

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации

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

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

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ИГХ СО РАН,

д.г.-м.н. \_\_\_\_\_ А.Б.Перепелов

\_\_\_\_\_ января 2021 г

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Кристаллические и аморфные функциональные материалы с прогнозируемыми  
свойствами

№ 0350-2019-0002

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

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

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

\_\_\_\_\_ А.И. Непомнящих

Иркутск 2020

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель  
проекта, доктор физико-  
математических наук,  
профессор

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

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

Руководители блоков:

доктор физико-  
математических наук

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

Е.А. Раджабов (блок 1)

кандидат физико-  
математических наук

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

А.С. Мысовский (блок 2)

кандидат геолого-  
минералогических наук

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

А.М. Федоров (блок 3)

Нормоконтроль

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

Т. Ю. Гармышева

## РЕФЕРАТ

Отчет включает 69 стр., 42 рисунка; 9 таблиц, 63 литературных источников, 2 приложения.

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

В процессе выполнения работ в 2020 году получены следующие результаты:

В кристаллах фторидов щелочноземельных металлов с двойной активацией ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в области 8-11 эВ наблюдаются широкие полосы возбуждения переходов 4f-5d ионов  $\text{Er}^{3+}$ , излучающих в зеленой и красной областях спектра. На фоне спектра возбуждения обнаружены узкие спектральные провалы, которые обусловлены линиями поглощения переходов 4f-5d в ионах  $\text{Yb}^{3+}$ .

В результате исследований радиационных дефектов в широкозонных диэлектриках, активированных рядом катионных примесей обнаружена неустойчивость некоторых двухвалентных состояний редкоземельных ионов и одновалентных состояний переходных ионов, приводящая к перестройке ближайшего окружения.

На основе квантово-химических расчетов, как дополнения к рентгеноструктурному анализу и ИК-спектроскопии, удалось подтвердить наличие в агреллите положение ионов  $\text{OH}^-$  в позициях  $\text{F}^-$ , определить позиции вхождения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и идентифицировать природу и источник колебаний, соответствующих экспериментальным линиям ИК-спектра.

На основе геолого-геохимических, минералогических и структурных исследований проведена палеогеографическая и геодинамическая реконструкция осадконакопления и преобразования пород иркутской свиты в западном обрамлении Гарганской глыбы.

На Ока-Урикском блоке на участке (МБС) нами выявлен новый тип особо-чистого кварцевого сырья в виде сливных кварцитов нескольких разновидностей.

На основе изучения процессов кристаллизации кварцевых стекол показано, что стекла, полученные на основе кварцитов Восточного Саяна обладают существенно более высокой устойчивостью к кристаллизации, чем стекла из жильного кварца Кыштымского месторождения (Урал), что говорит об их определенном преимуществе при производстве радиопрозрачных обтекателей ракет и тиглей для выращивания кремния.

С помощью метода ДОРЭ в мультикремнии, выращенном методом направленной кристаллизации Бриджмена из  $\text{UMG-Si}$ , были выявлены варианты специальных границ раздела.

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Введение .....   | 6  |
| 1 Валентность редкоземельных ионов в кристаллах галоидов .....   | 7  |
| 1.1 Перезарядка лантаноидов .....  | 7  |
| 1.2 Изменение валентности ионов RE <sup>3+</sup> .....   | 9  |
| 1.3 Радиационное дефектообразование .....  | 11 |
| 1.4 Дигалоиды щелочноземельных элементов (BaBrI, BaClI и SrBrI) .....  | 15 |
| 1.5 Система Li <sub>2</sub> O – V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 20 |
| 1.6 Молибдаты.....   | 23 |
| 1.7 Диоксид кремния. ....  | 26 |
| 2 Квантово-химические исследования твердотельных материалов .....  | 28 |
| 3 Высоко-чистые кварциты Восточного Саяна .....  | 31 |
| 3.1 Геологическое строение Гарганской глыбы .....  | 31 |
| 3.2 Минералого-петрографическая характеристика высокочистых разновидностей кварцитов западного обрамления Гарганской глыбы ..... | 35 |
| 3.3 Геохимические особенности кварцитов западного обрамления Гарганской глыбы.....   | 38 |
| 3.4 Геолого-структурные исследования .....   | 40 |
| 4 Оптическое кварцевое стекло и мультикристаллический кремний для солнечной энергетики .....                                     | 43 |
| 4.1 Кварцевые концентраты.....   | 43 |
| 4.2 Кристаллизация кварцевого стекла.....  | 46 |
| 4.3 Легированное кварцевое стекло .....  | 48 |
| 4.4 Мультикристаллический кремний .....  | 48 |
| Заключение.....  | 58 |
| Список использованных источников.....  | 61 |
| <b>Приложение А</b> .....  | 66 |
| Опубликованные статьи по проекту – 2020 г. ....  | 66 |
| <b>Приложение Б</b> .....  | 69 |
| Список исполнителей, задействованных в программе. ....   | 69 |

## ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

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

АЛЭ — автолокализованный экситон

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

Vk-центр — автолокализованная дырка в ионных кристаллах

LDA — приближение локальной плотности (local density approximation)

GGA — обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation)

BHLYP — гибридный функционал плотности, отличается от известного функционала

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

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

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

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

DFT — теория функционала плотности (density functional theory)

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

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

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

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

PZT — твердый раствор материалов PZ (PbZrO<sub>3</sub>) и PT (PbTiO<sub>3</sub>)

## 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 твердотельные материалы. Проект состоит из четырех блоков, связанных с исследованием процессов, приводящих к изменению валентности редкоземельных ионов в кристаллах галоидов, квантово-химическим исследованиям твердотельных материалов, процессам получения оптического кварцевого стекла и мульткристаллического кремния для солнечной энергетики и установлением генезиса высокочистых кварцитов для разработки критериев поисковых работ на данный тип сырья.

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

Для достижения поставленной цели в 2020 году решались следующие задачи:

- Сопоставление различных методов окрашивания галоидных кристаллов, выяснение механизмов изменения валентности лантаноидов. Изучение процессов радиационной неустойчивости около примесного иона, имеющего основное  $d$  – состояние (одновалентные ионы переходных металлов и ряд двухвалентных редкоземельных ионов).
- Теоретическое исследование сложных дефектов в галоидных кристаллах и в многофазных и неупорядоченных оксидных материалах методами квантовой химии и молекулярной динамики
- Реконструкция палеогеографической и геодинамической обстановок осадконакопления пород иркутской свиты и выяснение причин необычно высокой чистоты исходных микрокварцитов с помощью детальных литолого-петрографических, геолого-геохимических и структурных исследований.
- Устойчивость к кристаллизации и оптические характеристики легированного кварцевого стекла. Изучение ориентации зерен в мульткристальном кремнии.

# 1 ВАЛЕНТНОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОИДОВ

Предполагаемый результат по заданию 2020 г. Будут изучены механизмы изменения валентности лантаноидов с использованием методов радиационного и аддитивного окрашивания, электронная и пространственная структура примесных ионов, имеющих основное d-состояние.

## 1.1 Перезарядка лантаноидов

Спектры поглощения (возбуждения) межконфигурационных переходов 4f-5d трехвалентных ионов лантаноидов при низких температурах имеют тонкую структуру, которая более выражена в низкоэнергетических полосах [1,2,3].

Тонкая структура спектров поглощения  $\text{Yb}^{3+}$  в вакуумном ультрафиолете в области 4f-5d переходов исследована нами по спектрам возбуждения кристаллов  $\text{MeF}_2$  с двойной активацией ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  с разрешением до 0,01 нм. Кристаллы выращены в Институте геохимии СО РАН. Спектры измерялись при 7 К на станции фотолюминесценции FINESTLUMI ондуляторного канала FinEstBeAMS на накопителе 1,5 ГэВ синхротронной установки MAX IV (Лунд, Швеция) [4].

В кристаллах фторидов щелочноземельных металлов с двойной активацией ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в области 8-11 эВ наблюдались широкие полосы возбуждения переходов 4f-5d ионов  $\text{Er}^{3+}$ , излучающих в зеленой и красной областях спектра. На фоне спектра возбуждения обнаружены узкие спектральные провалы, которые обусловлены линиями поглощения переходов 4f-5d в ионах  $\text{Yb}^{3+}$ .

В спектре поглощения  $\text{MeF}_2\text{-}0,1\%\text{ErF}_3\text{-}0,1\%\text{YbF}_3$  (см. рисунок 1) наблюдаются две группы линий. Полуширина некоторых линий составляет около 0,005 эВ ( $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ ). Диапазон энергий 8,5–9,3 эВ относится к первой полосе поглощения  $\text{Yb}^{3+}$  4f-5d (eg), а переходы выше 9,5 эВ относятся ко второй полосе 4f-5d (t2g). Смещение спектра в сторону высоких энергий в ряду  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$  связано с уменьшением силы кристаллического поля и, соответственно, с увеличением энергии 4f-5d переходов в этом ряду.

Малая ширина линий поглощения 4f-5d-переходов  $\text{Yb}^{3+}$  в щелочноземельных фторидах подтверждает предположение [2] о сильном экранировании 5d-состояний  $\text{Yb}^{3+}$  состояниями его 5p6, 6s2-оболочек.

