм от общего содержания азота

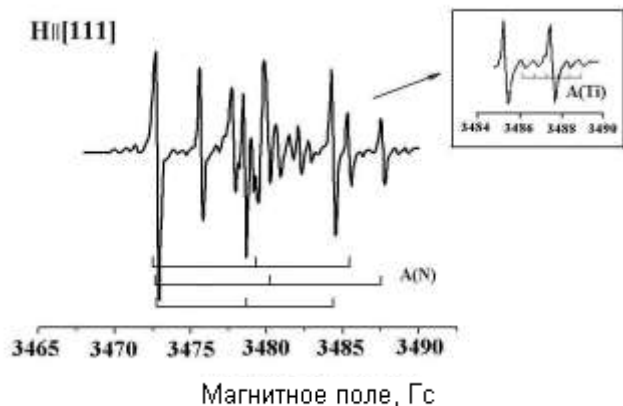
Из представленной кривой следует, что максимальная интенсивность ИК- и ЭПР спектров от центров ОК1/S1 и N3/440 наблюдается при содержании концентрации азота до 10 ppm. Дальнейшее увеличение концентрации азота до 50 ppm и больше приводит к снижению содержания центров вплоть до их полного исчезновения.



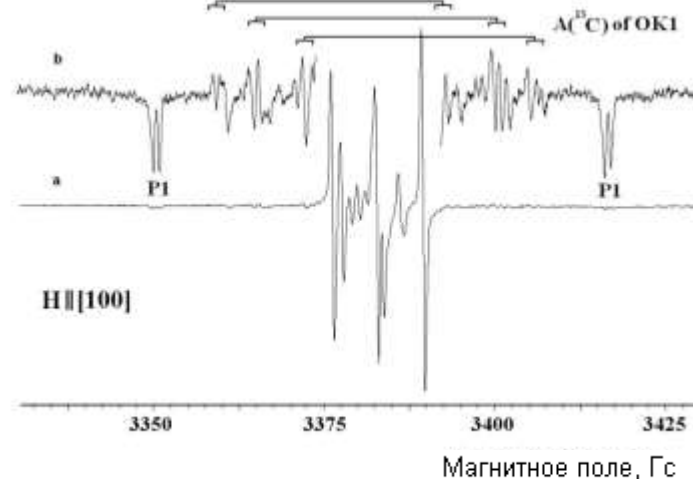
$$N_A[\text{ppm}] = 16.3 \mu_{1282}[\text{cm}^{-1}] \quad N_{N^+}[\text{ppm}] = 5.5 \mu_{1282}[\text{cm}^{-1}]$$

# Данные ЭПР о структуре центра ОК1

СТС от атомов титана и азота



СТС от  $^{13}\text{C}$



$$\hat{H} = \beta(g_z H_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y) + A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y$$

Анализ спектров ЭПР центра ОК1 показал, что центр имеет электронный спин  $S=1/2$ , СТС от одного атома азота и симметрию центра Cs. Также обнаружена СТС от двух эквивалентных атомов  $^{13}\text{C}$ . Кроме того была обнаружена СТС от двух магнитных изотопов титана  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$  с ядерными моментами  $J=5/2$  и  $J=7/2$  (ест.сод. 7.44% и 5.41%). Основная спиновая плотность  $\rho = A_{\text{экср}}/A_0$  локализована на двух атомах углерода ( $\rho = 41.5\%$ ).

Параметры спектров ЭПР

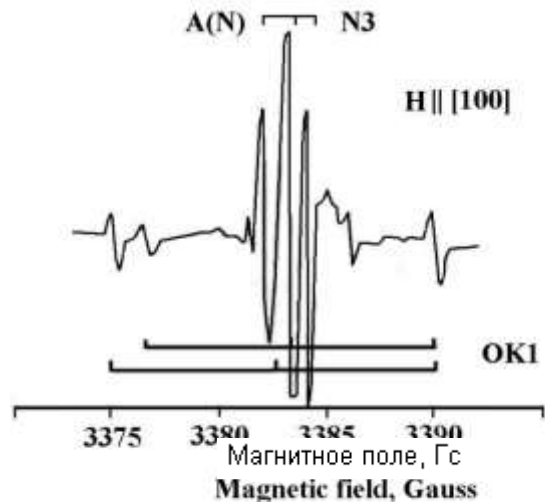
Симметрия	g – фактор, эл. спин S	Параметры А- тензора, МГц
Cs	$S = 1/2$ $g_1=2,0031$ $g_2=2,0019$ $g_3=2,0025$ $\theta(g_2)=40^\circ$	$A(N)_1=15.48$ $A_{  }(^{13}\text{C})=122.87$ $A(N)_2=21.66$ $A_{\perp}(^{13}\text{C})= 73.37$ $A(N)_3=15,19$ $A(\text{Ti})= 1.55$ $\theta(A_2)= 20^\circ$ от [110]



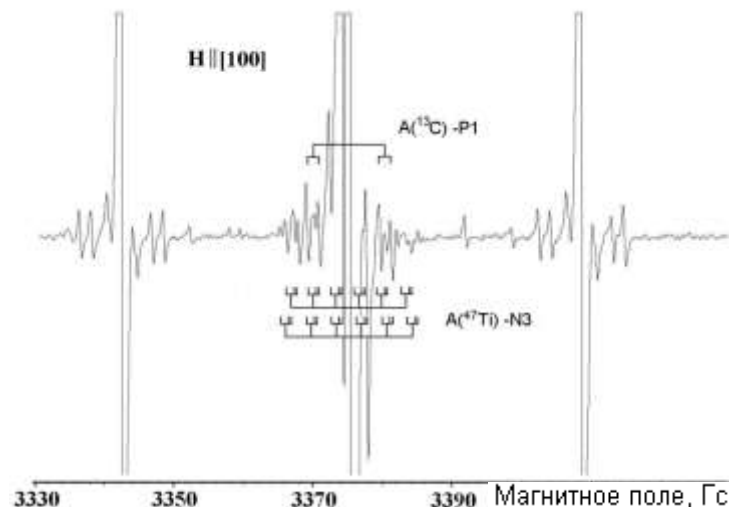
Структура центра ОК1

# Данные ЭПР о структуре центра N3

СТС от атома азота



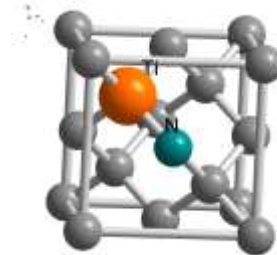
СТС от магнитных изотопов титана



$$\hat{H} = \beta(g_z H_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y) + A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y$$

