

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

УДК 535.343.2

рег. № НИОКТР АААА-А17-
117101170035-3

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГХ СО РАН,
д.г.-м.н. _____ А.Б.Перепелов
_____ января 2019 г

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Кристаллические и аморфные функциональные материалы с
прогнозируемыми свойствами
№ 0350-2016-0024
(промежуточный)

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

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

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

_____ А.И.Непомнящих
(подпись, дата)

Иркутск, 2019

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель
проекта, доктор физико-
математических наук,
профессор

А.И. Непомнящих

подпись, дата

Руководители блоков:

доктор физико-
математических наук

Е.А. Раджабов (блок 1)

подпись, дата

кандидат физико-
математических наук

А.С.Мысовский (блок 2)

подпись, дата

кандидат геолого-
минералогических наук

А.М.Федоров (блок 3)

подпись, дата

доктор физико-
математических наук,
профессор

А.И. Непомнящих (блок 4)

подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет включает 34 стр.; 23 рисунка; 3 таблицы; 14 литературных источников; 2 приложения.

Ключевые слова: твердотельные материалы, твердотельные детекторы, мультикристаллический кремний, межзеренные границы, люминесценция, кварц, кварцевое стекло, рост кристаллов.

Основной целью проекта является исследование процессов, приводящих к изменению исходной валентности редкоземельных ионов в кристаллах галоидов, исследование фазового состояния, точечных и примесных дефектов, а также электронных возбуждений и оптических свойств твердого тела с помощью расчетно-теоретических методов квантовой химии и молекулярной динамики. Определение условий образования высокочистых кварцитов западного обрамления Гарганской глыбы Восточного Саяна и разработка процессов получения оптического кварцевого стекла и мультикристаллического кремния. В процессе выполнения работ в 2018 году:

Изучены процессы фотопереноса электрона с двухвалентного лантаноида-акцептора (Eu, Sm, Yb) на трехвалентный лантаноид-донор (Nd, Sm, Dy, Tm, Yb) и обратного термического переноса изучены в кристаллах BaF_2 , апконверсия инфракрасного возбуждения 980 нм в видимое излучение в кристаллах щелочноземельных фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с двойной активацией редкоземельными ионами, механизмы переноса энергии на ионы Eu^{2+} в кристаллах $BaBrI$. На основе исследования люминесценции примесных центров, в состав которых входит анионная вакансия были обнаружены три типа одновалентных Cd^+ и Zn^+ центра различающихся симметрией окружения.

На основе неэмпирических квантово-химических расчетов показано, что введение примесных ионов индия или галлия в кристаллы CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 приводит к образованию в запрещенной зоне кристаллов, как уровней междуузельных ионов фтора, так и уровней примесных ионов, уточнены модели фотохромных центров.

Проведены геолого-геохимические, изотопно-геохимические и минералого-петрографические исследования кварцитовых толщ Уренгенурского участка.

На основе изучения свойств кварцевого стекла, полученного из разных полиморфных модификаций диоксида кремния, сделано предположение о том, что получение оптически однородного кварцевого стекла из минерального сырья возможно только через полиморфную модификацию кристобалита. Выявлены характерные соотношения специальных и случайных границ в слитках мультикремния.

Содержание

Введение	6
Раздел 1. Валентность редкоземельных ионов в кристаллах галоидов	7
Раздел 2. Квантово-химические исследования твердотельных материалов.....	16
Раздел 3. Высоко-чистые кварциты Восточного Саяна.....	19
Раздел 4. Оптическое кварцевое стекло и мультикристаллический кремний для солнечной энергетики	23
Заключение.....	30
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	32
Приложение А.....	33
Приложение Б	34

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АЛЭ — автолокализованный экситон.

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

Vk-центр — автолокализованная дырка в ионных кристаллах.

LDA — приближение локальной плотности (local density approximation).

GGA — обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation)

BHLYP — гибридный функционал плотности, отличается от известного функционала B3LYP вкладом обменной энергии Хартри-Фока, составляющим 50%. Включает также обменную поправку B88 (Becke) и корреляционный функционал LYP (Lee-Yang-Parr).

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

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

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

DFT — теория функционала плотности (density functional theory).

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

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

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ

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

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

Для решения поставленной цели в 2018 году решались следующие задачи:

1. Изучить процессы, происходящие под действием ионизирующего излучения и при аддитивном окрашивании в кристаллах щелочно-земельных галоидов. Уточнить структуру фотохромных центров в кристаллах MeF_2 ($Me=Ca, Sr, Ba$).
2. Методами квантово-химического моделирования изучить влияние примесей In, Ga на зонную структуру в этих кристаллах.
3. Провести геолого-геохимические, изотопно-геохимические и минералогопетрографические исследования кварцитовых толщ Уренгенурского участка.
4. Изучить возможности разработка методов получения на основе природного минерального кварцевого сырья оптически однородного кварцевого стекла. Провести изучение структуры межзеренных границ в мульткристаллическом кремнии.

РАЗДЕЛ 1. ВАЛЕНТНОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОИДОВ

Процессы фотопереноса электрона с двухвалентного лантаноида-акцептора (Eu, Sm, Yb) на трехвалентный лантаноид-донор (Nd, Sm, Dy, Tm, Yb) и обратного термического переноса изучены в кристаллах фторида бария. Кристаллы активированы фторидами YbF₃(либо EuF₃) и ReF₃ (где Re- Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm). Частичное восстановление Yb достигалось подбором условий выращивания либо окрашиванием кристалла в парах кальция. Фотоперенос электрона при комнатных температурах с Yb²⁺ (Eu²⁺) на лантаноид донор (Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm) сопровождается встречным перемещением зарядокompенсирующего междоузельного фтора. В процессе фотообесцвечивания при низких температурах двухвалентный лантаноид-донор оказывается рядом с междоузельным фтором, что вызывает сдвиг его 4f-5d полос поглощения в красную сторону (Рис 1.). Величина сдвига растет с уменьшением размера лантаноида в ряду (Nd, Sm, Dy, Tm, Yb) (Рис 1.), что возможно вызвано уменьшением расстояния между лантаноидом и междоузельным фтором.

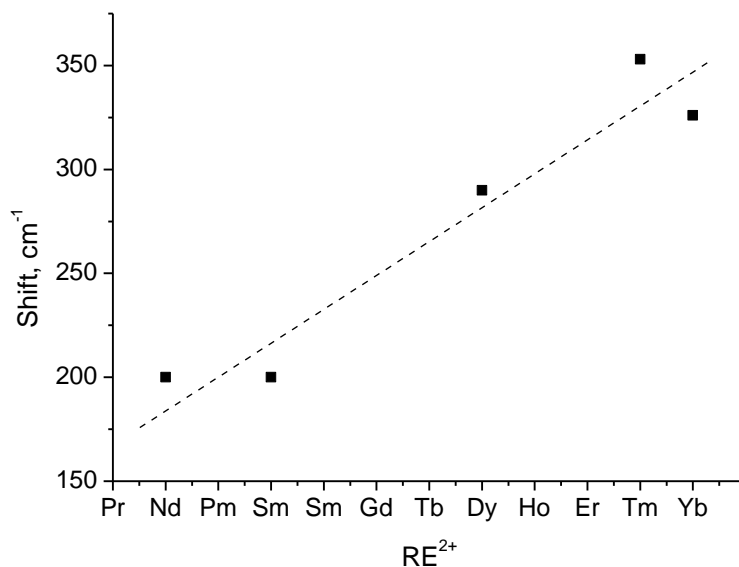


Рис.1. Сдвиг 4f-5d полос поглощения двухвалентных лантаноидов, вследствие возмущения междоузельным фтором.

Начато исследование оптических спектров (поглощения, возбуждения, свечения, энергетического выхода), связанных с апконверсией инфракрасного возбуждения 980 нм в видимое излучение в кристаллах щелочноземельных фторидов CaF₂, SrF₂, BaF₂ с двойной активацией YbF₃(0.01-10 моль. %) и HoF₃ (0.01 - 0.3 моль. %). В ряду изученных пар лантаноидов Yb-RE (RE - Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm) только Yb-Ho, Yb-Er обладали эффективной видимой апконверсионной люминесценцией (Рис.2). Слабая видимая

апконверсионная люминесценция обнаружена также в парах Yb – Tm, Yb-Tb. Апконверсионным центром в кристаллах щелочноземельных фторидов MeF₂-Yb-Но является комплекс из двух ионов иттербия и одного иона гольмия, что подтверждается квадратичной зависимостью полос апконверсии от концентрации Yb и слабой зависимостью от концентрации Но.

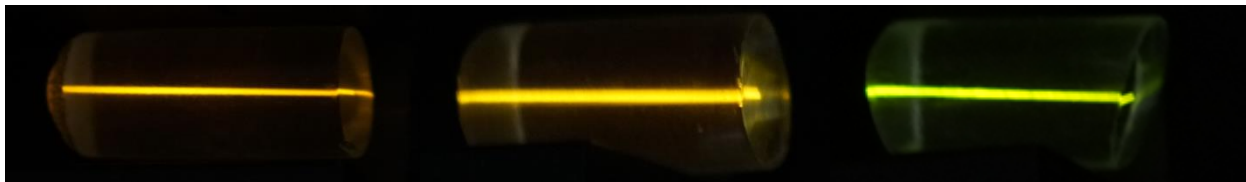


Рис.2 Свечение кристаллов при апконверсии инфракрасного излучения лазера 980 нм в кристаллах CaF₂-0.3%ErF₃ (слева), SrF₂-1%ErF₃ (по центру), BaF₂-0.3%ErF₃(справа).

Проводилось исследование механизмов переноса энергии на ионы Eu²⁺ в кристаллах BaBrI. Установлено, что имеет место два основных механизма: передача энергии от автолокализованных экситонов и задержанный механизм с участием F и дырочных центров. На рисунке 3 показано перекрытие спектра свечения экситонов и поглощения ионов Eu²⁺ в кристалле BaBrI. Наличие перекрытия спектров может свидетельствовать о диполь-дипольной передаче энергии от экситонов на ионы европия. По тушению люминесценции экситонов с увеличением концентрации европия можно сделать вывод о том, что эффективное расстояние между экситоном и ионом европия составляет 29 Å в предположении, что энергия экситонов передается на ионы европия. Из интеграла перекрытия спектров свечения и поглощения по модели Ферстера-Декстера расстояние для резонансного дипольного переноса энергии составляет 27.6 Å. Таким образом, в кристаллах BaBrI имеет место эффективный перенос энергии от экситонов на ионы европия. Это объясняет рост светового выхода этого материала с ростом концентрации европия. Подобный механизм эффективно работает в кристаллах LaBr₃-Ce.