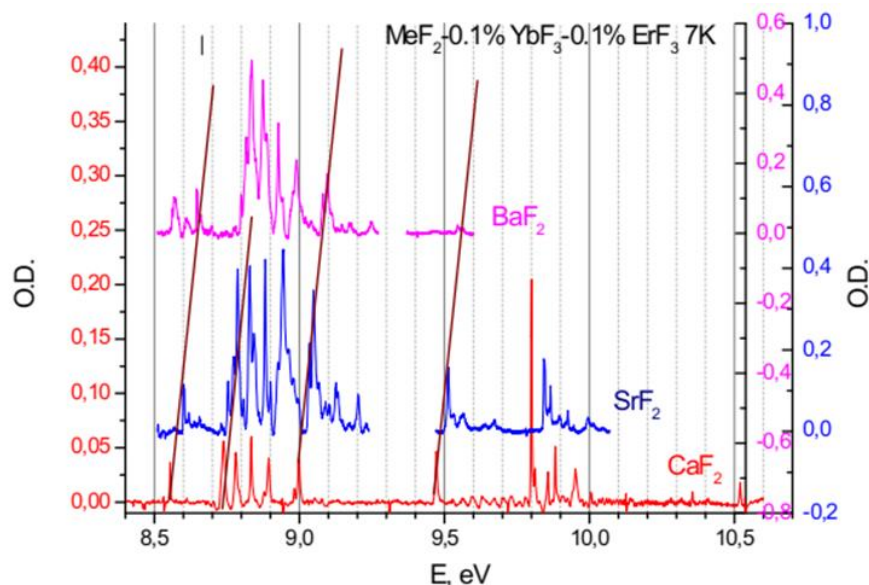


Рисунок 1 — Линейчатые спектры поглощения  $\text{Yb}^{3+}$  в щелочно-земельных фторидах в области вакуумного ультрафиолета

Процесс перезарядки гетерогенных лантаноидов в кристаллах  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  изучен параллельными измерениями спектров оптического поглощения и кривых термодеполяризации. Исследован перенос электрона между лантаноидами  $\text{Yb}^{2+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{SrF}_2$  и между  $\text{Yb}^{2+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ - $\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{BaF}_2$ . Фотоперенос электрона между лантаноидами, зарегистрированный по изменению полос поглощения двухвалентных лантаноидов [2], сопровождается обратной миграцией зарядового компенсирующего интерстициального фтора, что было обнаружено по изменению соответствующих пиков термодеполяризации  $\text{Ln}^{3+}\text{-F}^-$  [5] (рисунок 2).

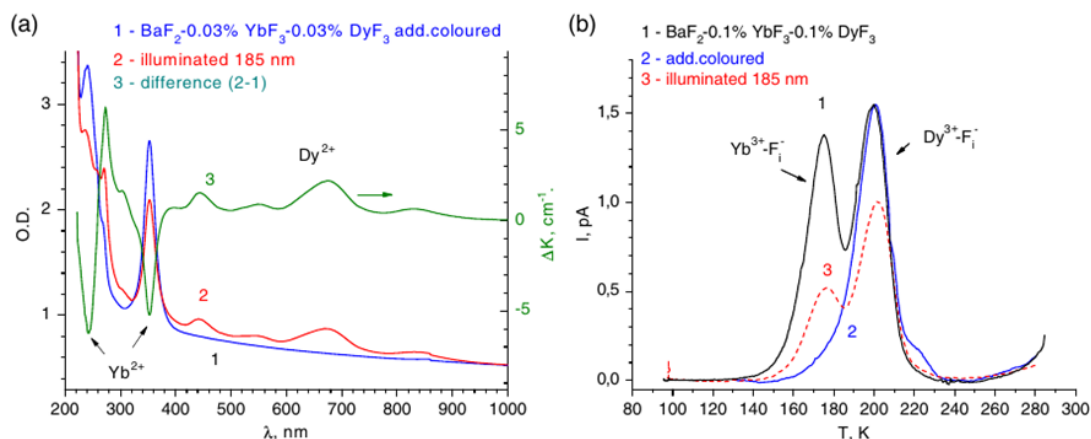


Рисунок 2 — Фотоперенос электронов с  $\text{Yb}^{2+}$  на  $\text{Dy}^{3+}$  измеренный по спектрам оптического поглощения (а) и термодеполяризации (б) в кристаллах  $\text{BaF}_2$  с двойной активацией

Термодеполяризационная спектроскопия позволяет отслеживать изменения концентраций диполей  $\text{Ln}^{3+}\text{-F}^-$  в дважды легированных кристаллах щелочноземельных фто-



ридов во время фото-перезарядки и является важным инструментом для изучения ионных процессов, сопровождающих перенос электронов.

Изучены процессы апконверсии в кристаллах  $\text{MeF}_2\text{-ErF}_3$ ,  $\text{Yb-Er}$ ,  $\text{Yb-Ho}$  ( $\text{Me} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) в интервале концентраций  $\text{MeF}_3$  от 0.01 до 10 моль.% при возбуждении в инфракрасных полосах иона  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  излучением лазерных диодов 808, 978, 1542 нм (рисунок 3) [6, 7]. Энергетический выход апконверсионного свечения  $\text{MeF}_2\text{-10\% ErF}_3$  при возбуждении 1542 нм с плотностью мощности около  $1 \text{ Вт/см}^2$  находится в интервале 14-26 %. Высокие значения энергетического выхода позволяют использовать апконверсию в  $\text{MeF}_2\text{-Er}^{3+}$  для повышения эффективности кремниевых фотоэлектрических преобразователей [7].

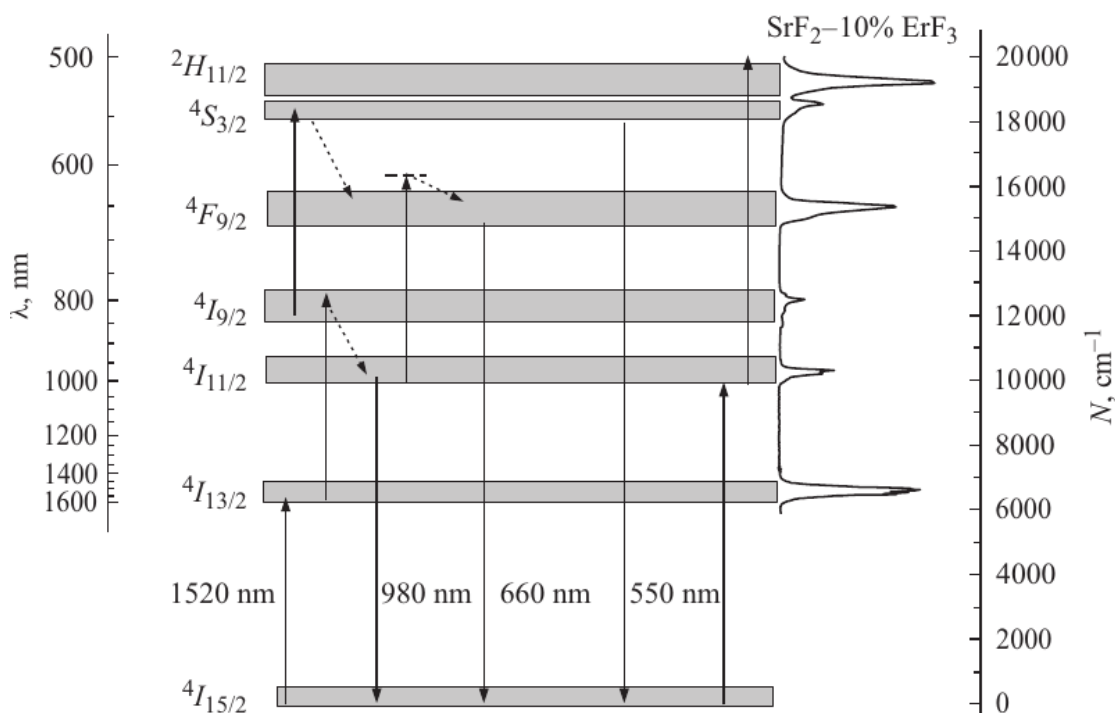


Рисунок 3 — Схема уровней и оптических переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{MeF}_2$ . Возбуждение совершается излучением лазера 1542 нм. Справа приведен спектр поглощения кристалла  $\text{SrF}_2\text{-Er}$  при комнатной температуре. Схемы ап-конверсионных переходов при поглощении фотонов 1542 нм указаны слева, при поглощении фотонов 980 нм — справа

По действию ионизирующего излучения или прогрева в парах металла основы происходит восстановление лантаноидов до двухвалентного состояния в кристаллах щелочно-земельных фторидов и  $\text{LaF}_3$  [8, 9]. Оптические и диэлектрические спектры двухвалентных лантаноидов исследованы в работах [10- 13].

## 1.2 Изменение валентности ионов $\text{RE}^{3+}$ .

Радиационное окрашивание кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов ( $\text{Tm}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Sm}$ ), приводит к образованию двухвалентных редкоземельных ионов а также дырочных центров ( $\text{V}_k$ ,  $\text{F}_3^-$  и

(F<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>i</sub> центров) [14]. После нагревания окрашенных кристаллов наблюдается окисление ионов RE<sup>2+</sup> до трехвалентного состояния (рисунок 4).