Параметры спектров ЭПР центра N3

Симметрия при 300 °С	Элек. спин S, g- фактор	Параметры А- тензора, МГц	
C <sub>3v</sub>	S = ½, g <sub>1</sub> =2,0022 g <sub>2</sub> =2,0025 g <sub>3</sub> =2,0020 θ(g <sub>2</sub> )=32°	A(N) <sub>1</sub> = 3.12 A(N) <sub>2</sub> = 4.28 A(N) <sub>3</sub> = 3.12 θ(A <sub>2</sub> )=26° от [110]	A(Ti) <sub>1</sub> = 8.08 A(Ti) <sub>2</sub> = 11.55 A(Ti) <sub>3</sub> = 8.08

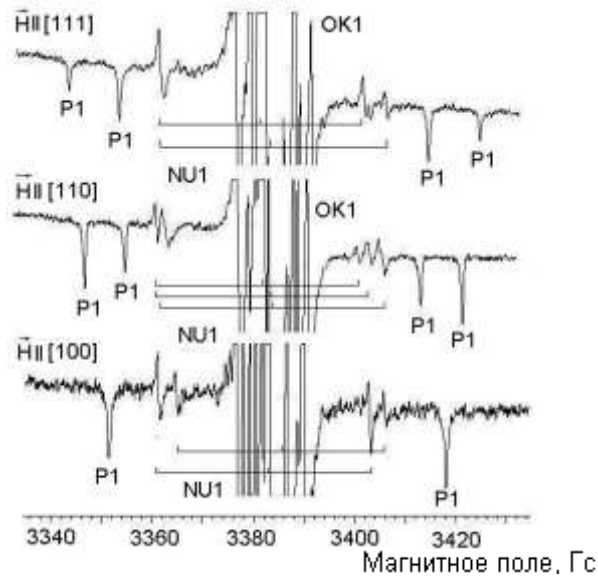


Структура центра N3

В области спектра ЭПР вблизи центра N3 наблюдаются сателлиты от <sup>13</sup>C для центра P1 (донорного азота) и дополнительный спектр, обусловленный СТС от изотопа с ядерным моментом J=5/2. Наблюдаемые линии в каждой из шести групп линий являются точной репликой СТС от атома азота для центра N3. Анализ соотношения интенсивностей основных линий спектра N3 и сателлитов соответствует естественному содержанию магнитных изотопов титана.

# Данные ЭПР о структуре центра NU1

СТС от атома азота при  $H$  направленном параллельно  $[100]$ ,  $[011]$  и  $[111]$



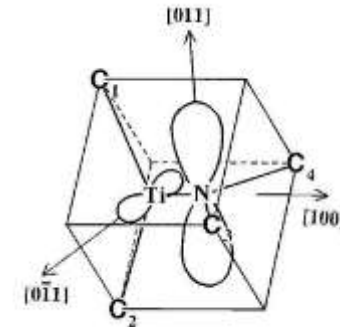
Анализ угловой зависимости спектра ЭПР NU1 показал, что сложная структура спектра обусловлена анизотропией  $g$ - фактора и СТС от одного атома азота. Центр имеет электронный спин  $S = \frac{1}{2}$ , симметрию  $D_{2h}$  с выделенными направлениями  $[100]$ ,  $[011]$  и  $[01-1]$  для главных значений  $g$  и  $A$  тензоров

$$\hat{H} = \beta(g_z H_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y) + A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y$$

Параметры спектров ЭПР центра NU1

Симметрия центра	Электронный спин $S$ , $g$ -фактор	Параметры главных значений $A$ - тензора, МГц
$D_{2h}$	$S = \frac{1}{2}$ , $g_1 = 2.0043, \langle 100 \rangle$ $g_2 = 2.0032, \langle 011 \rangle$ $g_3 = 2.0020, \langle 01-1 \rangle$	$A(N)_1 = 65.0, \langle 100 \rangle$ $A(N)_2 = 56.3, \langle 011 \rangle$ $A(N)_3 = 59.3, \langle 01-1 \rangle$

Структура центра NU1



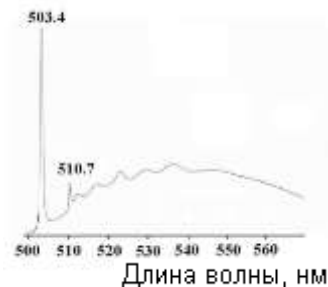
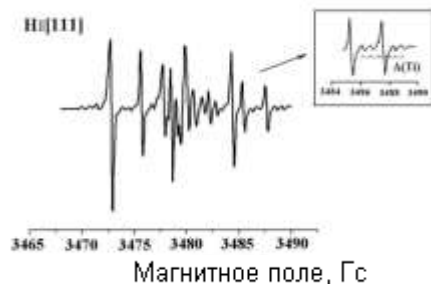