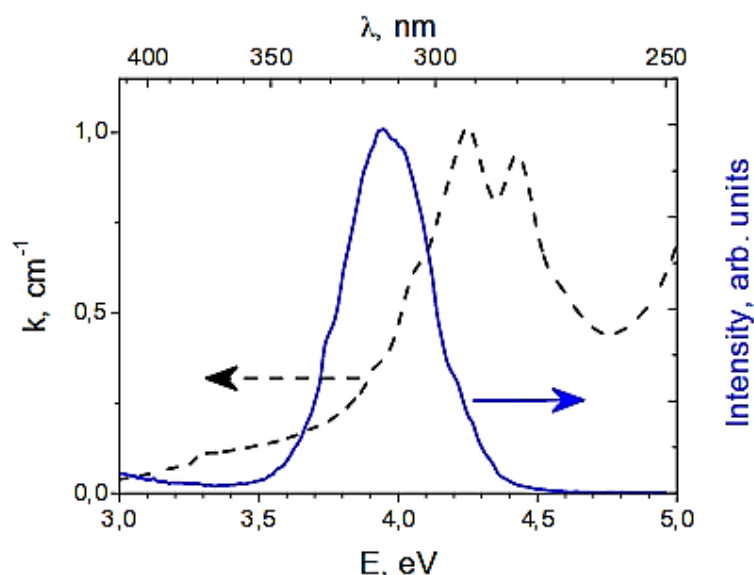


Рис. 3. Перекрывание спектров оптического поглощения ионов Eu^{2+} (штриховая кривая) и свечения экситонов (сплошная кривая) в кристалле $\text{BaBrI:0.05 Eu}^{2+}$

Затухание свечения ионов европия при рентгеновском или гамма-возбуждении может быть разложено на несколько экспоненциальных компонент. Быстрая, с временем затухания 400 нс, соответствует затухания свечения ионов Eu^{2+} при фотовозбуждении. Более медленные — 2.5 мкс и 5 мкс связаны с участием электронных и дырочных центров в процессе переноса энергии на ионы европия.

При облучении при 77 К и последующей фотостимуляции в красной области спектра наблюдается свечение ионов Eu^{2+} (рис. 4а, кривая 1). Спектр стимуляции (рис. 2А, кривая 2) совпадает с полосой в спектре поглощения, связанной с F-центрами (рис. 2А, кривая 3). С другой стороны, при нагревании облученного при 77 К кристалла наблюдается термостимулированная люминесценция. В кристаллах с малой концентрацией европия в ТСЛ имеется два широких пика с максимумами в области 95 и 140 К (рис. 2В, кривая 1), а в образце с высокой концентрацией ионов Eu^{2+} интенсивность ТСЛ падает и наблюдаются пики ТСЛ в области 135 и 210 К (рис. 2В, кривая 2). Эти пики по аналогии с щелочно-галогенидными кристаллами могут быть связаны со сложными дырочными центрами V2 и V3. Таким образом, наблюдается люминесценция Eu^{2+} как при освобождении дырочных, так и электронных ловушек. Это может свидетельствовать о том, что при распаде экситона вблизи иона Eu^{2+} образуется полярон вблизи иона Eu^{2+} и F-центр. Далее в термостимулированном или фотостимулированном процессе происходит рекомбинация этих центров с переносом энергии на ионы Eu^{2+} . Вследствие различия возможных конфигураций таких пар дефектов, в кривой затухания сцинтилляций наблюдается несколько компонент.

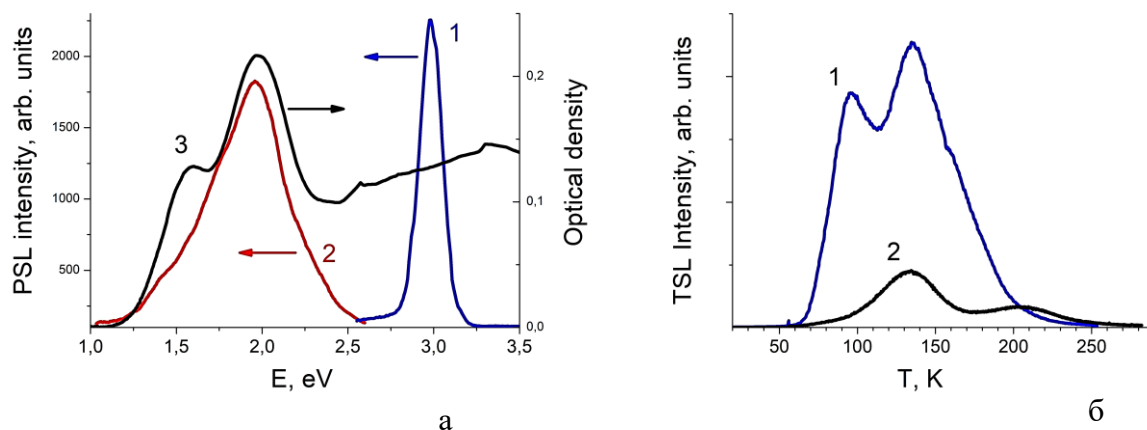


Рис. 4. Фотостимулированная и термостимулированная люминесценция в кристаллах BaBrI-0,05% Eu^{2+} : (а) Спектры фотостимулированной люминесценции (кривая 1) и ее возбуждения (кривая 2) в сравнении со спектром поглощения F-центров (кривая 3). (б) термостимулированная люминесценция кристаллов, активированных 0,05% (кривая 1) и 1% (кривая 2) ионов Eu^{2+}

Продолжено изучение влияния примесных катионов, внедренных в щелочноземельные фториды, на процессы радиационного дефектообразования, которые происходят в анионной подрешетке. В предыдущих работах [1,2] были изучены одновалентные ионы Cd^+ и Zn^+ в кристаллах щелочноземельных фторидов. Были обнаружены три типа одновалентных Cd^+ и Zn^+ центра различающихся симметрией окружения. В кубическом окружении центры имели одну полосу поглощения. Центры с точечной симметрией C_{3v} имели две полосы поглощения с примерным соотношением 1:2. На основании оптических измерений и температурных зависимостей образования этих центров была предложена модель в виде Cd^+V_a или Zn^+V_a – одновалентный ион кадмия или цинка около анионной вакансии. Центры с симметрией C_{2v} имеют три полосы возбуждения с примерно одинаковой интенсивностью полос возбуждения и люминесценцию и также имели в своем составе анионные вакансии.

В этом году исследовалась люминесценция примесных центров, в состав которых входит анионная вакансия. Наличие анионной вакансии предполагает, что можно ожидать от этих примесных центров свойств похожих на свойства F и F подобных центров, т.е. свойств собственных радиационных дефектов. На рисунке 5 показаны спектры свечения и возбуждения Cd^+V_a центров в кристаллах CaF_2 . Спектры возбуждения хорошо совпадают со спектрами поглощения этих центров. Похожая люминесценция для Cd^+V_a центров наблюдается в кристаллах фтористого стронция и в обоих кристаллах с примесью цинка. При одинаковой концентрации Cd^+V_a и Zn^+V_a центров интенсивность свечения Cd^+V_a значительно превосходит интенсивность свечения $\text{Zn}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ центров. Все полосы

свечения расположены около 1000 нм, при этом $Zn^{+}V_a$ центры имеют более длинноволновое свечение, чем $Cd^{+}V_a$.

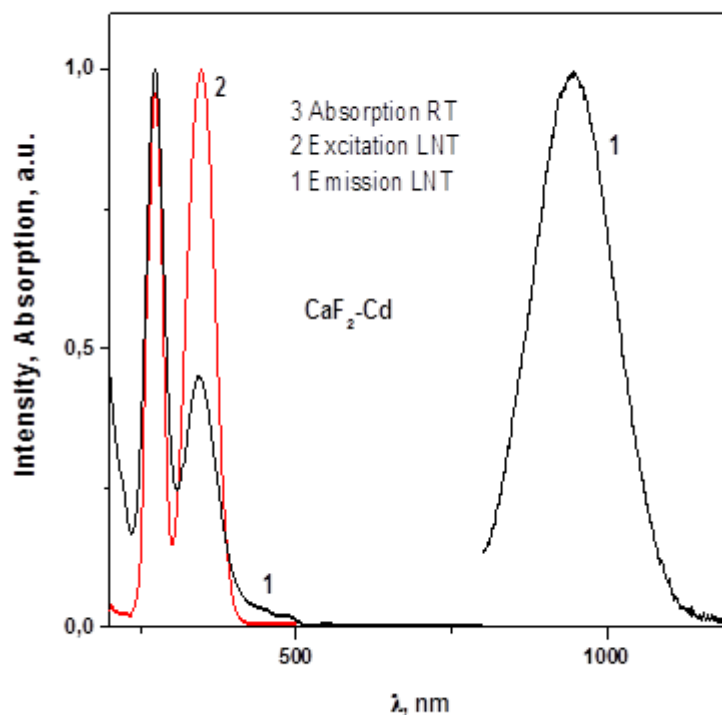


Рис.5. Спектры свечения (1), возбуждения (2) при 80 К и поглощения (3) при 300 К $Cd^{+}V_a$ центров в кристаллах CaF_2

В кристаллах $BaF_2 - Cd$ не удалось обнаружить люминесценцию $Cd^{+}V_a$ центров, хотя при лазерном возбуждении и наблюдается свечение в районе 1000 нм. Однако похожее свечение наблюдалось ранее в неактивированных кристаллах. Наблюдается большой стоксовый сдвиг – больше 2 эВ. И хотя изученное ранее свечение $Cd^{+}(C_{2v})$ и $Zn^{+}(C_{2v})$ имело также значительный стоксовый сдвиг больше 2 эВ, данное свечение очень похоже на свечение F –центров. В состав этого центра входит анионная вакансия, что делает такую интерпретацию вполне возможной. Надежных данных по люминесценции одиночных (возмущенных или не возмущенных) F-центров нет. Существующие данные и противоречивы, и отрывочны. По-видимому, более надежными результатами следует считать данные по люминесценции фотохромных PC центров. Нами [3] на основании исследования неустойчивости ряда двухвалентных редкоземельных ионов в кристаллах CaF_2 и SrF_2 была предложена модель PC центра в виде F- центра около трехвалентного редкоземельного иона. На рисунке 6 показаны спектры свечения и возбуждения PC центров в кристаллах CaF_2-Lu и свечение в кристаллах CaF_2-La . Возбуждение в кристаллах CaF_2-La получить не удалось, так как PC центры легко обесцвечиваются с образованием PC^{+} центров.