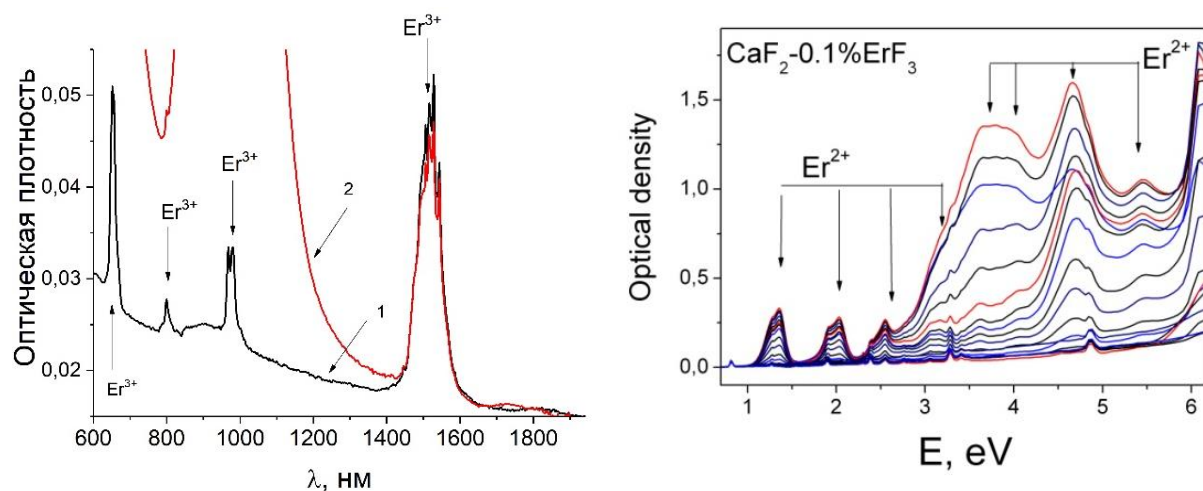


Рисунок 4 — а) Спектры поглощения: кристалла CaF<sub>2</sub>- ErF<sub>3</sub> до радиационного окрашивания (1) и радиационно-окрашенного при 300 К б) термический отжиг радиационно-окрашенных при 300 К кристаллов CaF<sub>2</sub>-ErF<sub>3</sub> в температурном диапазоне 300-700 К. Спектры измерены при 300 К

С использованием уравнения Урбаха [15] оценены значения глубины ловушки двухвалентного иона для Tm<sup>2+</sup>, Er<sup>2+</sup>, Ho<sup>2+</sup>, Sm<sup>2+</sup> в кристалле CaF<sub>2</sub>. Также для сравнения приведены значения энергии ионизации двухвалентного лантаноида в кристалле CaF<sub>2</sub>, рассчитанные по модели Доренбоса [16] (таблица 1).

Таблица 1 — Глубина ловушки иона RE<sup>2+</sup> в радиационно-окрашенном кристалле CaF<sub>2</sub> (E, эВ)

| Ион RE <sup>2+</sup> | VRBE, эВ | E, эВ |
|----------------------|----------|-------|
| Ho <sup>2+</sup>     | 1,5      | 1,5   |
| Er <sup>2+</sup>     | 1,3      | 1,2   |
| Tm <sup>2+</sup>     | 2,2      | 1,6   |
| Sm <sup>2+</sup>     | 2,7      | 1,1   |

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

Для ионов Ho и Er первая и вторая стадии разрушения кривых термообесцвечивания наблюдаются при 300-400 К и 400-500 К, что вероятно обусловлено рекомбинацией

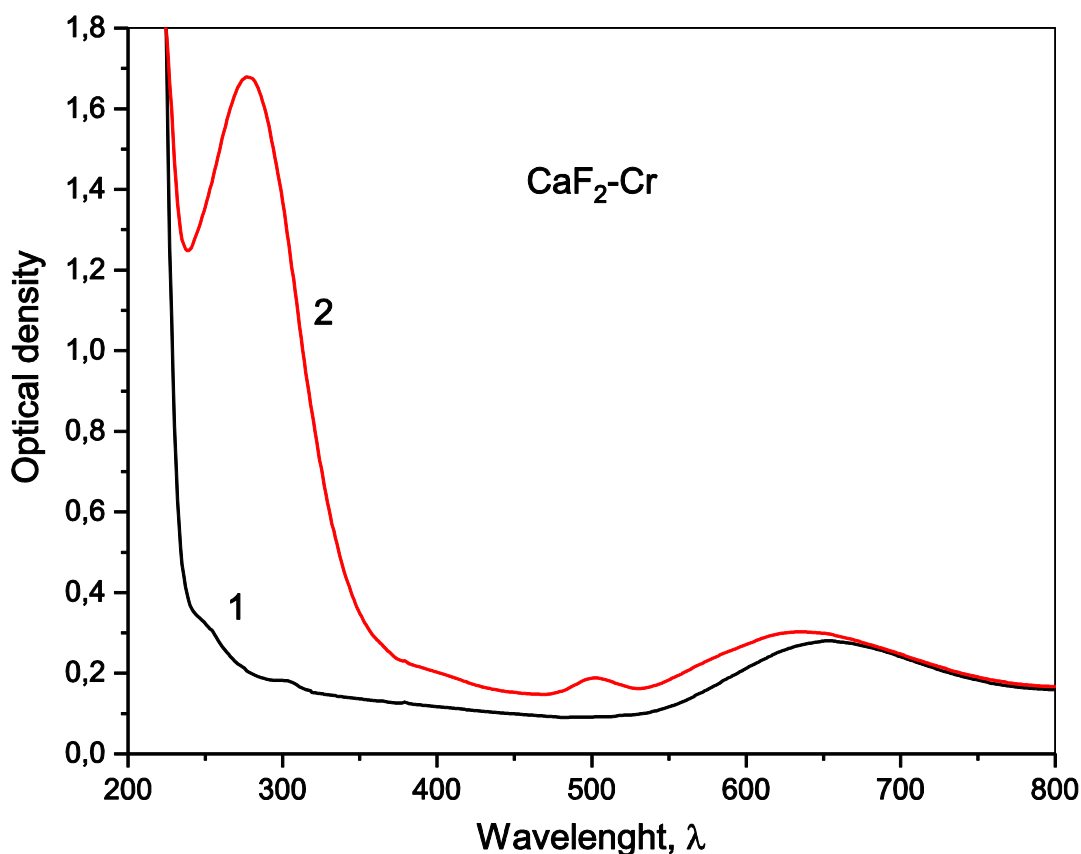
дырочных ( $F_2^-$ )<sub>ii</sub> центров с двухвалентными редкоземельными ионами. При более высоких температурах происходит термостимулированный выход электрона двухвалентного редкоземельного иона в зону проводимости.

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

### 1.3 Радиационное дефектообразование

В 2020 году продолжено изучение неустойчивости некоторых валентных состояний редкоземельных и переходных ионов, приводящая к перестройке ближайшего окружения или смещению примесного иона из узельного положения. Изучение этой неустойчивости продолжено на кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных ионами хрома и получены некоторые предварительные результаты по поглощению, свечению и электронного парамагнитному резонансу примесных центров, как встроенных при выращивании, так и радиационно наведенных. Ионы хрома входят в кристаллы щелочноземельных фторидов как в двухвалентном, так и в трехвалентном состоянии. Окрашивание кристаллов  $CaF_2-Cr$  и  $SrF_2-Cr$  рентгеновским излучением переводит двухвалентные ионы хрома в одновалентные состояние [19]. Как нами было показано ранее неустойчивость одновалентных ионов переходных металлов в щелочноземельных фторидах  $CaF_2$  и  $SrF_2$ , активированных  $Co^{2+}$  или  $Ni^{2+}$  связана с тем, что основное состояние локализовано в зоне проводимости и, следовательно, это валентное состояние становится неустойчивым [20].

Рентгеновское окрашивание кристаллов  $CaF_2-Cr$  приводит к образованию полосы поглощения около 280 нм (Рисунок 5), связанной с одновалентными иона хрома и сильным сигналом электронного парамагнитного резонанса от этих центров. При этом ЭПР спектр очень похож на спектр ЭПР фотохромных центров (Рисунок 6), изученных ранее [21], что указывает на близость структур полученных при радиационном окрашивании примесных центров. Однако в кристаллах  $SrF_2-Cr$  спектр ЭПР отличается от ЭПР спектра фотохромных центров в этих кристаллах, что возможно даст дополнительную информацию по уточнению искажения ближайшего окружения вокруг неустойчивого состояния примесного иона.



1. После выращивания,
2. После рентгеновского окрашивания при комнатной температуре.

Рисунок 5 — Спектры поглощения кристаллов CaF<sub>2</sub>-Cr

Результаты исследований радиационных дефектов в широкозонных диэлектриках, активированных рядом катионных примесей, проведенных нами, показали, что в ряде случаев процессы, протекающие при радиационном окрашивании гораздо сложнее, чем предлагавшаяся ранее простая последовательность реакций между точечными дефектами (Френкеля или Шоттки) или изменение валентности примесного иона путем захвата электрона или дырки.

В частности, обнаружена неустойчивость некоторых двухвалентных состояний редкоземельных ионов [20, 21] и одновалентных состояний переходных ионов [19, 20], приводящая к перестройки ближайшего окружения или смещению примесного иона из узельного положения. Ранее такие процессы были обнаружены и интенсивно исследовались исключительно в полупроводниках [17].

Исследована структура фотохромных РС центров с помощью оптических методов и электронного парамагнитного резонанса. В кристаллах CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, активированных рядом редкоземельных ионов (La, Ce, Gd, Tb и Lu и Y), которые образуют фотохромные центры наблюдается ЭПР спектр, представленный на рисунке 6 для нескольких ориентаций кристалла в магнитном поле.