# Оптические аналоги парамагнитных центров OK1, N3 и NU1

ЭПР

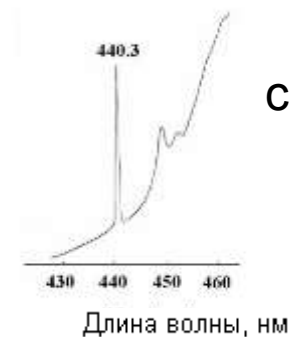
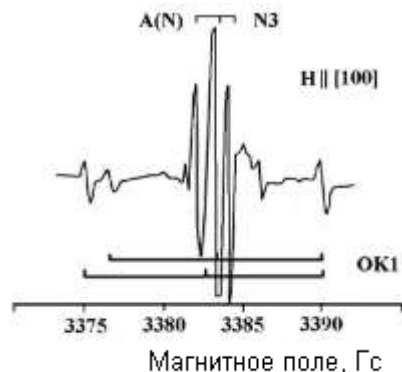
Фотолуминесценция

OK1



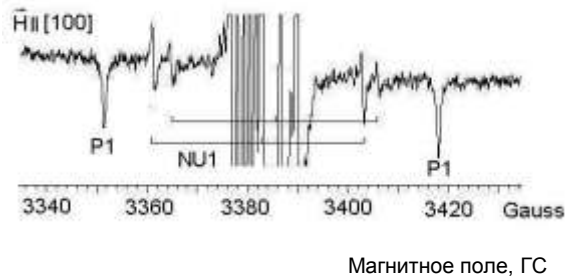
Оптическая система S1

N3



Оптическая система 440.3 нм

NU1



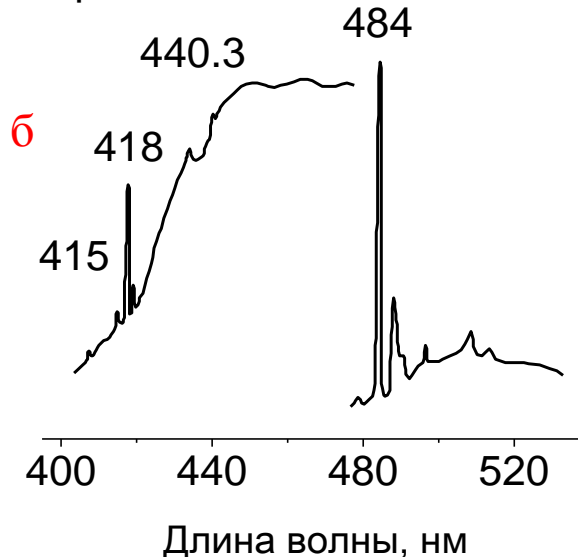
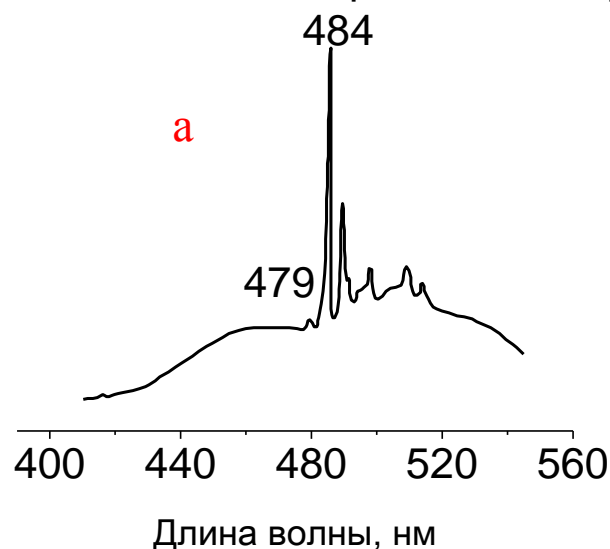
Оптическая система 485 нм

12

# Эксперименты по синтезу кристаллов алмаза с титаном в качестве геттера азота

Синтетические образцы, выращенные в Fe-Ni среде с геттером Ti	Содержание Ti, вес. %	T, °C	P, ГПа	t, мин
Ti пластинки	0,2	1950±50	70±0,2	30
		2100		
Мелкодисперсный Ti	5	1950±50	70±0,2	30
		2100		

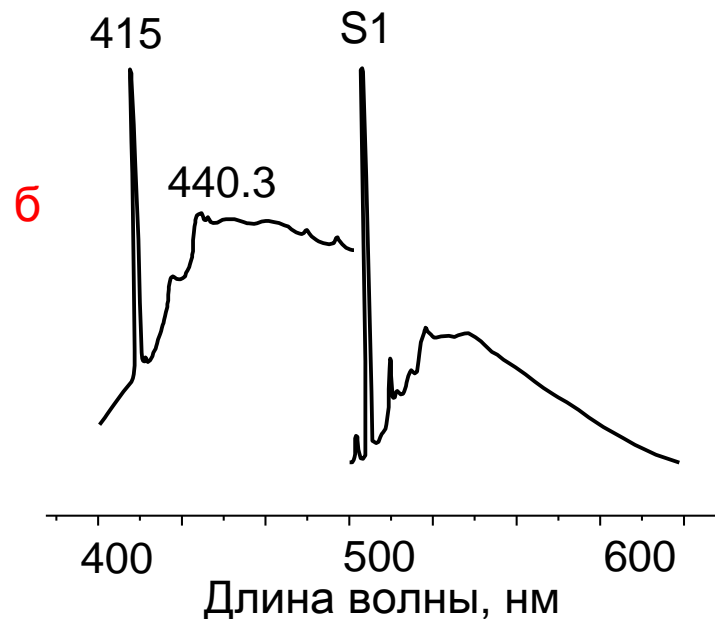
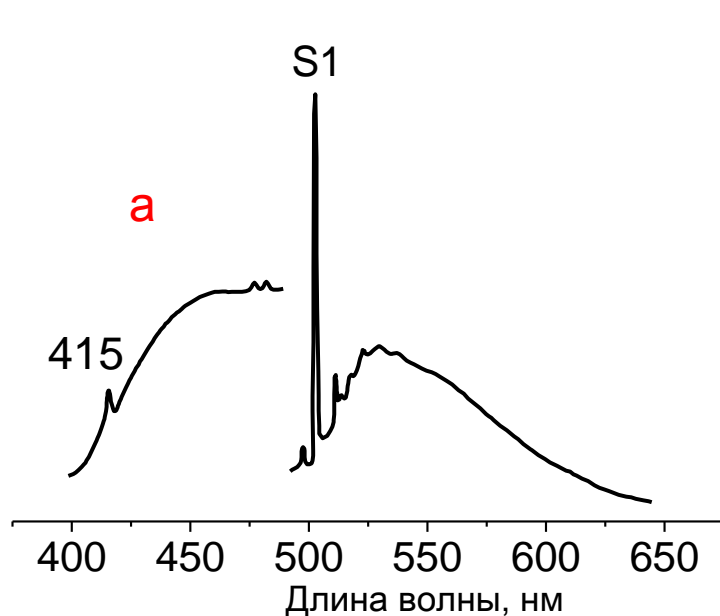
Синтетические кристаллы выращены на аппарате БАРС ИГМ СО РАН