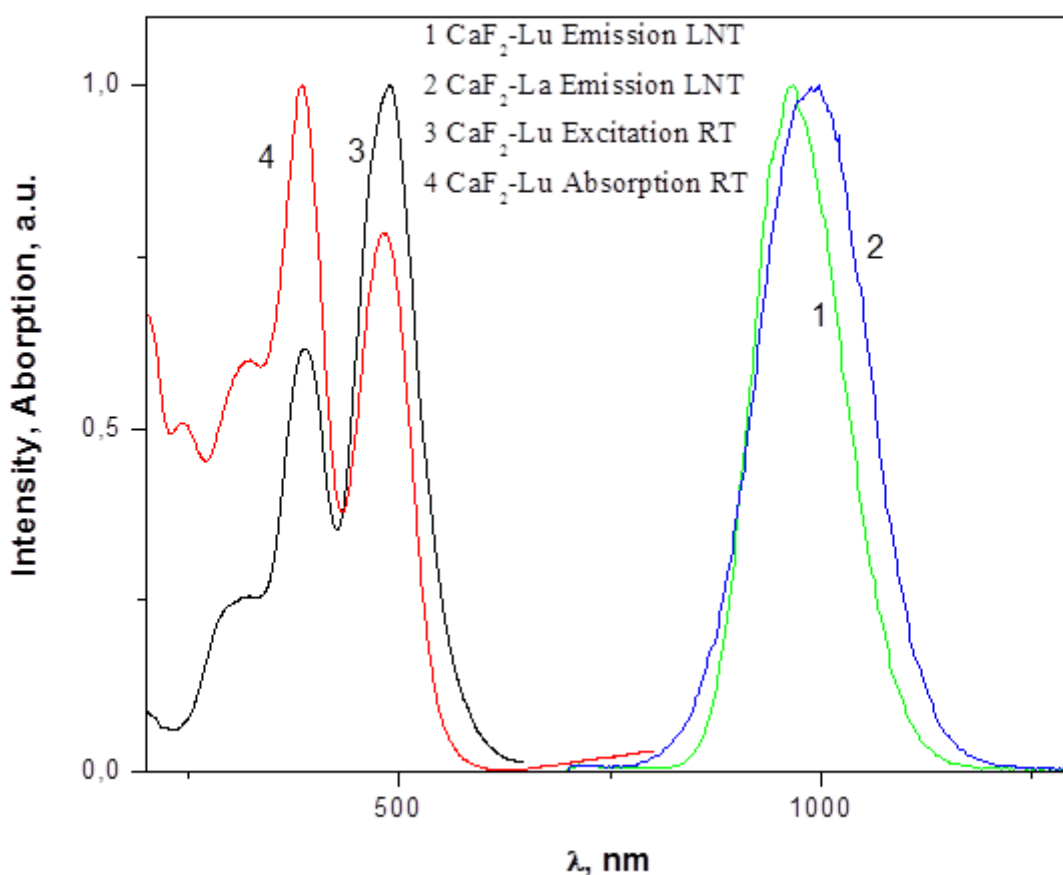


Рис.6 Спектры свечения PC фотохромных центров в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Lu}$ (1) и $\text{CaF}_2\text{-La}$ (2) при 80 К. Спектры возбуждения свечения около 1000 нм и поглощения фотохромных PC центров в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Lu}$ при 300 К

Из сравнения спектров свечения PC центров и $\text{Cd}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ и $\text{Zn}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ в кристаллах CaF_2 и SrF_2 видно, что спектры похожи и, по-видимому, оба вида центров связаны со свечением F- подобных центров.

Системы $\text{Cd}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ и $\text{Zn}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ представляют собой двух ямные системы, между компонентами которых в принципе может происходить перенос заряда. Такие системы достаточно хорошо изучены и проанализированы в химии при изучении процессов с переносом заряда. Поэтому оба комплекса можно представить с помощью полуклассической модели Маркуса [4] для переноса электрона с асимметричными комплексами А и В с переносом заряда. В классификации Robin and Day смешанные валентные системы характеризуются как классы I, II или III в зависимости от величины электронного взаимодействия между окисленным и восстановленным компонентами, начиная от практически нулевого (класс I), до умеренного (класс II), к очень сильной электронной связи (класс III). Свойства систем класса I по существу являются свойствами отдельных не связанных частей. Системы класса II обладают новыми оптическими и

электронными свойствами в дополнение к свойствам отдельных частей комплекса. Однако взаимодействие между частями достаточно слабо, что системы Класса II могут быть описаны двух ямным потенциалом. В системах класса III взаимодействие донорных и акцепторных сайтов настолько велико, что два отдельных минимума уже не видны, а поверхность энергии имеет один минимум. Электрон делокализован, и система имеет свои уникальные свойства. Классификация Robin and Day имеет значительный успех, и большинство изученных до сих пор окислительно-восстановительных систем легко отнесены к классу II. Однако ситуация становится намного сложнее, когда система демонстрирует пограничное поведение класса II / III. Такие «почти делокализованные» системы смешанной валентности трудно охарактеризовать.

Систему Cd^+V_a или Zn^+V_a можно отнести к системе демонстрирующей пограничное поведение класса II / III или даже к III из-за сильной асимметрии. Полосы поглощения хорошо описываются переходами в одновалентном Cd^+ или Zn^+ ионах, имеющих симметрию C_{3v} . То есть одновалентный ион достаточно хорошо локализован. Однако возбуждение одновалентного иона приводит к свечению, которое, с большой вероятностью, можно приписать к свечению F центров. Следовательно, при возбуждении Cd^+V_a или Zn^+V_a центра происходит перенос электрона на анионную вакансию на возбужденные уровни F центра. Радиационный переход в основное состояние сопровождается люминесценцией F центра с образованием $\text{F}(\text{Cd}^{++})$ комплекса (Рис.7). Однако длительное возбуждение в полосах поглощения одновалентных ионов Cd^+V_a или Zn^+V_a не сопровождается уменьшением интенсивности свечения. Следовательно, $\text{F}(\text{Cd}^{++})$ комплекс является неустойчивым и происходит последующий переход электрона на примесный ион с образованием Cd^+V_a . Попытка получить $\text{F}(\text{Cd}^{++})$ комплекс при 7 К обесцвечиванием в полосах поглощения Cd^+V_a центров в кристаллах CaF_2 не увенчалась успехом. Нами были исследованы радиационно наведенные одновалентные ионы Cd^+ и Zn^+ в кристаллах щелочноземельных фторидов. Были обнаружены три типа одновалентных Cd^+ и Zn^+ центра различающихся симметрией окружения. В кубическом окружении центры имели одну полосу поглощения, но люминесценцию этих центров обнаружить не удалось.

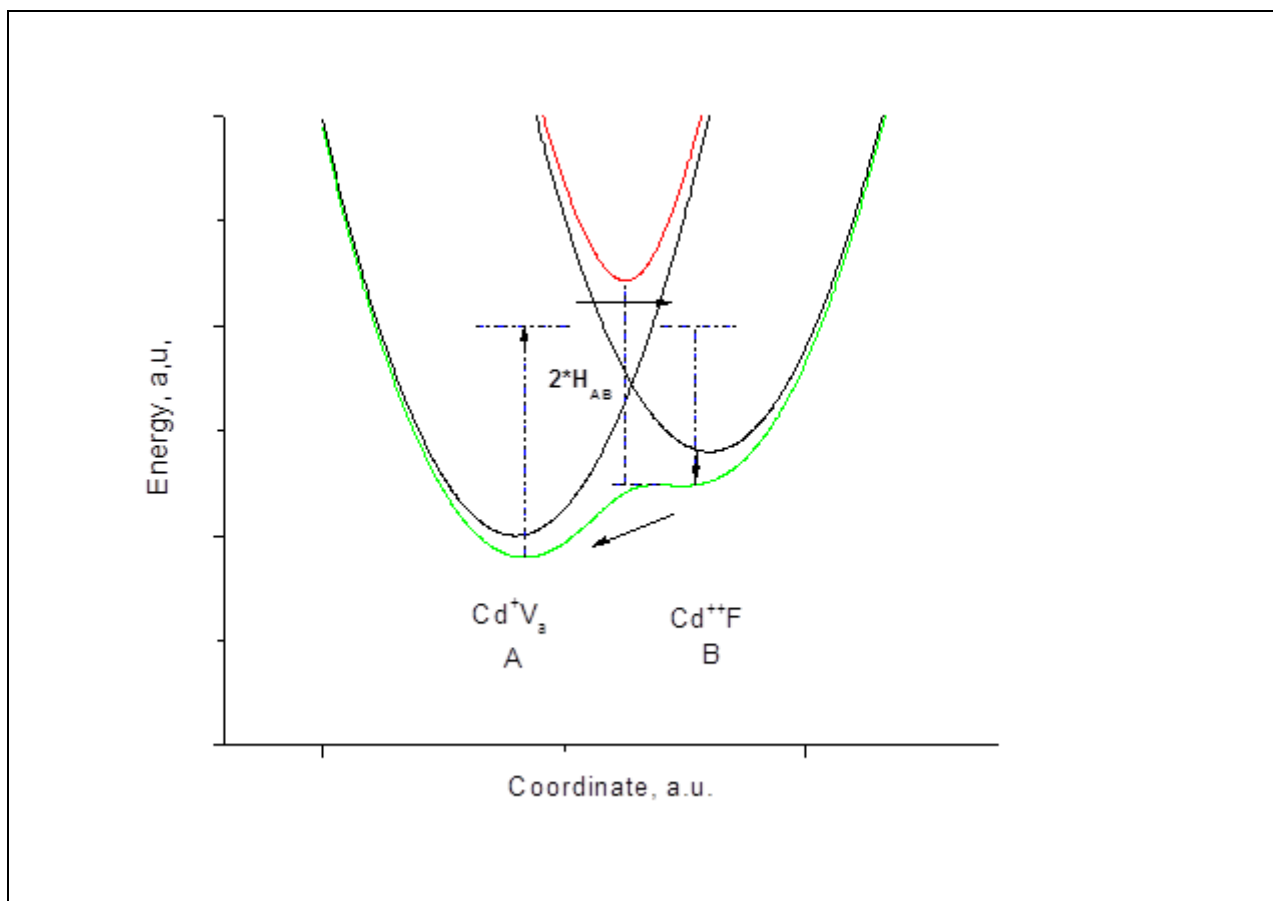


Рис.7 Схематическое представление ассиметричных комплексов A(Cd^+V_a) и B(Cd^{++}F) с переносом заряда по модели Маркуса. H_{AB} – интеграл перекрытия состояний Cd^+V_a и Cd^{++}F .

Свечение наблюдается только для центров, имеющих в своем составе одну или две анионные вакансии и имеющих более низкую симметрию. Наличие большого стоксового сдвига и схожесть спектров люминесценции $\text{Cd}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ и $\text{Zn}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ с люминесценцией РС центров, которые представляют собой F – центр около трехвалентного редкоземельного иона, указывает на то что свечение $\text{Cd}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ и $\text{Zn}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ представляет собой свечение возмущённого F – центра.

Разработана методика выращивания монокристаллов BaBrI и SrBrI с применением фильтрации расплава. Для проведения фильтрации, расплава исходных соединений была разработана оптимальная конструкция кварцевых ампул (рис. 8), состоящая из двух рабочих объемов, разделенных тонкой кварцевой трубкой. Один объем используется для предварительной сушки шихты и так же в объеме установлен кварцевый фильтр, пройдя через который расплавленное сырье стекает во второй объем ампулы. В качестве фильтрующего вещества использовалась кварцевая крупка после высокотемпературной обработки. Обладая высокими абсорбционными свойствами, крупка, способна связывать на своей поверхности оксидные и гидроксидные соединения. Отмечено, что визуально расплав становится более прозрачным.



Рис.8. Кварцевая ампула, состоящая из двух объемов. Слева ростовой объем, справа объем с кварцевым фильтром для фильтрации исходных соединений.