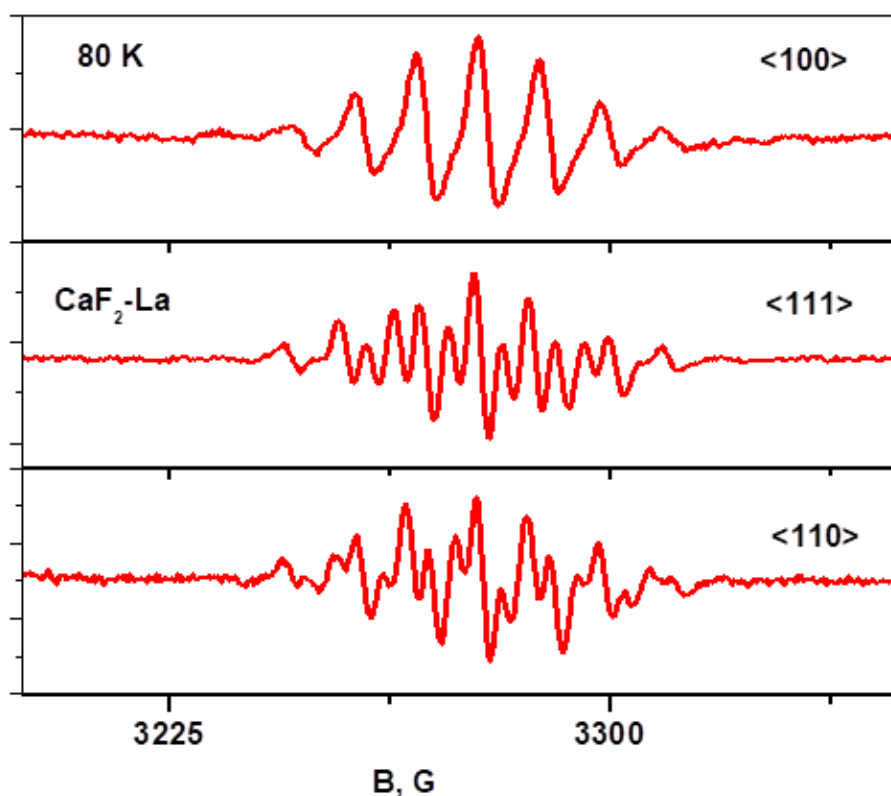


Рисунок 6 — Спектр ЭПР при 80 К кристаллов CaF<sub>2</sub>-La, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре

Изучены процессы, которые происходят при локализации основного вырожденного  $d$  –состояния в зоне проводимости (образование резонансных состояний) и которые приводят, вследствие усиления эффекта Яна-Теллера, к образованию анионной вакансии около примесного иона (в случае некоторых редкоземельных двухвалентных металлов) или к внецентровому смещению примесного катиона (в случае одновалентны ионов переходных металлов). Измерены спектры поглощения, свечения и возбуждения одновалентных ионов кобальта в кристаллах CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>. Из сравнения оптических спектров Ni<sup>+</sup> и Co<sup>+</sup> и оценке локализации основного состояния Co<sup>+</sup> в кубическом окружении сделан вывод, что одновалентные ионы кобальта также, как и ионы Ni<sup>+</sup> занимают внецентровое положение.

Локализация основного состояния в зоне проводимости (резонансное состояние) хоть и является неустойчивым, однако во многих случаях, не приводит к перестройке ближайшего окружения, приводящего к реализации устойчивой конфигурации, а просто сопровождается последующим освобождением электрона. Для перестройки ближайшего окружения необходима избыточная колебательная энергия. Такие процессы реализуются при захвате электрона молекулой, с последующим ее распадом вследствие эффекта Фейшбаха [18].

Нами предложено, что подобные процессы происходят и при захвате электрона примесным центром с образованием резонансного состояния. Избыточная колебательная

энергия будет приводить к усилению эффекта Яна – Теллера. Как результат, получаем примесный ион в таком электронном состоянии, которое в обычных условиях не реализуется.

Перестройка ближайшего окружения вокруг некоторых примесных ионов в широкозонных кристаллах щелочноземельных фторидах во многом похожа на процессы образование DX центров в полупроводниках. По-видимому, примесные дефекты, которые рассмотрены нами в щелочноземельных фторидах, легированных рядом редкоземельных ионов или переходных металлов, можно также отнести к центрам DX-типа [17].

Были обнаружены три типа одновалентных  $Cd^+$  и  $Zn^+$  центров, различающихся

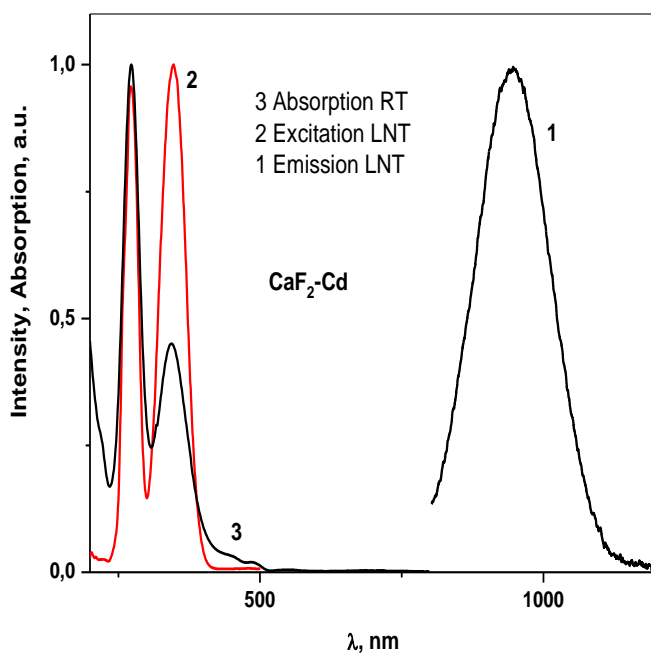


Рисунок 7 — Спектры свечения (1), возбуждения (2) при 80 К и поглощения (3) при 300 К  $Cd^+V_a$  центров в кристаллах  $CaF_2$

симметрией окружения. В кубическом окружении центры имели одну полосу поглощения, но люминесценцию этих центров обнаружить не удалось. Свечение наблюдается только для центров, имеющих в своем составе одну или две анионные вакансии и имеющих более низкую симметрию [19-21]. Наличие большого стоксового сдвига и похожесть спектров люминесценции  $Cd^+V_a(C_{3v})$  и  $Zr^+V_a(C_{3v})$  и  $Zr^+$  центра (Рис7).  
 Fig.3. Спектры свечения (1), возбуждения (2) при 80 К и поглощения (3) при 300 К  $Cd^+V_a$  центров в кристаллах  $CaF_2$

## **1.4 Дигалоиды щелочноземельных элементов (BaBrI, BaClI и SrBrI)**

### **1.4.1 Рост кристаллов BaBrI**

Так как твердый раствор BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub> гигроскопичен, при просушке сырья использовался метод создания реакционной атмосферы [22] и фильтрация расплава через кварцевый фильтр [23]. Это помогает избавиться от водород- и кислородсодержащих примесей. Было отмечено, что кристаллы после использования метода реакционной атмосферы и фильтрации имеют более высокое оптическое качество и свободно извлекаются из ампулы (т.е. изначально более чистые и не реагируют со стенками ампулы).

Технология выращивания методом Бриджмена в кварцевой ампуле без специального затравливания с предварительной фильтрацией расплава через кварцевый фильтр и использованием реакционной атмосферы, со скоростью вертикального перемещения границы раздела кристалл-расплав порядка 1 мм/час и при градиенте температурного поля 3-4 град/см, позволяет получать монокристаллы BaBrI для спектроскопических исследований.

### **1.4.2 Фазовая диаграмма системы BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub>**

Для построения фазовой диаграммы системы BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub> были определены температуры плавления и кристаллизации различных составов системы BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub> от 100 мол. % BaBr<sub>2</sub> до 100 мол. % BaI<sub>2</sub> с шагом в 10 мол. % методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Навеску 15 мг измельченного образца помещали в специальный платиновый тигель. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200°C до постоянной массы. Каждый состав снимался по два раза в атмосфере аргона, циклы состояли из нагрева до 950 °C и охлаждения до комнатной температуры. С помощью полученных точек солидуса и ликвидуса была построена фазовая диаграмма для системы BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub> (рисунок 8). На диаграмме изображены линии ликвидуса (L, красным) и солидуса (S, синим). Ликвидус и солидус пересекаются в двух точках. Данные точки представляют собой температуры плавления чистых BaBr<sub>2</sub> (справа) и BaI<sub>2</sub> (слева). Область, ограниченная линией ликвидуса и солидуса является областью устойчивости двухфазной ассоциации L+S.