Спектр ФЛ синтетического кристалла 5-73-00/3 до (а) и после (б) отжига при T=1950°C, P=70 ГПа, t=30 мин

# Высокотемпературный отжиг природных кристаллов алмаза

Природные кристаллы	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ГПа}$	$t, \text{ч}$
с индивид. системой S1	1700+2000	$70 \pm 0,2$	2
с системами S1+440,3	1700+2000	$70 \pm 0,2$	2



Спектр ФЛ природного кристалла АС644 до (а) и после (б) отжига при  $T=2000^\circ\text{C}$ ,  $P=70 \text{ ГПа}$ ,  $t=2 \text{ ч}$

# Расчет массы примесного атома, участвующего в образовании центров N3/440.3 и NV1/485.0

$$\omega_{ql} = \omega_D [M_C / 3(M - M_C)]^{1/2},$$

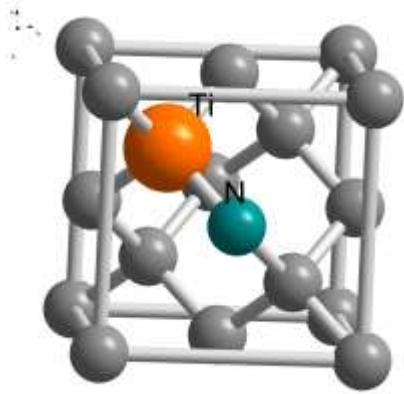
$\omega_D$  — Дебаевская частота алмазной решетки



Zaitsev A.M. Data Handbook Optical Properties of Diamond (Springer Verlag, Bochum, Germany, 2001)  
Brout R., Visscher W. Suggested Experiment on Approximate Localized Modes in Crystals. Phys. Rev. Lett. 9(2), 54-55, 1962

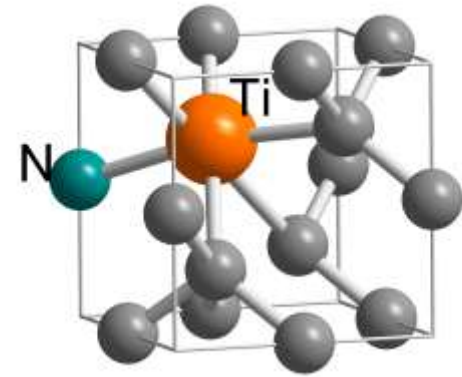
Центр	Масса тяжелого атома	Фонон
440.3	46	52 мЭВ
485	62 (Ti+N)	42 мЭВ

# Модели центров



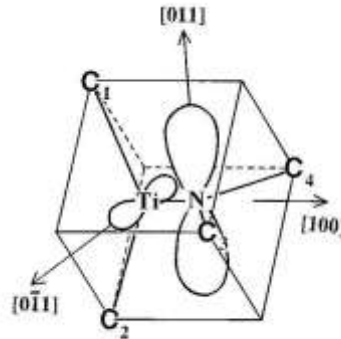
**Центр N3/440.3 нм**

Титан в замещенном положении с одним атомом азота в первой координационной сфере (структура искажена вдоль одной из трех связей C-N-Ti-C, неискаженное состояние наблюдается при нагреве до 500°C)



**Центр ОК1/S1**

Титан в положении двойной полувакансии с одним атомом азота в первой координационной сфере



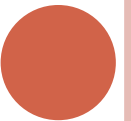
**Модель центра NU1/485.0**

Расщепленная по [100]  
межузельная  
конфигурация Ti-N

# Выводы

- ❖ Показано, что кристаллы с желтым свечением с индивидуальными дефектами ОК1/S1 и N3/440.3 нм имеют характерный ИК-спектр поглощения в однофононной области с рядом полос 1050, 1140, 1240, 1274, 1358, 1434  $\text{см}^{-1}$ .
- ❖ Экспериментально доказано, что введение в ростовую среду синтетических алмазов ионов Ti в качестве геттера азота приводит к вхождению титана в структуру алмаза и образованию центра N3/440.3 нм, что подтверждается расчетом массы тяжелого атома по квазилокальным колебаниям и данными ЭПР по СТС от изотопов титана  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$ .
- ❖ На основании данных ЭПР в природных кристаллах алмаза, содержащих центры ОК1/S1 и N3/440.3, впервые обнаружен новый тип азот-содержащих NU1 центров со структурой расщепленной по  $\langle 100 \rangle$  межузельной конфигурации.
- ❖ Доказано, что NU1 центр проявляется в фотолюминесценции оптической системой 485 нм.
- ❖ На основании анализа квазилокальных колебаний установлено, что в структуру NU1 центра входит атом титана, организующий с атомом азота расщепленную по  $\langle 100 \rangle$  межузельную конфигурацию.
- ❖ Исследование более 400 кристаллов алмаза с центрами ОК1/S1, N3/440.3 и NU1/485.0 нм показало, что центр ОК1/S1 наблюдается как в кристаллах кубического габитуса, так и в кристаллах кубо-октаэдрического габитуса, в то время как центры N3/440.3 и NU1/485.0 нм наблюдаются только в кубо-октаэдрах, что связано с особенностями вхождения примеси титана и азота в разные сектора роста кристаллов алмаза.
- ❖ На основании данных ЭПР и фотолюминесценции предложены модели ОК1/S1, N3/440.3 и NU1/485.0 нм центров, соответственно, в виде титана в положении двойной полувакансии с одним атомом азота в первой координационной сфере, титана в замещенном положении с одним атомом азота в первой координационной сфере и расщепленной по  $\langle 100 \rangle$  межузельной конфигурация Ti–N.