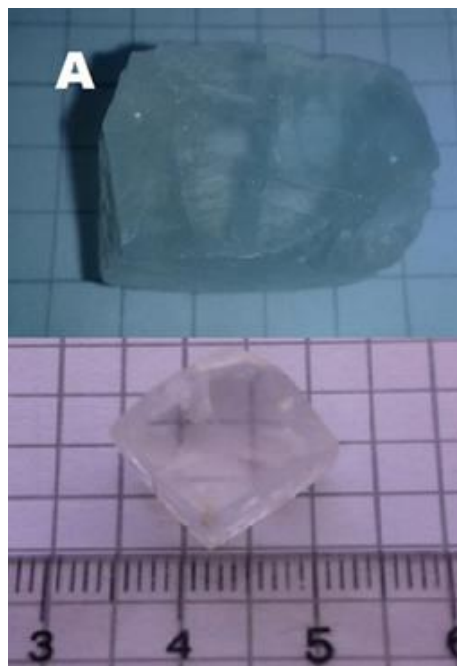


Рис.9. Кристалл BaBrI:Eu^{2+}

Полученные с использованием метода фильтрации кристаллы SrBrI:Eu^{2+} , а так же кристаллы BaBrI:Eu^{2+} отличаются более крупными размерами блоков и большей прозрачностью (рис.9). В полученных кристаллах наблюдается сильное растрескивание. Связано это с анизотропией коэффициента термического расширения вдоль кристаллографических осей. По литературным данным у схожей матрицы BaClI наблюдается увеличение коэффициента термического расширения по одной из плоскостей в два раза при охлаждении кристалла после роста от 600 до 200 оС. На основании этого, охлаждение кристаллов BaBrI и SrBrI проводилось со скоростью 5-7 °С/час, что значительно уменьшило количество трещин в кристаллах.

РАЗДЕЛ 2. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Получены результаты неэмпирических квантово-химических расчетов кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами In^{3+} и Ga^{3+} . Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса VASP. Проведена оценка ширины запрещенной зоны бездефектных кристаллов разными методами, оценка влияния примесных ионов на ширину запрещенной зоны, а также исследована возможность избавления от неглубоких ловушек путем введения примеси индия или галлия. Результаты расчетов представлены на рисунках 10, 11.

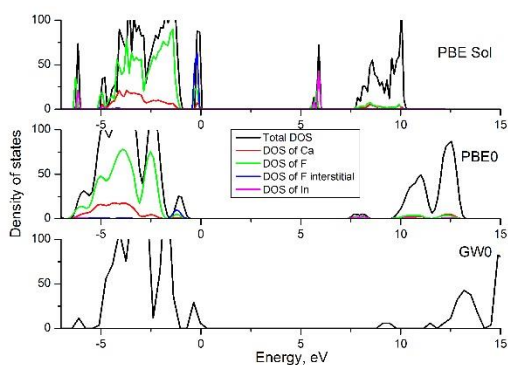


Рис.10. Плотность состояний, рассчитанная для кристалла $\text{CaF}_2:1\%\text{In}^{3+}$. Ноль шкалы энергии соответствует уровню Ферми.

Показано, что введение примесных ионов индия или галлия приводит к образованию в запрещенной зоне кристаллов, как уровней междоузельных ионов фтора, так и уровней примесных ионов. При увеличении концентрации данные уровни начинают сливаться с валентной зоной и зоной проводимости соответственно, что приводит к уменьшению запрещенной зоны кристаллов SrF_2 и CaF_2 на 1.6 – 2 eV. Таким образом, введение ионов индия или галлия как со-активаторов к кристаллам щелочно-земельных фторидов, активированных редкоземельными ионами, может улучшить сцинтилляционные свойства последних, вследствие уменьшения концентрации неглубоких ловушек, формирующихся в запрещенной зоне кристаллов вблизи дна зоны проводимости.

Кроме того, проводились исследования фотохромных центров в кристалле фторида кальция. Для расчета фотохромных центров были рассмотрены разные модели, однако в результате расчетов получилось, что фотохромному центру соответствует конфигурация « $\text{F}^- - \text{Re}^{3+}$ », а ионизированному фотохромному центру - « $\text{F} - \text{Re}^{3+}$ », то есть фотохромные центр - это вакансия, образованная рядом с трехвалентным ионом и захватившая один или два электрона. Оптимизация геометрии показала, что в случае PC центра происходит

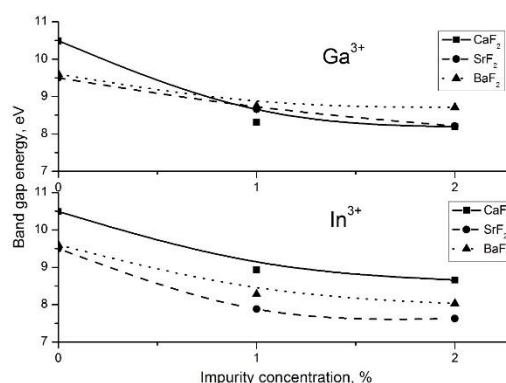


Рис.11. Зависимость величины запрещенной зоны кристаллов от концентрации примесных ионов. Расчеты выполнены с помощью гибридного функционала PBE0.

смещение редкоземельного иона в сторону вакансии (~ 0.1 Å), при этом смещения ближайших ионов кальция и фтора незначительны (~ 0.04 Å). В случае ионизированного PC - центра смещения редкоземельного иона не происходит, при этом наблюдаются значительные смещения ближайших ионов (~ 0.14 Å). Разница в геометрии дефекта приводит к сдвигу полос поглощения для PC⁺ - центров в высокоэнергетическую область, при этом количество полос и их интенсивность для двух центров схожи (рис.12).

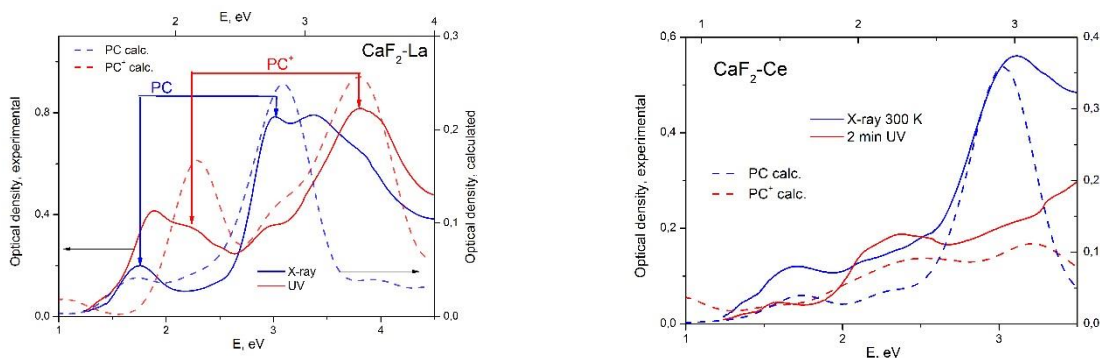


Рис.12. Рассчитанные спектры поглощения фотохромных центров в сравнении с экспериментальными данными.

Начато теоретическое исследование наночастиц фторидных материалов. В качестве отправной точки были исследованы малые нанокластеры $(CaF_2)_n$, где $n=2..10$. При помощи функционала плотности B3LYP с использованием базиса 6-31G были установлены механически стабильные конфигурации нанокластеров (Рис. 13). При этом для $n=5$ и $n=7$ устойчивых конфигураций, по всей видимости, не существует. Энергия образования нанокластеров, отнесенная на одну формульную единицу, систематически понижается с ростом n .

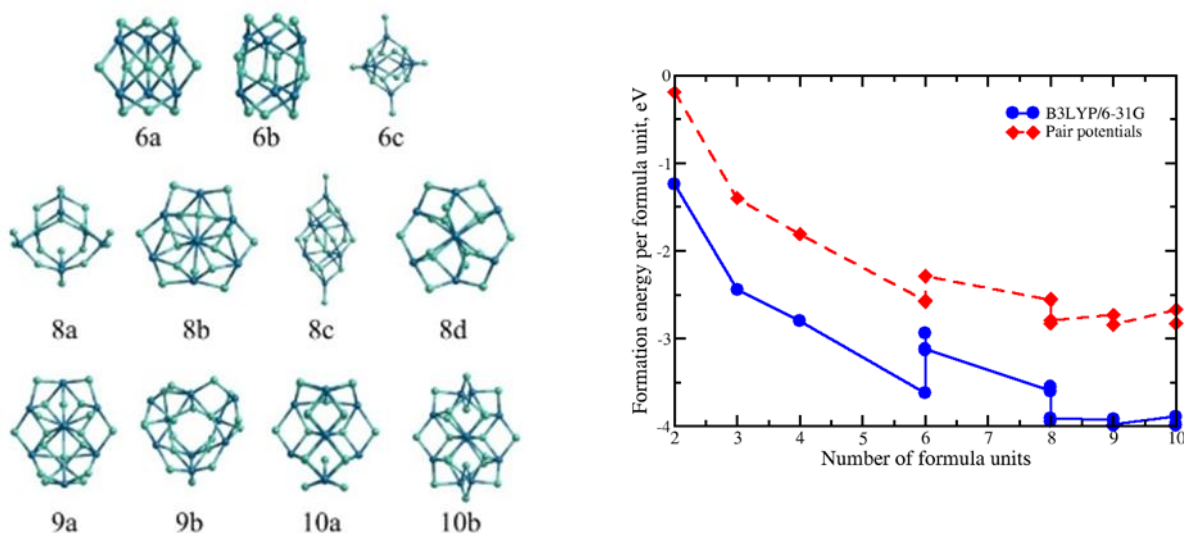


Рис. 13. Стабильные конфигурации наночастиц $(CaF_2)_n$ (слева) и энергии формирования в зависимости от n (справа).

Для дальнейших расчетов нанокластеров большего размера мы также протестировали метод молекулярной механики, в котором энергия нанокластеров

рассчитывается при помощи парных потенциалов Бакингема. Между энергиями, рассчитанными по методу DFT и парными потенциалами имеется систематическое отклонение: энергии DFT лежат примерно на 1.2 эВ ниже. В дальнейшем, после выявления структурных элементов в исследованных конфигурациях, для исследования нанокластеров будет применен разработанный нами метод PASS (Pattern assisted structure search) — шаблонный метод поиска структуры.

РАЗДЕЛ 3. ВЫСОКО-ЧИСТЫЕ КВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Изучены геолого-геохимические, изотопно-геохимические и минералого-петрографические исследования кварцитов толщ Уренгенурского участка. Уренгенурский участок представляет собой выход существенно кремнистой пачки иркутской свиты среднерифейского возраста в западном секторе Гарганской глыбы. На водораздельном хребте вдоль левого берега р. Оки наблюдаются белые и серые с розоватым и буроватым оттенком карбонатно-кремнистые ритмично-полосчатые породы, в которых переслаиваются микрозернистые кварциты-силициты и известняки. Осадочно-метаморфогенные отложения изученного участка представляет собой моноклинально залегающую в направлении СЗ 320-340 градусов с углами падения до 10 градусов толщу. Она разбита системой субвертикальных разрывных нарушений различного масштаба, которые вызывают незначительную ундуляцию прослоев и разброс наблюдаемых значений азимутов и углов падений. Подобные волнообразные изгибы пластов отмечаются и в пределах Ока-Урикского кварцитоносного узла (месторождение Бурал-Сардык), но имеют большие масштабы. Мощность отдельных прослоев карбонатов в кварцитах в северо-западной части хребта от первых миллиметров до первых сантиметров. В юго-восточной части карбонатные прослои не наблюдаются и кварциты приобретают монотонную массивную текстуру по всему объему породы.

Видимая мощность кварцитовой пачки составляет около одного километра. К западу они постепенно сменяются существенно карбонатными породами (серые и темно-серые известняки), которые прорываются интрузивным телами палеозойского мункусардыкского комплекса.