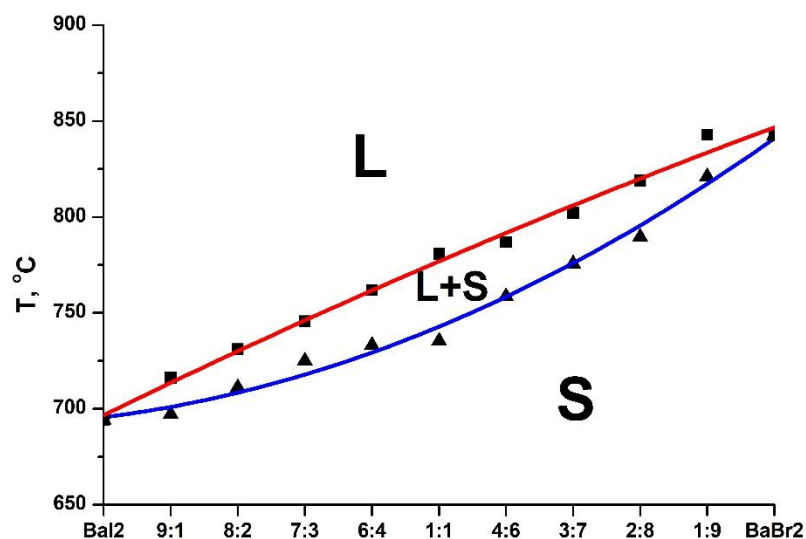


Рисунок 8 — Фазовая диаграмма системы BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub>

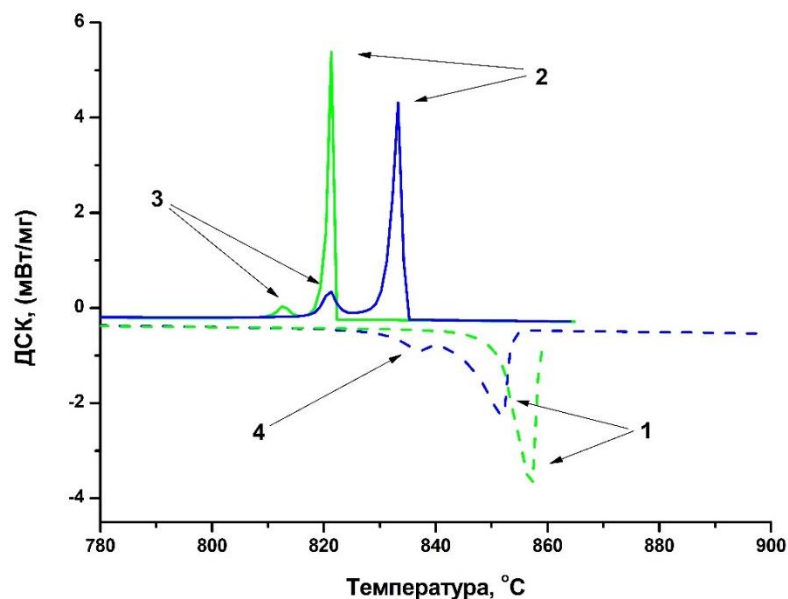
На основании представленной диаграммы и того что выполняются все правила Юм-Розери можно сделать вывод, что компоненты BaBr<sub>2</sub> и BaI<sub>2</sub> неограниченно растворимы между собой как в жидком, так и в твердом состоянии и представляют непрерывный ряд твердых растворов замещения с образованием упорядоченной структуры в области стехиометрического состава.

На ДСК диаграммах системы BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub> наблюдается пик после кристаллизации системы, связанный с полиморфным переходом в соединении BaBr<sub>2</sub> и системе BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub>. Этот пик был выявлен отдельно в соединении BaBr<sub>2</sub> (рисунок 9) и в составах системы BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub> (рисунок 10).

Полиморфный переход наблюдается в соединении BaBr<sub>2</sub> в районе 810-820 °С [24]. От температуры кристаллизации до 810 °С кристалл BaBr<sub>2</sub> имеет стабильную кубическую фазу, ниже 810 °С при полиморфном переходе образуется стабильная орторомбическая фаза. При повторном плавлении так же наблюдается полиморфный фазовый переход, но уже из ромбической в кубическую фазу. При первом плавлении полиморфный фазовый переход из ромбической в кубическую не наблюдается, это свидетельствует о том, что используемое соединение BaBr<sub>2</sub> изначально имеет кубическую кристаллическую решетку.

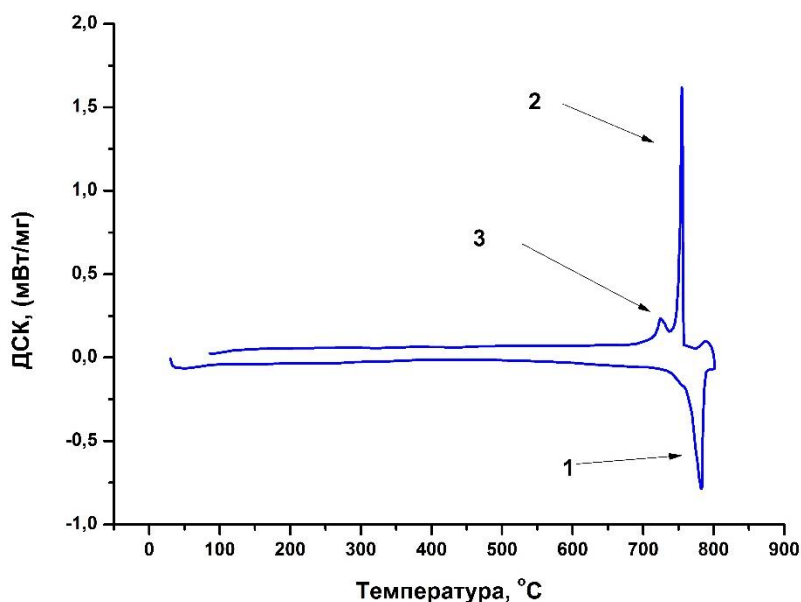
В системе BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub> наблюдается полиморфный фазовый переход при температуре 721 °С. На рисунке 10 изображена ДСК диаграмма плавления и кристаллизации системы BaBr<sub>2</sub>-BaI<sub>2</sub> в соотношении 1:1.





Первое плавление и кристаллизация – зеленые кривые, второе плавление и кристаллизация – синие кривые. 1 - пики плавления, 2 – пики кристаллизации, 3 – пики полиморфного фазового перехода из кубической в ромбическую кристаллическую решетку, 4 – пик полиморфного фазового перехода из ромбической в кубическую кристаллическую решетку.

Рисунок 9 — Кривые плавления и кристаллизации системы BaBr<sub>2</sub>



1 – фазовый переход твердое-жидкое, точка плавления соединения 782 °С; 2 – фазовый переход жидкое твердое, точка кристаллизации 754 °С; 3 – полиморфный переход -721 °С  
Рисунок 10 — ДСК диаграмма BaBr<sub>2</sub> - BaI<sub>2</sub>

Наличие полиморфного фазового перехода негативно сказывается на качестве кристалла. Образуются разориентированная структура, приводящая к оптическим дефектам. Также отмечено нарастание напряжений в кристалле, способствующих растрескиванию кристалла.

Для минимизации влияния полиморфного перехода на качество кристалла использовался низкоградиентный метод (3-4 °C/см) и длительная выдержка кристалла при температуре перехода. Это привело к уменьшению растрескивания (монокристаллические блоки стали больше ~ 2-3 см<sup>3</sup>) и повышению оптического качества кристалла.

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

Используемые методы (теория функционала плотности в рамках PBE + GW) позволили получить значения запрещенной зоны, которые занижены на 5-12% по сравнению с экспериментальными данными, а также определить положение 4*f* уровней Eu относительно верха валентной зоны. Рассчитанная плотность состояний представлена на рисунке 11 а.

Из рисунка 11 видно, что подход (PBEsol+GW) воспроизводит зависимость величины запрещенной зоны от размера галогенов, участвующих в соединении: при переходе к галогенам с меньшим ионным радиусом запрещенная зона растет. Это можно связать с уменьшением среднего кулоновского отталкивания при переходе к галогенам меньшего размера. Также он дает реалистичные значения для величины VB-4*f*. Однако данный подход не позволяет получить данные о второй необходимой составляющей для люминесценции - положении 5*d* уровней Eu относительно дна зоны проводимости. Связано это с тем, что метод GW не позволяет проводить оптимизацию электронной структуры возбужденного состояния (4*f*<sup>6</sup>5*d*<sup>1</sup> Eu<sup>2+</sup>), а в основном состоянии незанятые 5*d* уровни Eu<sup>2+</sup> оказываются на границе дна зоны проводимости. Мы провели оптимизацию возбужденного состояния кристаллов в рамках обменно-корреляционного функционала PBEsol. Это позволило локализовать его на 5*d* уровнях Eu, ниже дна зоны проводимости, что подтверждает возможность люминесценции (рисунок 11 б). Однако величина энергии Eu 5*d* – CB, кото-

рая определяет характеристику температурного тушения люминесценции, остается в этом подходе приближенной, и ее можно лишь косвенно определить из спектров поглощения.

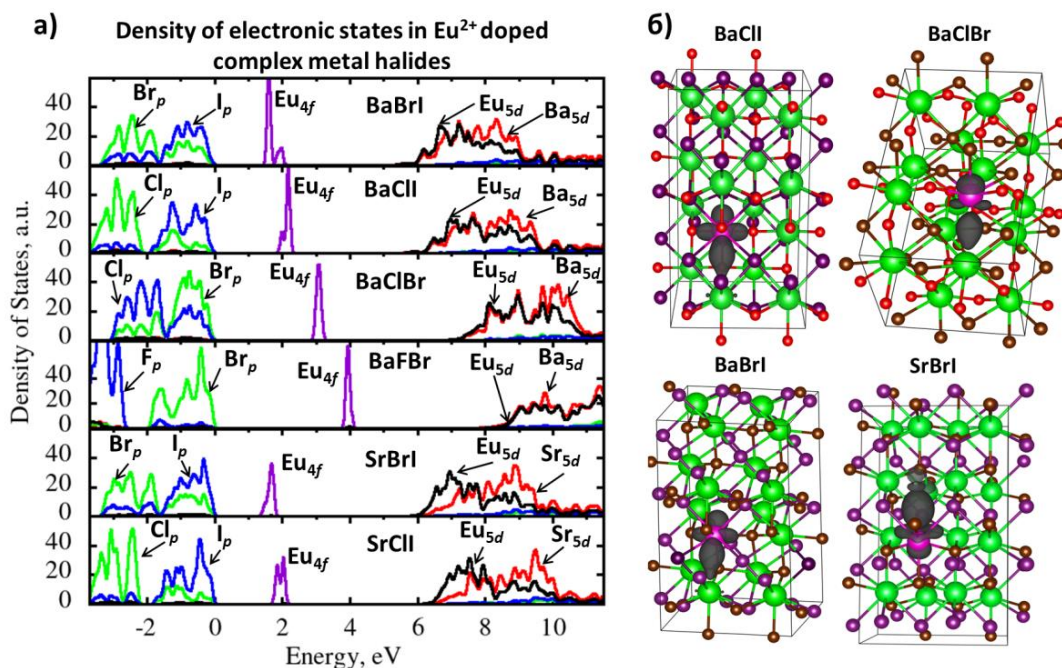


Рисунок 11 — а) Плотность электронных состояний в кристаллах Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:BaFBr, Eu:SrBrI, Eu:SrClI в рамках PBEsol + GW. Интенсивность для Eu 5d умножена на 10 для заметности; б) проекция зарядовой плотности на первое возбужденное состояние в кристаллах Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:SrBrI показывает, что первое возбужденное состояние локализуется на уровнях Eu 5d