*Спасибо за внимание*



Головная линия	нм	эВ	Фонон, мэВ
S1	503.4 и 510.7	2.46 и 2.43	45 и 33
440	440.3	2.82	52
485	485.0	2.56	42
418	417.4 и 418.7	2.97 и 2.96	109 и 61





Обозначение системы	Положение основных полос поглощения в см <sup>-1</sup>	Литературный источник
A	480, 1100, 1215, 1282	Kaiser W., Bond W.L.[10]
B1	1010, 1100, 1175, 1331	Соболев Е.В. и др. [9]
B2	330, 1365, 1430	Соболев Е. В. [9],
C	1345, 1135, 1100	Бокий Г. Б. [18]

Тип алмаза	Основной дефект	Дополнительный дефект
IaA	A	N3
IaB1	B1	N4, S2, B2
Ib	C	S1, 640 нм
IaA+IaB1	A+B1	N3, B2, N3, N4, S2
IaA+Ib	A+C	S1, 440 нм, N3, N3

$$D(\omega) = 1 + \frac{\Delta m}{mN} \sum_q \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_q^2} = 0,$$

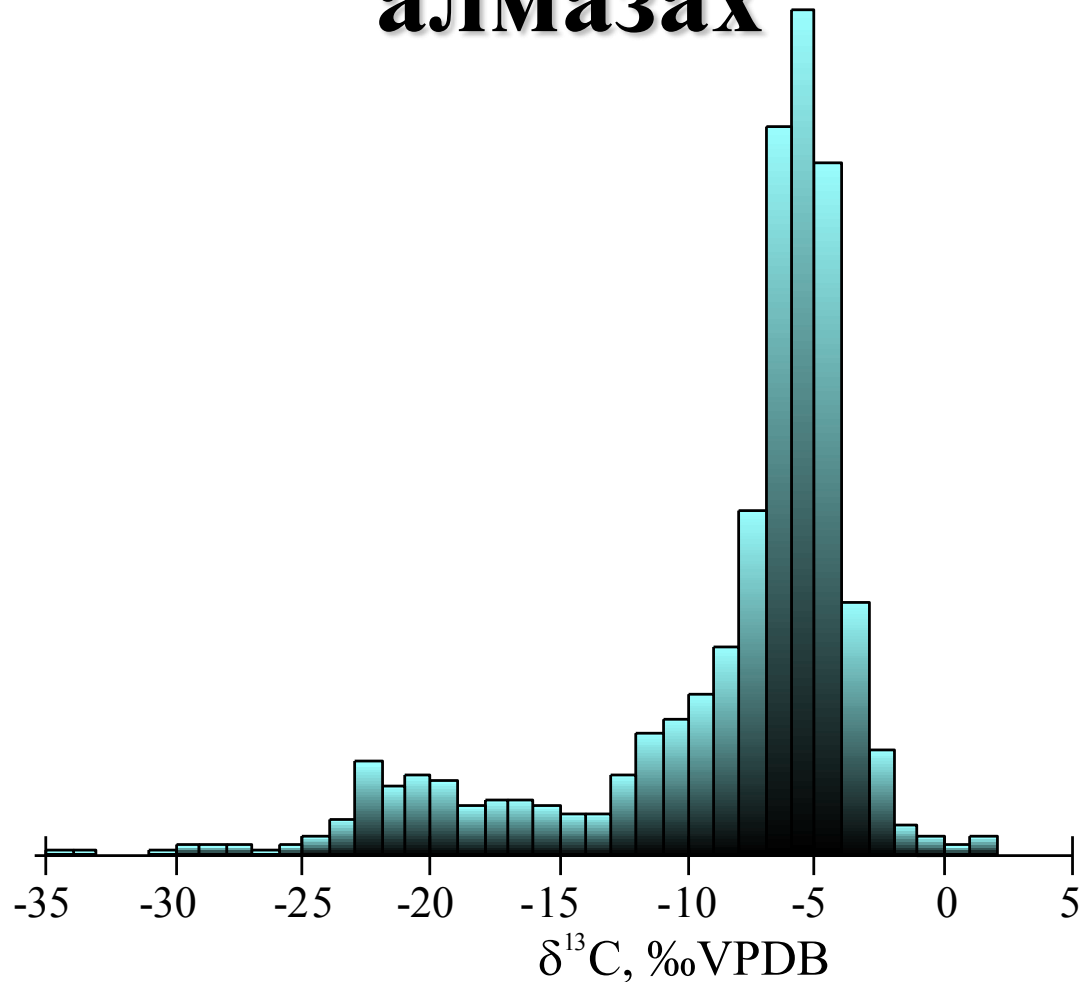


**Фракционирование изотопов углерода  
при НТНР кристаллизации  
карбонатного флюида:  
первые экспериментальные данные**

*Реутский В.Н., Борздов Ю.М.,  
Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г.*