В подстилающих кварцитовую пачку кремнисто-карбонатных породах, выходящих на поверхность на юго-восточном склоне хребта, отмечаются прослои талька мощностью до 20 см с зеркалами скольжения. Кремнисто-карбонатные породы на этом участке имеют падение по азимутам от 290 до 325 градусов с углами падения от 7 до 25 градусов. Они изгибаются в изоклинальные складки (падение восточного крыла 170° под углом 25°). Кроме того, на этом участке отмечаются тектонические брекчии, сложенные породами вмещающей рамы.

Кварциты Уренгенурского участка, развитые вблизи контакта с интрузивным телом мункусардыкского комплекса, испытали значительное загрязнение породообразующими (до двух порядков), редкими и редкоземельными элементами и контаминацию изотопов кислорода, отражающуюся в смещении изотопного состава $\delta^{18}\text{O}$ от 29,3 до 27,1 ‰ в направлении от исходных кварцитов к приконтактовым.

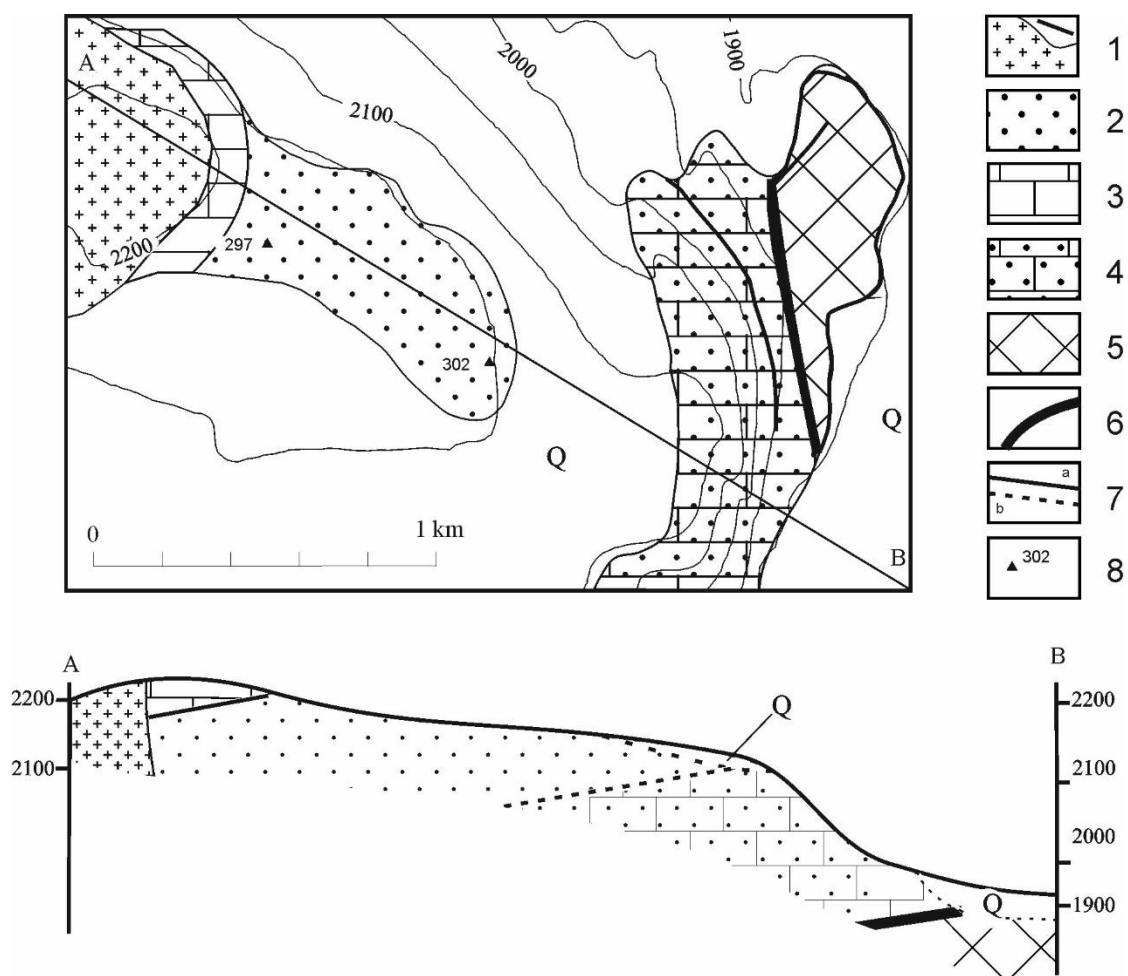


Рис.14. Геологическая схема Уренгенурского участка (схема составлена по материалам В.Н.Яшина и А.А.Савченко с дополнениями и изменениями). 1 – интрузии мункусардыского комплекса; 2 – серые и светло-серые, массивные и полосчатые микрозернистые кварциты с прослоями карбонатов; 3 – карбонаты; 4 – кремнисто-карбонатные породы; 5 – раннепротерозойские кристаллические породы фундамента Гарганской глыбы; 6 – разрывные нарушения; 7 – элементы залегания; 8 – места отбора проб для изотопно-геохимических исследований.

Кварциты Уренгенурского блока представляют собой слабоизмененные породы Гарганской кварцитоносной провинции. Проведено детальное минералогическое петрографическое исследование кварцитов по разрезу, где пробы отбирались с интервалом 100 м (всего 12 шлифов). Породы разреза характеризуются массивной текстурой с различной степенью проявления слоистости. Линзовидно-слоистая микротекстура в породах разреза просматривается неравномерно, на отдельных участках наблюдается плейчатость.

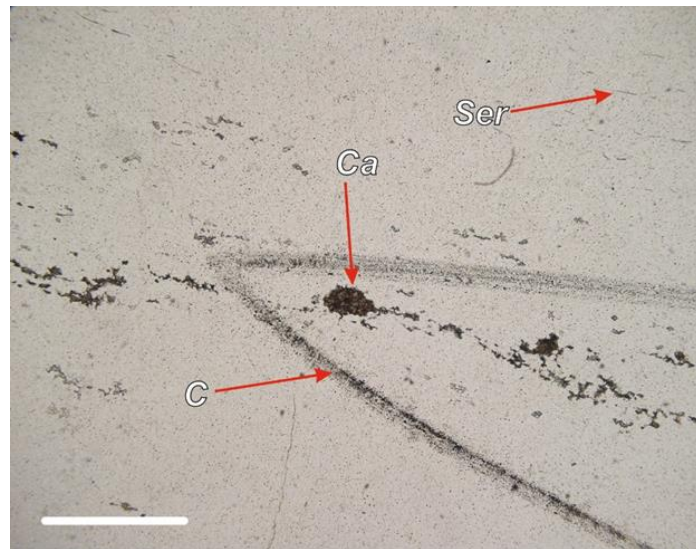


Рис. 15. На фоне кварцевого агрегата вкрапления кальцита (Ca), иголки серицита (Ser) и полоса углеродистых вкраплений (C). Масштабная линейка составляет 1 мм. Фото сделано при параллельных поляризаторах. Образец ВС-295

Все агрегаты, слагающие породу, вытянуты в направлении общей слоистости. Основная масса породы сложена средне-, мелко- и микробластовыми агрегатами кварца на 97-99%, эти агрегаты неправильной округлой и изометричной формы мозаичного облика с раковистыми и ровными границами. Второстепенные минералы представлены серицитом и кальцитом (рис. 15, 17). Количественное соотношение кальцита и серицита в породах разреза разное. На отдельных участках шлифов микроструктура породы порфиробластовая (рис. 16). Порфиробласты кварца слагают порядка 15-50% породы и представлены преимущественно линзовидными, миндалевидными, реже изометричными, ленточными и реже неправильной удлинённой формы агрегатами (рис. 16).

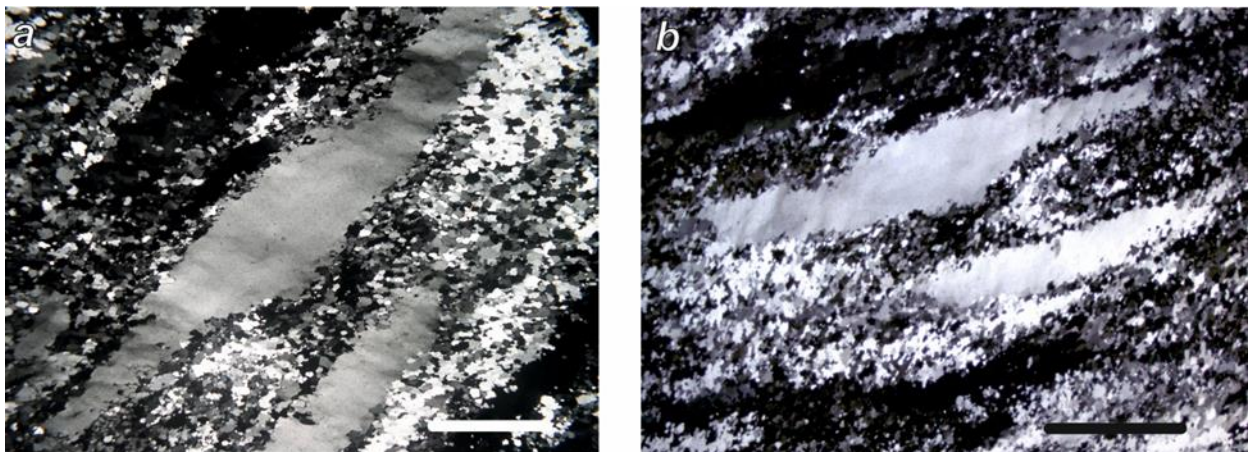


Рис. 16. Порфиробластовая микроструктура в кварците. В центре порфиробласты кварца разнообразной формы среди основной массы мелко- и микробластовых агрегатов. Масштабная линейка составляет 1 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах. Образец ВС-302.

Часть порфиробластов ориентирована в направлении слоистости, другая часть – в крест. Размеры порфиробластов варьируют в широком диапазоне от 0,1 до 5 мм по длинной оси. В начале разреза (пробы ВС-293, ВС-294, ВС-295 наиболее приближенные к гранитоидам)

в исследованных кварцитах отмечается наибольшее количество второстепенных примесей (кальцита, серицита, углеродистой пыли) 3-10% породы (рис. 1), в центре разреза (пробы ВС-296, ВС-297, ВС-298, ВС-299, ВС-300) отмечаются кварциты с минимальным количеством примесей или их полным отсутствием (единичные иголки серицита и вкрапления кальцита).

Крайняя проба разреза, наиболее удаленная от гранитоидов (проба ВС-302) отличается повышенным содержанием кальцита, который присутствует в виде порфирибластов неправильной формы; в виде тонких прослоев и микролинз толщиной до 0,5 мм. Серицита в этом образце значительно меньше, чем кальцита и распределен он по породе неравномерно в виде единичных иголочек, реже чешуек.

В структурно-текстурном отношении можно сказать, что образцы из начала разреза характеризуются более ясно просматриваемой микрослоистостью и даже плейчатостью, а в образцах из центральной части разреза слоистость проявлена слабее. В том же направлении происходит увеличение доли порфирибластов кварца в основной массе породы, в образцах из конца разреза их уже до 50% (рис. 17).