Спектры оптического поглощения в кристаллах Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:BaFBr, Eu:SrBrI, Eu:SrClI были рассчитаны из спектра диэлектрической проницаемости, полученной при решении уравнения BSE (Bethe-Salpeter Equation) на основе энергий электронных состояний, полученных в рамках PBEsol + GW (рисунок 12). Пики низкой интенсивности около 3 эВ можно отнести к переходам внутри Eu, их положение позволяет оценить разность энергий между Eu 4f и Eu 5d уровнями. Зная величину запрещенной зоны  $E_g$ , положение уровней Eu 4f относительно валентной зоны ( $E_1$ ), разность энергий между Eu 4f и Eu 5d ( $E_2$ ), можно оценить положение Eu 5d относительно дна зоны проводимости (таблица 2).

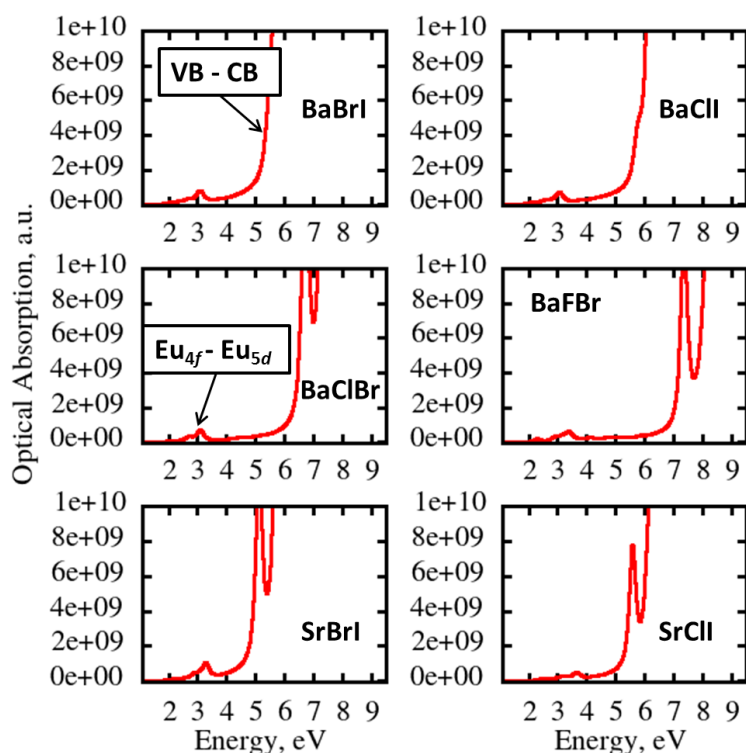


Рисунок 12 — Спектры оптического поглощения в кристаллах Eu:BaBrI, Eu:BaClI, Eu:BaClBr, Eu:BaFBr, Eu:SrBrI, Eu:SrClI, рассчитанные в рамках PBEsol + GW + BSE

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

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

### 1.5 Система $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$

С целью создания эффективных сцинтилляционных детекторов тепловых нейтронов, а также тканеэквивалентных детекторов фотонного излучения начаты работы по изучению литиево-боратной системы и получению стекол с достаточно высокой концентрацией гадолиния и активированных церием, европием и другими редкоземельными элементами. Выбор основы определяется необходимостью достижения высоких сечений захвата элементами тепловых нейтронов, а так же значением эффективного атомного номера, близким к эффективному атомному номеру мягкой биологической ткани человека ( $Z_{\text{eff}} \approx 7,42$ ). Всё это делает создание более простых в изготовлении и не менее эффективных стеклянных сцинтилляционных детекторов актуальной задачей в настоящее время.

Диаграмма плавкости системы приведена на рисунке 13.

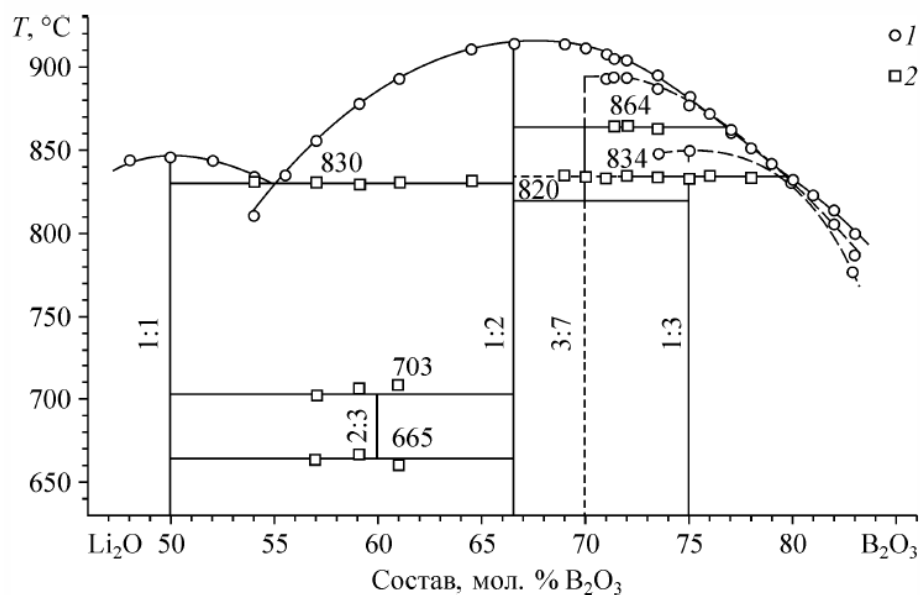


Рисунок 13 — Диаграмма плавкости системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$

Проведены серии синтезов три- и тетрабората лития методами твердофазного синтеза и осаждения из раствора. Полученные образцы анализировались методом РФА, который подтвердил получение целевых соединений. На основе этих соединений было получены нелегированные, а также легированные редкоземельными элементами Eu и Gd стекла. Был проведен анализ полученных стёкол методом пламенной фотометрии для определения количественного состава, который показал, что соотношения Li к B соответствуют тетраборату лития, однако требуется дальнейшее уточнение результатов. Были измерены спектры поглощения, фото- и ретгенолюминесценции полученных образцов.

Спектры поглощения нелегированных стекол (рисунок 14, кривая 1) показывают, что полученные образцы обладают высокой прозрачностью и не имеют собственных полос поглощения в диапазоне длин волн 300-800 нм.

В спектре поглощения стекла легированного Gd наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 264 нм (рисунок 14, кривая 3), соответствующая переходу  $^8\text{S}_{1/2} - ^6\text{I}_{7/2}$ . В стёклах, легированных  $\text{Sm}^{3+}$  наблюдается набор полос поглощения, относящихся к переходам с основного уровня  $^6\text{H}_{5/2}$  на возбужденные уровни  $^4\text{D}_{15/2}$ ,  $^4\text{L}_{17/2}$ ,  $^4\text{K}_{11/2}$ . Стекло, легированное совместно  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  имеет полосы поглощения и самария и гадолиния. Их положение остаётся таким же, как и у стёкол, легированных этими элементами по отдельности. По положению и количеству полос поглощения можно сделать вывод, что в исследованных материалах все добавленные редкоземельные элементы встраиваются в структуру стекол в трехвалентном состоянии.