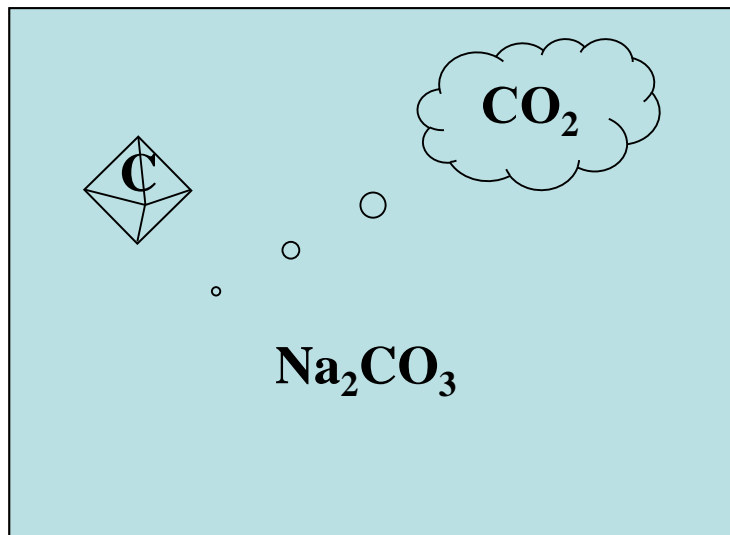
*Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева  
СО РАН, Новосибирск*

# Распределение $\delta^{13}\text{C}$ в природных алмазах



# Эксперимент

## Модельная система



Исходное вещество: оксалат натрия

Давление: 6.3 и 7.5 GPa

Температура: 1300 – 1700°C

Система при НТНР:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}$

## Изотопный состав углерода

Газовый масс-спектрометр

Finnigan MAT Delta (двойной напуск).

Стандарты:

NBS-18, NBS-19 – карбонаты;

USGS-21, GR-770 – графиты.

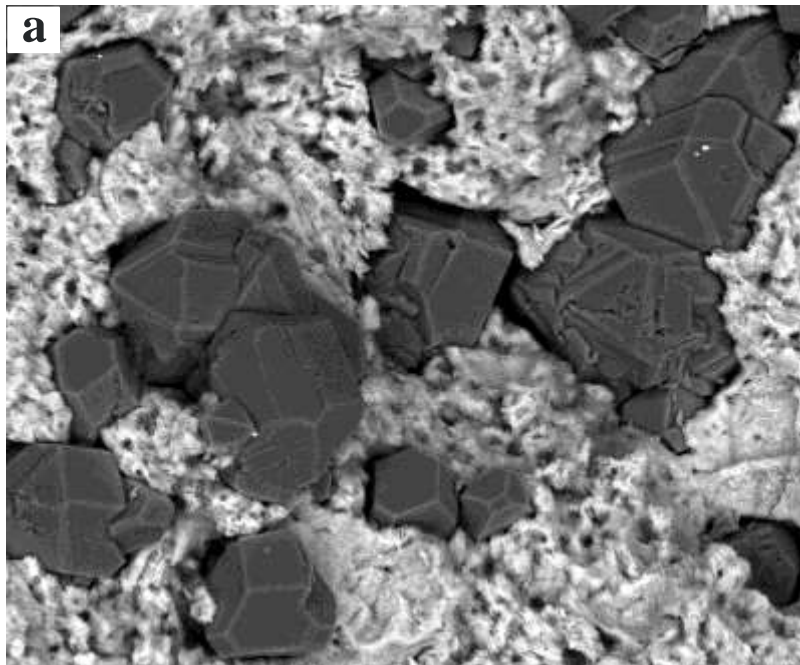
Воспроизводимость анализа  $> 0,1\text{‰}$  ( $2\sigma$ )

$\text{CO}_2$  – прямое измерение;

Алмаз/графит – сжигание **навески** в  $\text{O}_2$ ;

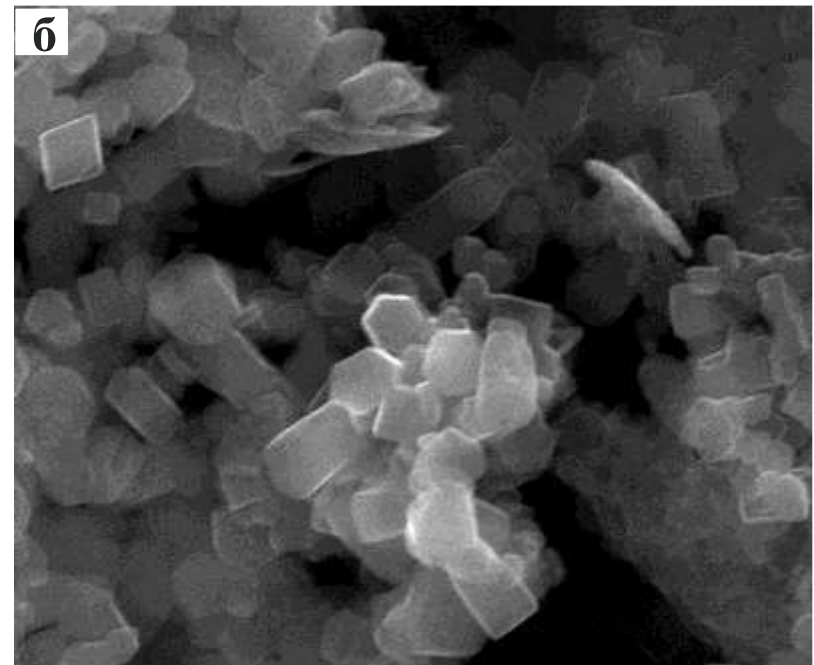
Карбонат – реакция **навески** в ортофосфорной кислоте.