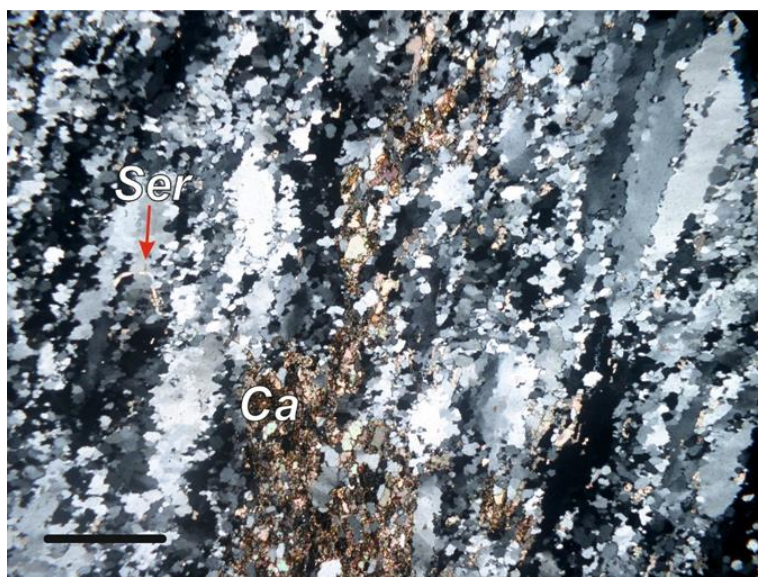


Рис. 17. Кварцит слоистой микротекстуры. Кальцит (Ca) среди агрегатов кварца. Масштабная линейка составляет 0,5 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах. Образец ВС-302.

При визуальном изучении препаратов как в проходящем, так и в отраженном свете флюидных включений в агрегатах кварца не обнаружено

Изучение минерального и геохимического состава кремнисто-карбонатных пород иркутской свиты на Уренгенурском участке позволяет предполагать, что они интенсивных наложенных изменений, кроме регионального метаморфизма фации зеленых сланцев, не испытали. Незначительное воздействие факторов рудообразования к формированию продуктивных тел высокочистых кварцитов не привели.

РАЗДЕЛ 4. ОПТИЧЕСКОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО И МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В настоящее время в силовой лазерной оптике широко используется оптически однородное кварцевое стекло. Требования к оптической однородности очень высокие. Разброс показателя преломления по объему должен быть $\Delta n \leq 10^{-6}$.

Известно, что диоксид кремния имеет разные полиморфные модификации, существенно отличающиеся как строением, так и основными физическими параметрами. Основными из них, имеющими большое значение для разработки процессов обогащения кварцевых концентраторов и получения стекла имеют модификации α, β -кварца и α, β -кристобалита. Диаграмма фазовых превращений диоксида кремния представлена на рисунке 18 [5]. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ кварц быстрый, происходит практически мгновенно при температуре 573°C . Переход же β -кварц $\rightarrow \alpha$ кристобалит носит реконструкционный характер и происходит медленно [6]. При быстром нагреве при температурах порядка 1470°C происходит образование расплава и, соответственно, при охлаждении образование стекла, в которых сохраняется ближний порядок, соответствующий структуре кварца. Если же процесс проводить так, что вначале получить полное полиморфное превращение кварца в кристобалит, то при температурах порядка 1727°C будет образовываться расплав, а при охлаждении стекло, имеющие ближний порядок кристобалита. Во всех промежуточных случаях мы будем иметь расплав и стекло переменной плотности, сохраняющие порядок кварца и кристобалита.

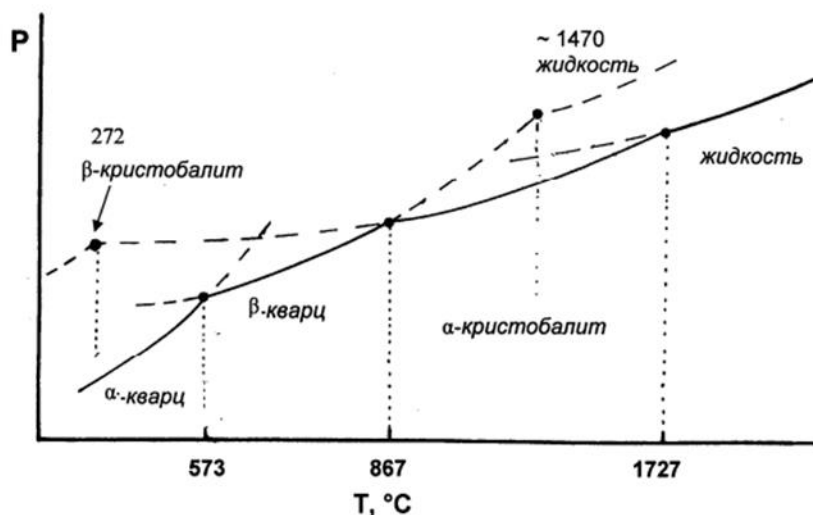


Рис. 18. Диаграмма фазовых превращений диоксида кремния.

В таблице 1 приведены значения плотности и показатели преломления кварца, кристобалита и усредненные значения коэффициента для стекла. Как видно из анализа таблицы, значения плотности и показателя преломления кварца и кристобалита отличаются друг от друга во втором знаке. Поэтому, без разработки специальных режимов получения стекла из минерального сырья не возможно получение оптически однородного стекла, соответствующего требованиям силовой лазерной оптики.

Таблица 1. Полиморфные модификации диоксида кремния.

Фазы	Плотность, г/см ³	Сингония	Область стабильности, °С	Показатель преломления
Кварц (α)	2,65	Тригональная	< 573	1,544
Кварц (β)	2,51	Гексагональная	> 573	
Кристобалит (β)	2,21	Кубическая	> 1470	
Кристобалит (α)	2,27	Тригональная	< 268	1,487
Стекло	2,2	Рентгеноаморфный		1,46

Оптически однородное кварцевое стекло получают в настоящее время из синтетического диоксида кремния, производимого либо гидролизом, либо газопламенным окислением четыреххлористого кремния [7]. Возможно получение оптически однородного кварцевого стекла на кристобалита, производимого из аморфного диоксида кремния, получаемого гидролизом тетраэтоксисилана [8]. Это стекло марки КС-4В, разработанное «Институтом реактивов», г.Москва и «Институтом химии силикатов РАН», г. Санкт-Петербург [9].

Нами начаты исследования по возможности создания оптически однородного кварцевого стекла на основе природных (СК-суперкварциты, МК-мелкозернитые) Восточного-Саяна (месторождение Бурал-Сардык) [10,11]. В таблице 2 приведены результаты исследования полиморфного превращения кварц → кристобалит, выполненные на особо-чистых кварцевых концентратах, полученных на основе высоко-чистых кварцитов месторождения

Таблица 2. Температуры и кинетика фазового перехода кварц-кристобалит Бурал-Сардык.

Температура, °С	Тип	Время, мин					
		60		90		180	
		V	VK	V	VK	V	VK
1400	МК	97	3	96	4	96	4
	СК	99	1	97	3	96	4
1450	МК	91	9	84	16	46	54
	СК			98	2	75	25
1500	МК	60	40	57	43	9	91
	СК	98	2	79	21	73	27
1550	МК	21	79	11	89	6	94
	СК	75	5	55	45		

Примечание: V – фаза кварца, VK – фаза кристобалита, анализы выполнены А.Н.Сапожниковым

Как видно из анализа таблицы 2, не удастся получить 100 % фазы кристобалита даже при температурах значительно выше начала фазового перехода и при достаточно больших временах выдержки (до 3-х часов). Причем, чем чище материал (СК), тем большее время нужно для перехода. На практике такой процесс осуществить будет достаточно сложно. Из всех типов кварцевых концентратов, приведенных в таблице 2 методом вакуумно-компрессионной плавки при максимальном давлении 5 бар получены оптические стекла (рис. 19), соответствующие по своим оптическим характеристикам стеклам марки КИ [12].

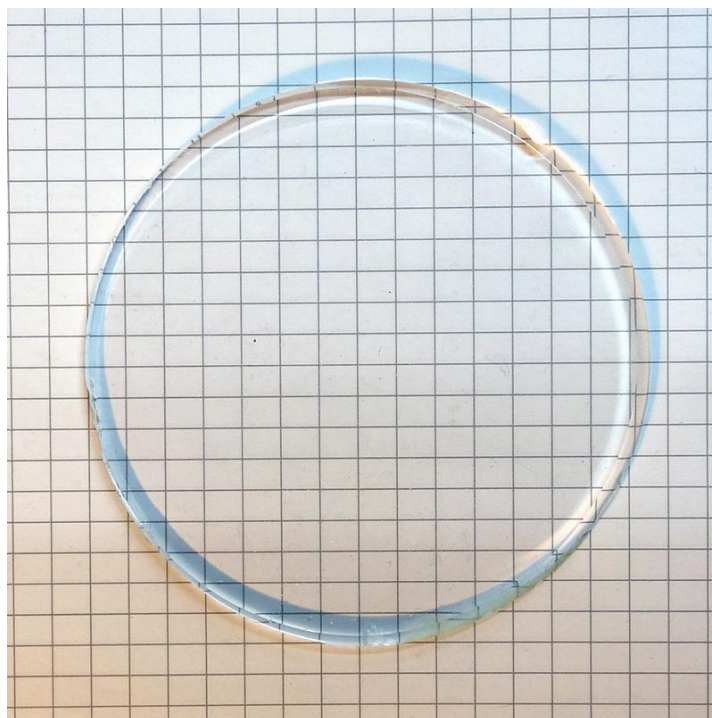


Рис. 19. Стекло из кварцевых концентратов суперкварцита, давление 5атм

В спектрах люминесценции полученных стекол наблюдается две полосы в области 390 и 285-290 нм (рис.20.а), связанные с триплет-синглетными и синглет-синглетным переходами в кислородно-дефицитных центрах Ge-ODC(II) [13,14]. Полоса возбуждения находится в области 240 нм. Обнаружены различия в спектрах люминесценции и ЭПР для стекол, полученных из кварца различных модификаций (кварц, кристобалит) (рис.20 б). В спектрах люминесценции стекол, полученных из кварцитов содержащих большее количество фазы кристобалита (60-70 %), наблюдается наиболее значительный вклад синглетной люминесценции в области 285-290 нм (синглет-синглетный переход $1S_1-1S_0$). В то время как в спектрах люминесценции стекол, полученных из альфа-кварца, наиболее интенсивная полоса 390 нм, связанная с триплет-синглетными переходами $3T_1-1S_0$ (триплетная люминесценция).