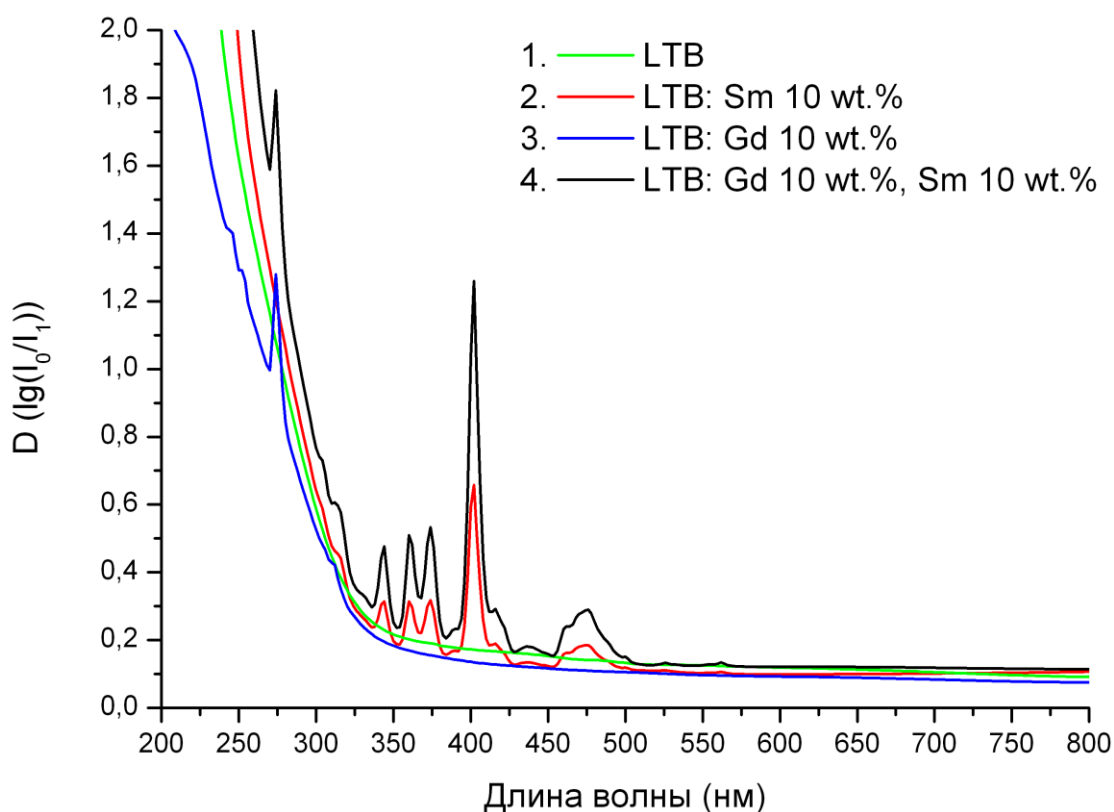
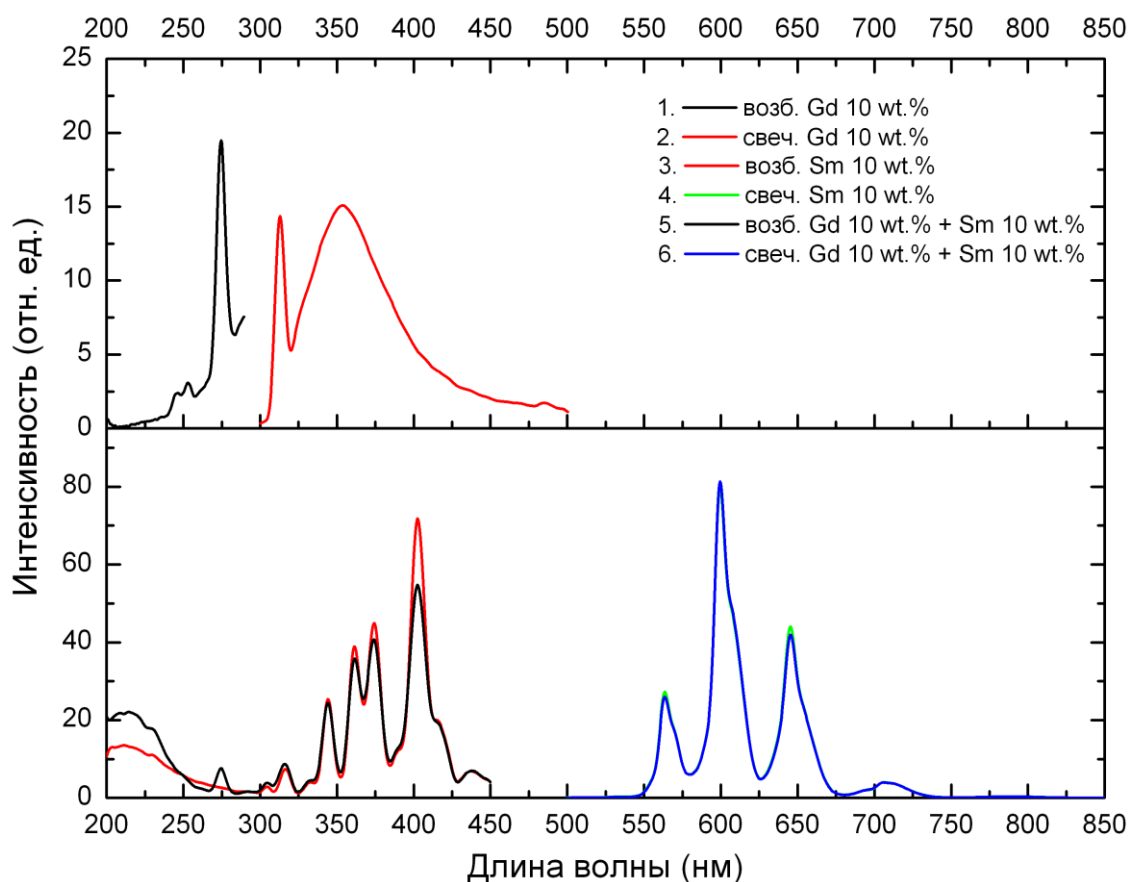


Рисунок 14 — Спектры поглощения стёкол: 1 – нелегированное стекло, 2 – стекло, легированное 10 масс.%  $\text{Sm}^{3+}$ , 3 – стекло, легированное 10 масс.%  $\text{Gd}^{3+}$ , 4 – стекло, легированное 10 масс.%  $\text{Sm}^{3+}$  и 10 масс.%  $\text{Gd}^{3+}$

На рисунке 15 представлены спектры возбуждения и фотолюминесценции стекол, легированных  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Спектры возбуждения регистрировались по полосе 317 нм для стекол, легированных гадолинием, а для стекол, легированных самарием, а также самарием и гадолинием по полосе 600 нм.

В спектре возбуждения стекла, легированного  $\text{Gd}^{3+}$  (рисунок 15. кривая 1) наблюдается характерная полоса возбуждения, совпадающая с полосой поглощения при 274 нм, соответствующая переходу с основного состояния  $^8\text{S}_{1/2}$  в возбуждённое  $^6\text{I}_j$  [25]. В спектре свечения этого стекла (рисунок 15 кривая 2) наблюдается узкий пик при 317 нм, который соответствует переходу  $^6\text{P}_{7/2} - ^8\text{S}_{1/2}$ . В спектрах возбуждения стекол, легированных  $\text{Sm}^{3+}$  (рисунок 15. кривая 3), наблюдаются полосы, полностью совпадающие со спектром поглощения. Они соответствуют переходам с основного состояния  $^6\text{H}_{5/2}$  в возбуждённые состояния  $^6\text{P}_j$ . Полосы фотолюминесценции при 564, 600 и 646 нм соответствуют переходам с состояния  $^4\text{G}_{5/2}$  на  $^6\text{H}_{5,7,9/2}$  [26]. Полоса при 710 нм, соответствует переходу  $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{11/2}$ . Точно такой же спектр фотолюминесценции наблюдается у стекла, легированного одновременно  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . В спектре возбуждения наблюдаются полосы, соответствующие и  $\text{Gd}^{3+}$ , и  $\text{Sm}^{3+}$ . Положение этих полос не изменяется. Свечение  $\text{Gd}^{3+}$  в коротковолновой

области не наблюдается. На основании полученных результатов можно сделать вывод о переносе энергии с возбужденного состояния гадолиния на самарий.



1 – возбуждение стекла, легированного  $Gd^{3+}$ , 2 – свечение стекла, легированного  $Gd^{3+}$ , 3 – возбуждение стекла, легированного  $Sm^{3+}$ , 4 – свечение стекла, легированного  $Sm^{3+}$ , 5 – возбуждение стекла, легированного  $Gd^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ , 6 – свечение стекла, легированного  $Gd^{3+}$  и  $Sm^{3+}$

Рисунок 15 — Спектры возбуждения и фотолюминесценции стёкол

На основании того, что в стёклах, легированных  $Sm^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ , наблюдается полоса возбуждения при 264 нм, соответствующая наиболее интенсивной полосе возбуждения  $Gd^{3+}$ , а свечение соответствует ионам  $Sm^{3+}$ , можно сделать вывод о передаче энергии возбуждения от ионов гадолиния к ионам самария резонансным механизмом.

## 1.6 Молибдаты.

В молибдатах  $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$  содержащих ионы европия люминесцентными методами обнаружено два типа центров свечения. Результаты исследования спектров свечения от разнородных центров люминесценции указывают на то, что они принадлежат трехвалентным ионам европия, имеющим различные конфигурации кристаллического окружения. Люминесценция регулярных центров тетрагональной сингонии имеет наибольшую интенсивность, а положение и форма полос согласуются с литературными данными. Поэтому данные центры можно отнести к регулярной структуре молибдата  $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$ .

Установлено, что второй тип центров принадлежит ионам  $\text{Eu}^{3+}$ , которые находятся в кристаллическом поле другой конфигурации, предположительно, тригональной. Оба типа центров участвуют в процессах тушения люминесценции соседних ионов, взаимодействуют с кристаллической матрицей и имеют разную температурную зависимость интенсивности свечения.

Измерены спектроскопические свойства молибдатов следующих составов:  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , где Ln: La, Pr, Nd, Eu, Tb; а также:  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  где  $x=0.9, 0.5, 0.1$ . Экспериментальные данные позволили определить, что ионы лантаноидов входят в кристаллическую матрицу молибдатов в трехвалентном состоянии, окружающие лиганды образуют вокруг ионов тетрагональное кристаллическое поле без центра инверсии. Полоса поглощения в УФ области относится к межзонным переходам внутри комплексов  $\text{O}^{2-}-\text{MoO}_4^{2-}$ . Возбуждение в данной полосе приводит к переносу энергии на  $4f^n$  оболочку РЗИ с последующей  $4f-4f$  люминесценцией.