# Кристаллизация углерода из карбонатного флюида.



100  $\mu\text{m}$

**Кристаллы алмаза в карбонате**



2  $\mu\text{m}$

**Кристаллы графита**

# Результаты экспериментов

- Кристаллизация карбоната при 1300°C и 6.3 ГПа (t=40 часов)

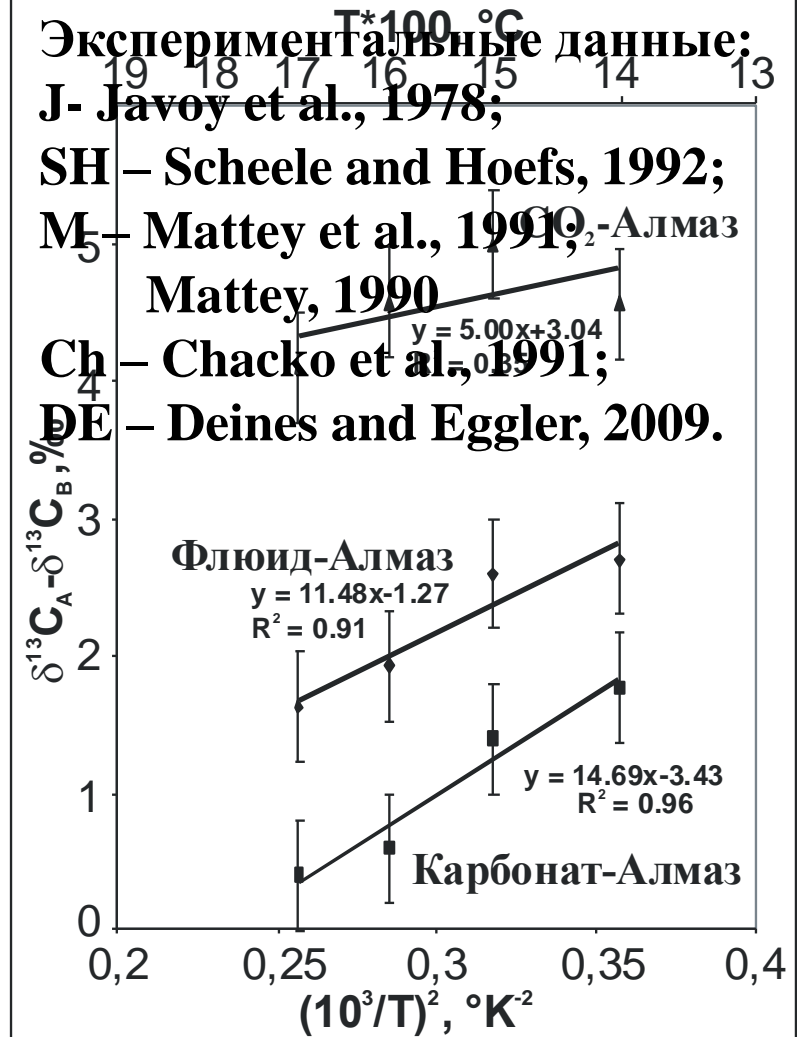
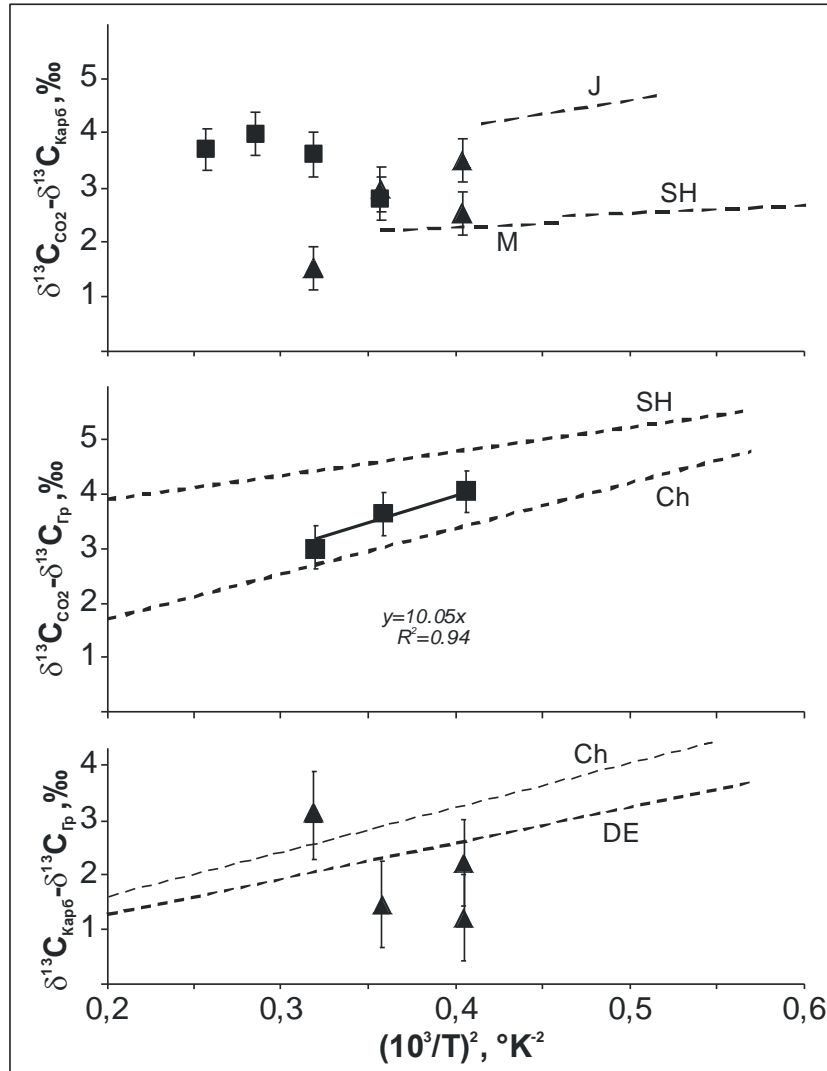
	n	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cp}}$	$S_n$	$\Delta x$
<b>#1278/2</b>				
<b>Недоплавленный карбонат</b>	<b>4</b>	<b>-16,8</b>	<b>1,31</b>	<b>0,98</b>
<b>Переплавленный карбонат</b>	<b>2</b>	<b>-20,9</b>	<b>0,04</b>	<b>0,22</b>
<b>#1392/2</b>				
<b>Закалочный карбонат</b>	<b>2</b>	<b>-21,4</b>	<b>0,14</b>	<b>0,89</b>
<b>Ликвидусный карбонат</b>	<b>2</b>	<b>-21,2</b>	<b>0,07</b>	<b>0,45</b>