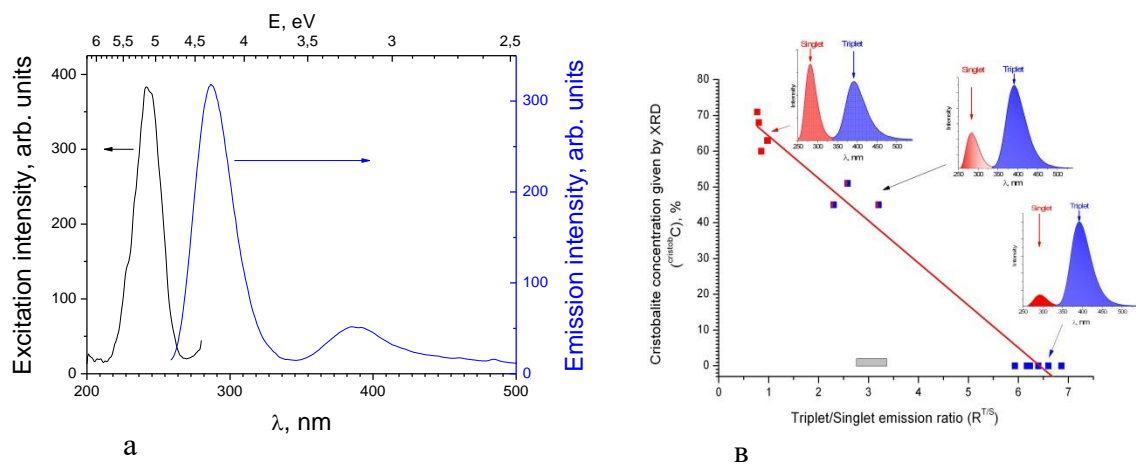


Рис.20 а) спектр фотолюминесценции кварцевого стекла, измеренный при 77 К. Длина волны возбуждения 240 нм; в) сравнение спектров люминесценции кварцевых стекол, полученных из кварцитов с различным содержанием фазы кристобалита и альфа-кварца. %-содержание фазы кристобалита в исходном сырье, RT/S- соотношение интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции.

Полученный результат имеет важное значение для создания метода характеристики структуры стекла.

Исследована макро- и микроструктура слитков мультикристаллического кремния (6N), выращенного методом Бриджмена из металлургического кремния высокой чистоты (5N). Установлены взаимозависимости электрофизических свойств слитков (распределение времени жизни и диффузионной длины неравновесных носителей заряда, ННЗ, мкс и мкм, соответственно) от геометрических и кристаллографических параметров макроструктуры. А именно, выявлены характерные соотношения специальных и случайных границ в слитках мультикремния (60% - специальные, 40% - случайные границы), выращенных при скоростях перемещения тигля, не превышающих 5 мм/ч. Большую часть специальных границ, составляют $\Sigma 3$ границы. Это соотношение реализовано в основном за счёт присутствия в макроструктуре крупных зёрен с множественными когерентными двойниками (Рис. 21). При данном соотношении границ зёрен среднее время жизни ННЗ составляет 3 мкс. Однако ожидаемых высоких средних значений времени жизни ННЗ не выявлено. Скорее, наоборот, в этих областях значения времени жизни ННЗ для некоторых областей резко снижаются.

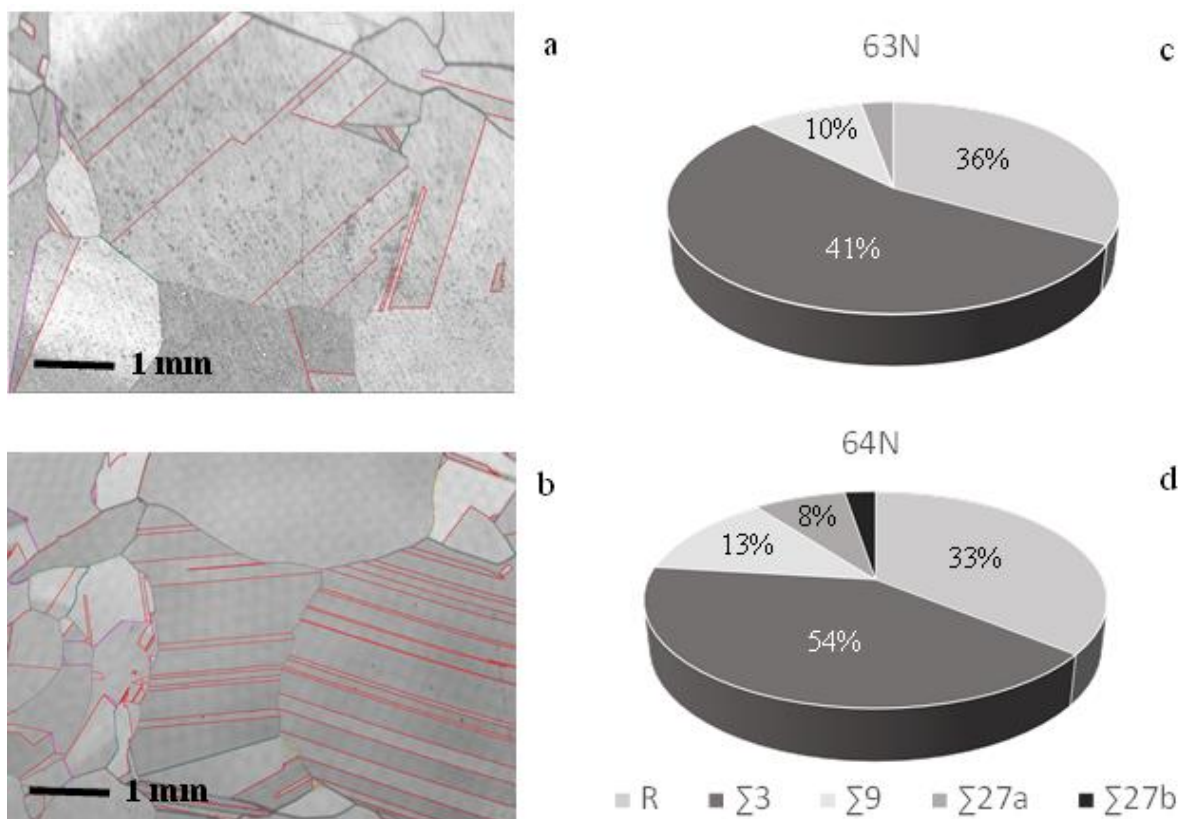


Рис. 21. Распределение межзёренных границ в мультикремнии. Карты распределения специальных границ EBSD: а – в 63N; б – в 64N; с, d – диаграммы соотношения границ зёрен в 63N и 64N.

Показано, что деградация параметра времени жизни ННЗ непосредственно связана с кристаллографическими параметрами зёрен, образующих $\Sigma 3$ границы. В таблице 3

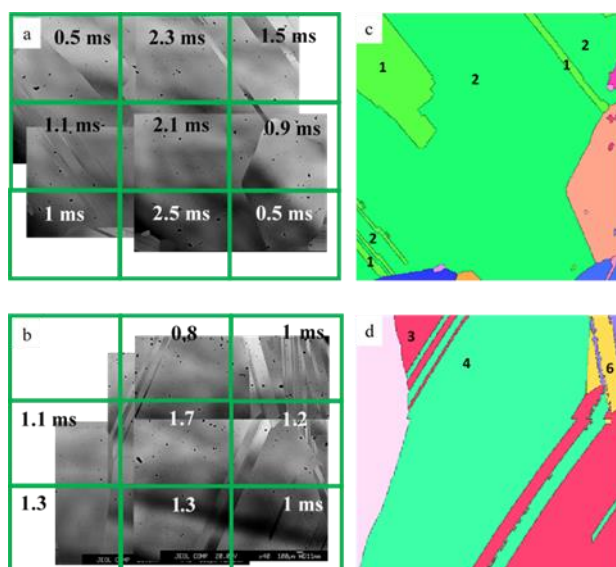


Рис. 22. Распределение времени жизни ННЗ на поверхности образцов: а, б – изображения EPMA со значениями времени жизни ННЗ поверхности образцов 63N и 64N, соответственно; с, d – карты EBSD 63N и 64N, соответственно. Таблица 3. Кристаллографические параметры зёрен и границ 1-6 (Рис. 22)

приведены кристаллографические параметры зёрен и границ, которые оказывают влияние на электрофизические свойства мультикремния (рис.22а).

Таблица 3. Кристаллографические параметры зёрен и границ 1-6 (Рис. 22)

Grain	Углы Эйлера			Индексы Миллера зерна [hkl]	P (hkl)	Угол разориентации $\Theta^0(\text{GB})$	Плоскость скольжения	ось вращения границы	Тип границы
	ϕ_1	ϕ	ϕ_2						
1	63.8	40.7	273.1	-101	$\frac{an}{\sqrt{2}}$	70,9	-1-1-1	-1-10	$\Sigma 3$ кручения
2	180.8	44.7	172.6	011	$\frac{an}{\sqrt{2}}$				
3	345.2	10.4	34.1	116	$\frac{an}{\sqrt{38}}$	60.14	2 1 -4	111	$\Sigma 3$ наклона
4	234.8	44.1	103.8	414	$\frac{an}{\sqrt{33}}$				
5	231.3	21.1	84.5	106	$\frac{an}{\sqrt{37}}$	59.834	212	-111	$\Sigma 3$ наклона
6	129.8	39.7	215.4	-1-22	$\frac{an}{\sqrt{9}}$				

Из данных Таблицы 1 видно, что $\Sigma 3$ границы имеют два варианта угла разориентации – 600 и 700. Причём, $\Sigma 3$ (700) образуют зёрна с малой ретикулярной плотностью ($\rho(\text{hkl})$). Предположение о том, что $\Sigma 3$ (700) кручения проявляют аномально повышенную рекомбинационную активность (до 24%), подтвердилось с помощью исследований наведённым током, индуцированным электронами и лазером (Рис. 23).

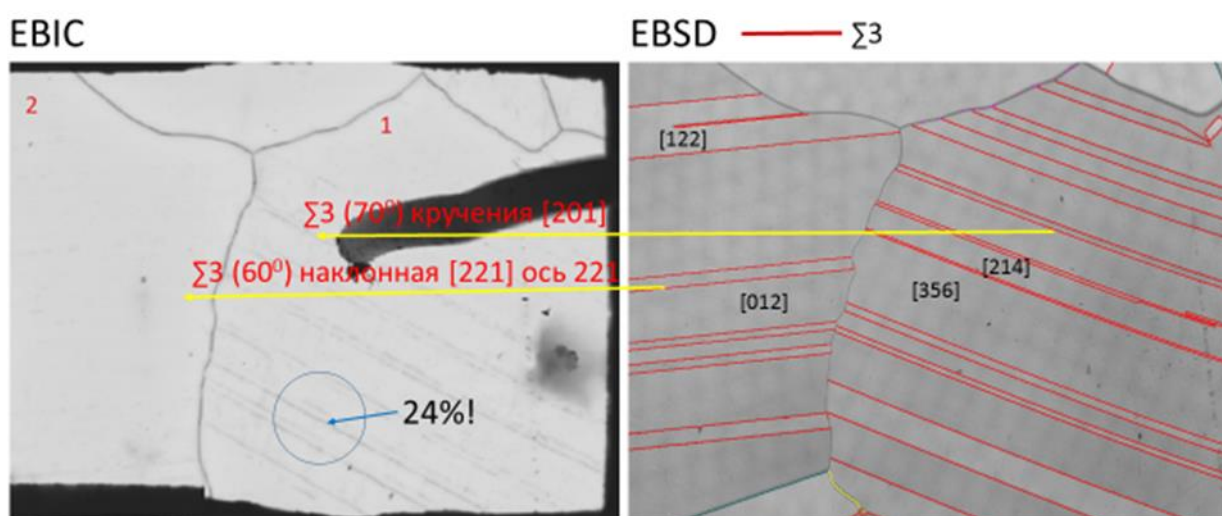


Рис. 23. а – исследования EBIC образца 64N; б – исследования EBSD образца 64N.