# Результаты экспериментов

Эксп. №	P, ГПа	T, °C	t, час	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$				
				CO <sub>2</sub>	Карб.	Графит	Алмаз	Флюид*
1278	6.3	1300	40	-18.4	-20.9	-22.0	-	-20.1
1392	6.3	1300	40	-17.8	-21.3	-21.9	-	-20.1
1330	6,3	1400	40	-18,0	-21,0	-21,7	-23,6	-20,0
1282	6,3	1500	15	-18,7	-20,2	-21,8	-23,6	-19,7
1390	7,5	1400	40	-18,2	-21,0	-	-22,8	-20,1
1382	7,5	1500	30	-17,7	-21,3	-	-22,7	-20,1
1383	7,5	1600	30	-17,6	-21,6	-	-22,2	-20,3
1386	7,5	1700	10	-17,9	-21,6	-	-22,0	-20,4

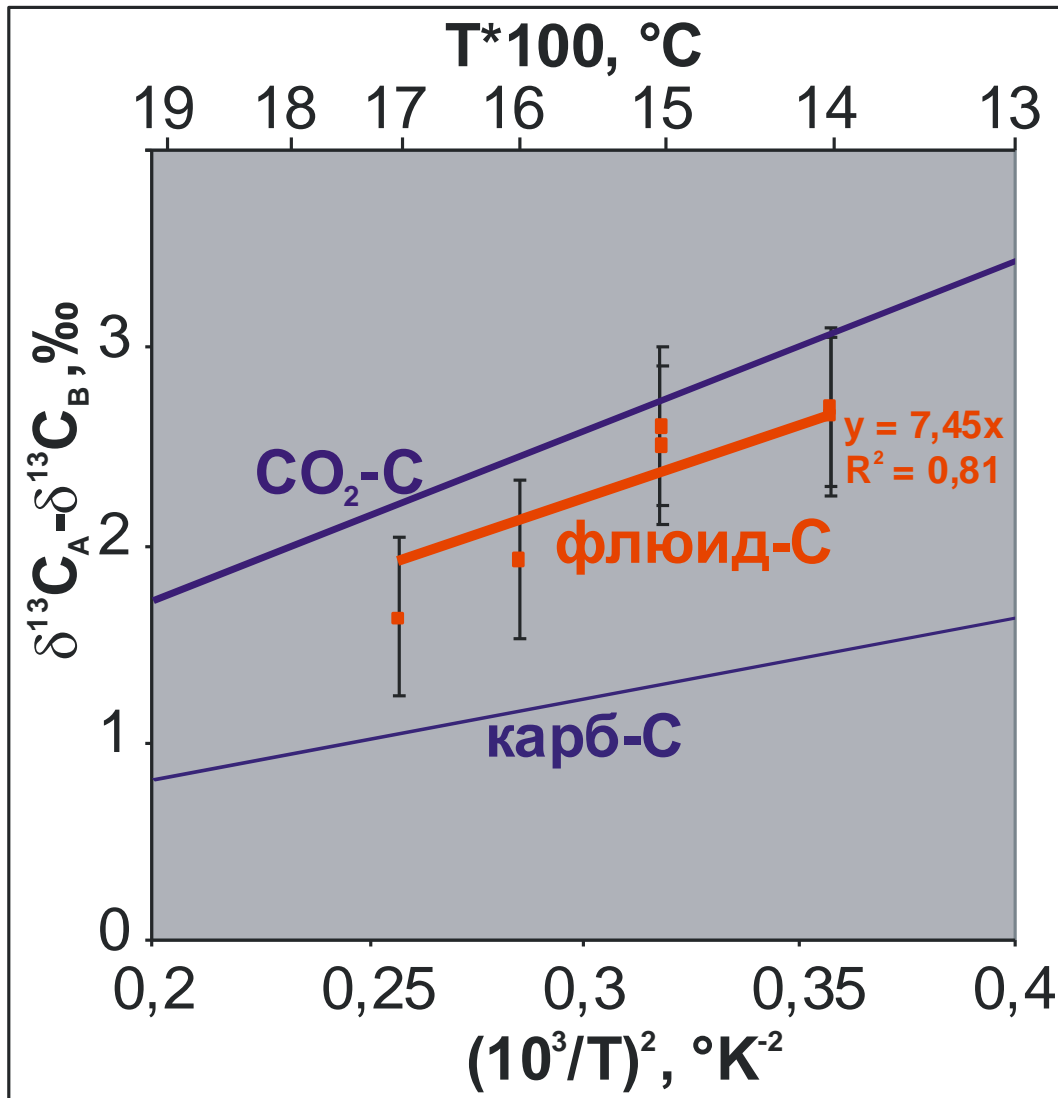
*\* Рассчитано из составов CO<sub>2</sub> и карбоната*

# Результаты экспериментов





# Результаты экспериментов



*Синее – PT- расчёты  
(Chacko et al., 1991).*

*CO<sub>2</sub>-Gr  $y=8,04x$*

*CaCO<sub>3</sub>-Gr  $y=3,96x$*

*Красное - наши данные.*

# Заключение

**Первые системные исследования фракционирования изотопов углерода в процессе кристаллизации алмаза из щелочного карбонатного флюида при РТ-параметрах литосферной мантии позволили:**

- 1) Зафиксировать отсутствие значимого фракционирования изотопов углерода при НТНР кристаллизации карбоната натрия из расплава.**
- 2) Установить температурную зависимость разделения изотопов углерода между карбонатным флюидом и алмазом в диапазоне 1400-1700°С при давлении 7.5 ГПа.**