В зёрнах 1 и 2 (Рис. 3, а) присутствуют множественные когерентные двойники ($\Sigma 3$ границы, Рис 3, б). Но рекомбинационную активность проявляют лишь $\Sigma 3$ (700) кручения в то время, как $\Sigma 3$ (600) наклона остаются электрически нейтральными. Кроме того, ретикулярная плотность зерна 1 (точнее, его субзёрен с индексами Миллера [356] и [214]) также, как и для зёрен 1 и 2 (Таблица 1) составляет $\frac{an}{\sqrt{2}}$. Следовательно, можно сделать вывод о наиболее вероятном механизме образования электрически активных $\Sigma 3$ границ. В

процессе роста зёрна с малой ретикулярной плотностью имеют более высокую скорость кристаллизации, более «рыхлую структуру» и, соответственно, более высокую плотность дислокаций. Поскольку границы, обнаруженные в подобных зёрнах, являются границами кручения, то дислокации преимущественно винтовые. Не исключены также и системы винтовых и краевых дислокаций. В любом случае, данные дефекты могут являться эффективными каналами диффузии примесей, в зависимости от скорости кристаллизации и содержания примесей в исходном кремнии, последние могут либо равномерно распределяться в объеме зерна в дислокациях, либо диффундировать вдоль $\Sigma 3$ (700) кручения. Структура границ и дислокации планируется до конца 2018 года исследовать с помощью электронной микроскопии высокого разрешения для установления механизма их образования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения работ задания 2018 года выполнены в полном объеме и получены следующие основные результаты:

1. Фотоперенос электрона с двухвалентного лантаноида-акцептора на трехвалентный лантаноид-донор в кристаллах BaF_2 при комнатных температурах сопровождается встречным перемещением зарядокompенсирующего междоузельного фтора.
2. Эффективной видимой апконверсионной люминесценцией инфракрасного возбуждения 980 нм в видимое излучение в кристаллах щелочноземельных фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с двойной активацией обладают пары Yb-Ho , Yb-Er .
3. Обнаружены три типа одновалентных Cd^+ и Zn^+ центра различающихся симметрией окружения. Свечение наблюдается только для центров, имеющих в своем составе одну или две анионные вакансии и имеющих более низкую симметрию. Свечение $\text{Cd}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ и $\text{Zn}^+\text{V}_a(\text{C}_{3v})$ представляет собой свечение возмущённого F – центра.
4. В кристаллах BaBrI:Eu^{2+} имеют место два основных механизма передачи энергии центрам свечения: передача энергии от автолокализованных экситонов и задержанный механизм с участием F и дырочных центров.
5. Разработана методика выращивания монокристаллов BaBrI и SrBrI с применением фильтрации расплава на обогащенной кварцевой крупке после ее высокотемпературной обработки.
6. На основе неэмпирических квантово-химических расчетов кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами In^{3+} и Ga^{3+} показано, что введение примесных ионов индия или галлия приводит к образованию в запрещенной зоне кристаллов, как уровней междоузельных ионов фтора, так и уровней примесных ионов, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны кристаллов SrF_2 и CaF_2 на 1.6 – 2 eV.
7. На основе геолого-геохимических, изотопно-геохимических и минералого-петрографических исследований кварцитов толщ Уренгенурского участка показано, что породы иркутной свиты среднерифейского возраста на Уренгенурском участке в западном секторе Гарганской глыбы имеют моноклиальное падение в северо-западном направлении с азимутами от 290^0 до 325^0 и с углами падения от 7 до 25^0 .
8. Изучение флюидных включений, минерального и химического состава пород позволяет сделать заключение о том, что кварциты Уренгенурского блока не испытали интенсивных наложенных изменений, кроме регионального метаморфизма фации зеленых сланцев, а незначительное воздействие рудообразующих факторов к формированию продуктивных тел высокочистых кварцитов не привели.

9. Обнаружена зависимость соотношений синглетной и триплетной компонент люминесценции германиевых центров в кварцевом стекле в зависимости от соотношении полиморфных модификаций кварца и кпистоболита в исходной шихте для плавки стекол. Полученный результат имеет важное значение для создания метода характеристики структуры кварцевого стекла.

10. Выявлены характерные соотношения специальных и случайных границ в слитках мультискремния (60% - специальные, 40% - случайные границы), выращенных при скоростях перемещения тигля, не превышающих 5 мм/ч. Большую часть специальных границ, составляют $\Sigma 3$ границы. Это соотношение реализовано в основном за счёт присутствия в макроструктуре крупных зёрен с множественными когерентными двойниками.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.

1. A V Egranov, E A Radzhabov, V F Ivashchkin, M A Semenova and I E Vasil'eva Radiation defects in CaF_2 and SrF_2 crystals doped with cadmium or zinc // *J. Phys.: Condens. Matter* — 2008— Vol. 20 — P. 465213.
2. А.В. Егранов, Е.А. Раджабов, А.И. Непомнящих, В.Ф. Ивашечкин, И.Е. Васильева Радиационное дефектообразование в кристаллах фтористого стронция и кальция, активированных двухвалентными ионами кадмия или цинка. // *ФТТ* — 2008. — том 50, №9. — С. 1672-1678.
3. A.V. Egranov, T.Yu. Sizova, R.Yu. Shendrik, N.A. Smirnova Instability of some divalent rare earth ions and photochromic effect. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2016 — Vol. 90. — P. 7–15
4. Brunschwig, Bruce S., Carol Creutz, and Norman Sutin. Optical transitions of symmetrical mixed-valence systems in the class II–III transition regime.// *Chemical Society Reviews* — 2002. — Vol. 31.3 — P.168-184.
5. В.П.Прянишников. /Система кремнезема. — Л., 1971, — стр.9.
6. А. П. Жабоедов, А. И. Непомнящих, О. Н. Соломеин. Кварцевые концентраты из кварцитов Восточного Саяна // *Известия РАН*. — 2017 — Серия физическая — т. 81, № 9, — С. 1232–1237.
7. R.Bruckner. Properties and structure of vitreous silica. 1// *J.Non-Crystalline solids*. — 1970. — P. 123-175.
8. А. Г. Боганов, Е. М. Дианов, Л. С. Корниенко и др. Безгидроксильное кварцевое стекло для волоконных световодов с малыми потерями и его сравнительные радиационно-оптические свойства // *Квантовая электроника*». — 1977. — № 5 — С. 996-1003.
9. ОАО “ММЗ”. Стекло кварцевое оптическое. Технические условия ТУ 5933-030-12617929-98 — 1998.
10. Е.И. Воробьев, А.М. Спиридонов, А.И. Непомнящих, М.И. Кузьмин. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // *ДАН*, — 2003. — т. 390, №2. — С. 219-223.
11. Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П и др. Оптическое кварцевое стекло на основе суперкварцитов Восточных Саян// *Физика и химия стекла*. — 2017. — т.43, №3. — С. 288-295.
12. ГОСТ 15130-86. Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия. — М., 1986. — 31 с.
13. A.N. Trukhin, A. Boukenter, Y. Ouerdane, S.Girard. γ -ray induced GeODC(II) centers in germanium doped α -quartz crystal//*Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2011. — Vol. 357. — P. 3288–3291.
14. A.V. Amosov, A.O. Rybalovsky. Oxygen-deficient centers in silica glasses: a review of their properties and structure//*Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1994. — Vol. 179. — P.75-83.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список статей за 2018 год по теме

1. А.И. Непомнящих, А. А.Шалаев, Т. Ю. Сизова, А. С. Паклин, А.Н. Сапожников, Л. А. Павлова. Температуры начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла// Кристаллография, 2018, Vol. 63, No. 2, pp. 314–319. DOI:10.1134/S1087659618020128 (ИФ = 0,762 Q4)
2. Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю. Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна. // Физика и химия стекла, 2018, 44 (2), стр. 169-177, (ИФ = 0,699 Q3)
3. Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Федоров А.М. Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита// Неорганические материалы, 2018, № 8, стр. 850-853 (ИФ = 0,699 Q4)
4. Непомнящих А.И., Елисеев И.А., Елкин К.С. Способ очистки металлургического кремния // Патент РФ № 2645138. Заявка №2016149680, приоритет от 16.12.2016.
5. E. A. Radzhabov. Spectroscopy of divalent samarium in alkaline earth fluorides // Optical Materials, 2018, V. 85, P. 127-132 DOI: 10.1016/j.optmat.2018.08.044 (ИФ = 2,320 Q2)
6. Sofich D., Tushinova Y.L., Shendrik R., Bazarov B.G., Dorzhieva S.G., Chimitova O.D., Bazarova J.G. Optical spectroscopy of molybdates with composition $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (Ln: Eu, Tb) // Optical Materials, 2018, V. 81, P. 71-77. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.028 (ИФ = 2,320 Q2)
7. A. A. Shalaev , R. Shendrik , A. S. Myasnikova, A. Bogdanov, A. Rusakov , A. Vasilkovskiy “Luminescence of BaBrI and SrBrI single crystals doped with Eu^{2+} ”// Optical materials, 2018, 79, pp. 84-89, (ИФ = 2,320 Q2)
8. С.М. Пещерова, Е.Б. Якимов, А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова, О.В. Феклисова и Р.В. Пресняков. Электрическая активность протяжённых дефектов в мультикремнии //Физика и техника полупроводников, 2018, вып.2, С 266-271 (ИФ = 0,672 Q4)
9. Непомнящих А.И., Пресняков Р. В. Распределение примесей в процессе выращивания мультикристаллического кремния // Неорганические материалы, 2018, т.54, № 4, стр. 335-339. (ИФ = 0,699 Q4)
10. М.А. Михайлов, С.Г. Мамонтова, Т.В. Демина, О.Ю. Белозерова, Л.А. Богданова Существование стабильной и метастабильных (кристаллической и рентгено-аморфной) модификаций (на примере Mg-Al-Be-силикатов) // Поверхность., 2018, № 8. – С. 24-29 (ИФ = 0,359 Q4)
11. С.Г. Мамонтова, М.А. Михайлов, Л.А. Богданова, О.Ю. Белозёрова. Фазовые ассоциации и кристаллохимическое наследование при субсолидусной кристаллизации Be-Mg-Al-силикатов // Поверхность, 2018, № 12. – С. 76-80 (ИФ = 0,359 Q4)
12. Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Буазо Б., Теруков Е.И. Радиационные эффекты и оптические свойства алюмоборосиликатных стекол, легированных рз ионами// Физика и химия стекла, 2018, 44 (4), Стр. 430-440 (DOI: 10.1134/S1087659618040090) (ИФ = 0,699 Q3)
13. Yurev M.Y., Mysovsky A.S. Theoretical study of small calcium fluoride nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series, 2018, 1115(5), 052013 DOI: 10.1088/1742-6596/1115/5/052013 (Scopus)
14. В.Ю. Лазебных, А.С. Мысовский, Л.Н. Сеница, А.А. Луговской, Исследование колебательного спектра молекул H_2 в аэрогеле, Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 10, с. 697 – 699 (ИФ = 1,384 Q3)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Список исполнителей задействованных в программе.

Научные сотрудники

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

Инженеры-исследователи, аспиранты

15.	Софич Д.О.	Аспирант
16.	Зимин М.Д.	Аспирант
17.	Костерев А.Н.	Аспирант
18.	Дергин А.А.	Аспирант
19.	Иванов А.А.	Аспирант

Инженерно-технический персонал

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