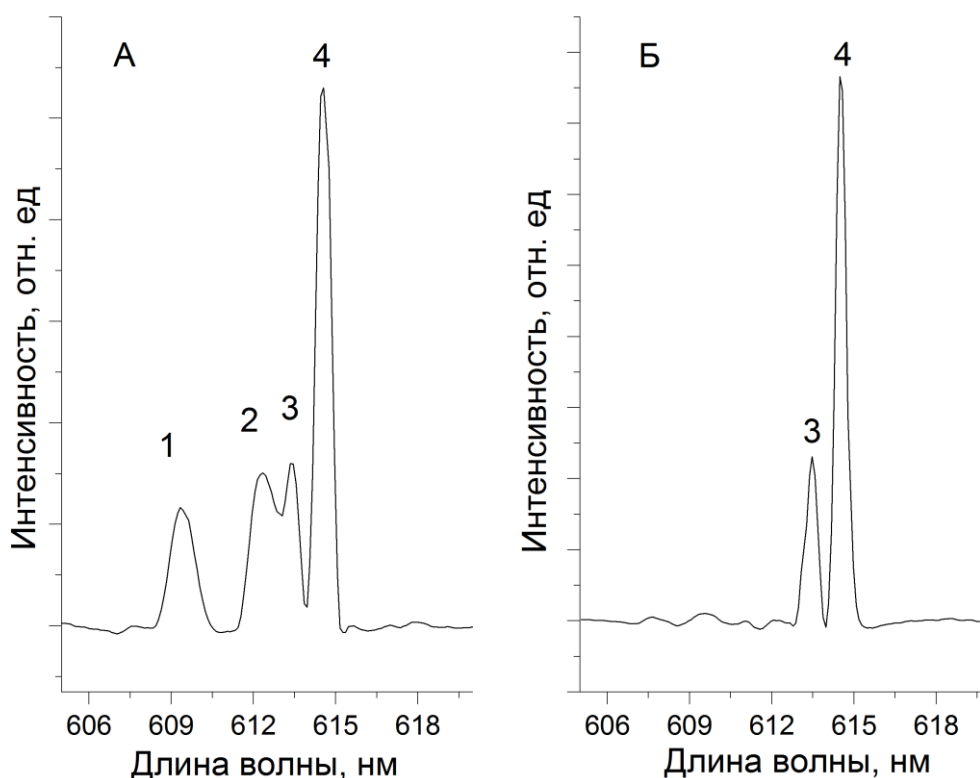


Рисунок 16 — Спектры полосы  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  в  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  при возбуждении в переходы  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$  (А) и  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$  (Б)

По спектру люминесценции (рисунок 17)  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  рассчитаны параметры Джадда-Оффельта. По соотношению ожидаемого и экспериментального времени жизни в возбужденном состоянии была определена квантовая эффективность, которая составила 11% для  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ .



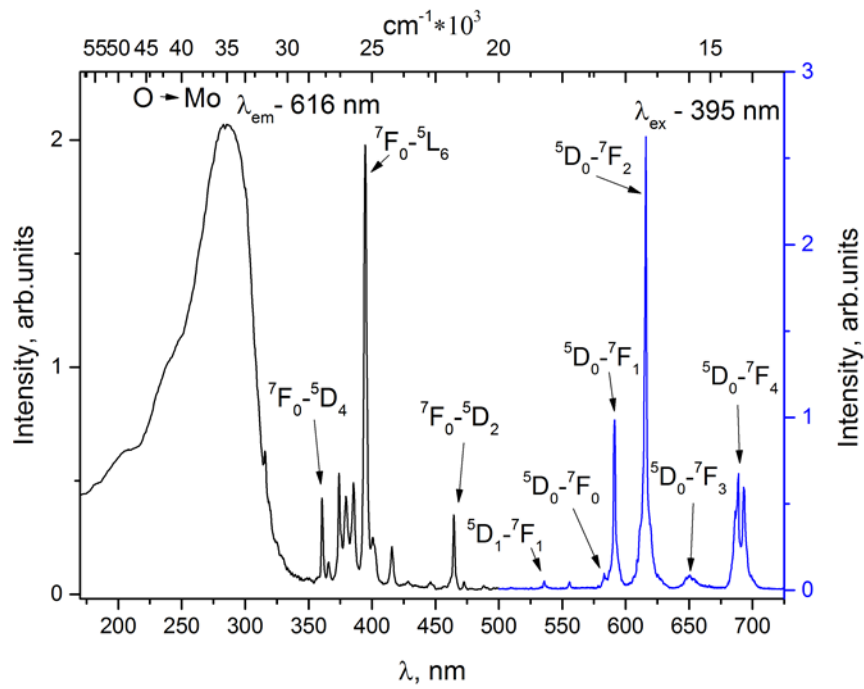


Рисунок 17 — Спектры возбуждения и свечения  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

В  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  впервые обнаружено явление переноса (рисунок 18) возбуждения между ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Изучена зависимость интенсивности и времени затухания спектральных линий обоих ионов. Процесс переноса возбуждения происходит с

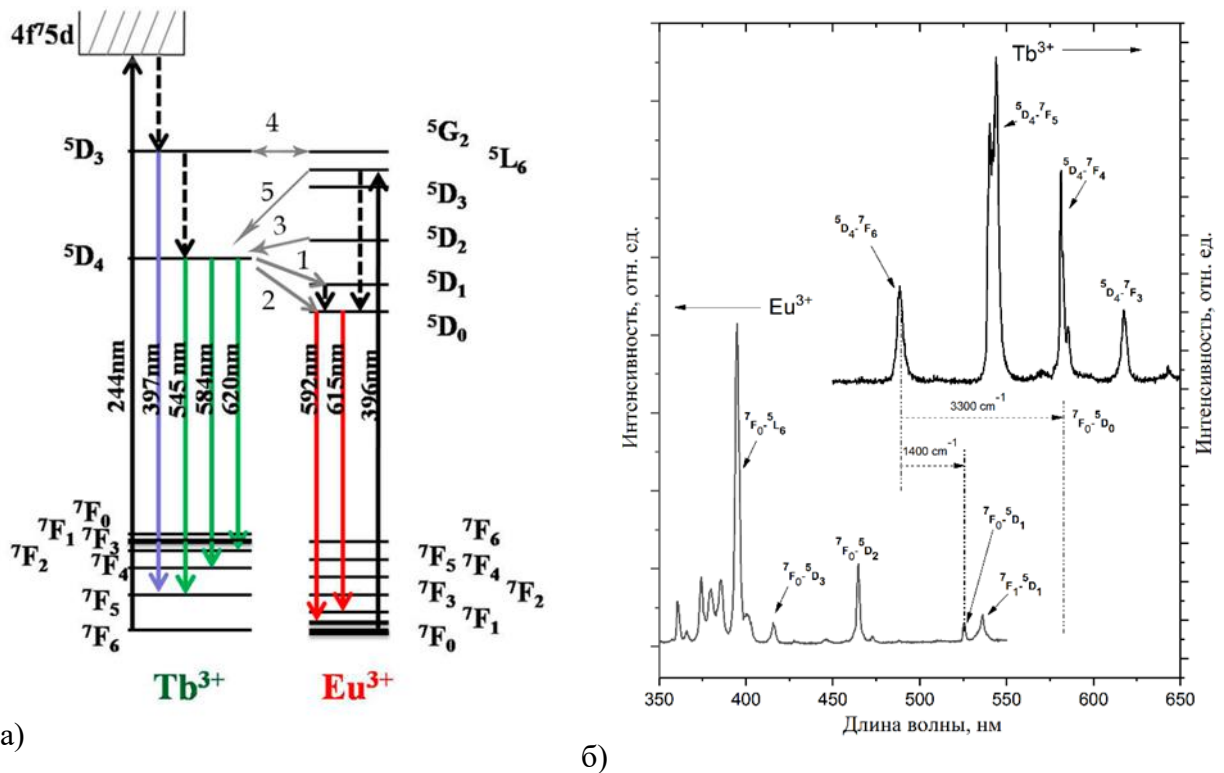


Рисунок 18 — а) возможные пути передачи возбуждения между РЗИ; б) спектр возбуждения  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  и спектр свечения  $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , стрелками отмечены пути передачи возбуждения и энергетические зазоры между термами ионов

участием фононов в сторону  $\text{Eu}^{3+}$  с последующей 4f-4f люминесценцией, показаны про-

цессы кросс-релаксации ионов тербия в этом процессе, предложен новый механизм кросс-релаксации такого процесса. Также, обнаружен перенос электронного возбуждения с  $\text{Eu}^{3+}$  на  $\text{Tb}^{3+}$ , до этого не описанный в литературе. Оценена энергия энергетических зазоров безизлучательных переходов. Уточнены условия и пути передачи возбуждения между редкоземельными ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ .

### 1.7 Диоксид кремния.

Исследовалась люминесценция при возбуждении в области вакуумного ультрафиолета в стеклах, полученных из природного кварца различных модификаций:  $\alpha$ -кварца и кристобалита. Исследования проводились при синхротронном возбуждении на станции FinEstLumi [27, 28] при температуре 7 К. Обнаружены различия в спектрах люминесценции стекол, сделанных из  $\alpha$ -кварца и кристобалита (рисунок 19). В стекле из  $\alpha$ -кварца в спектре люминесценции наблюдается три полосы с максимумами в области 4,1, 3 и 2,4 эВ, тогда как в стекле из кристобалита наблюдается интенсивная люминесценция в области 4,3 эВ и слабая полоса в области 2,7 эВ. Свечение в области 2,4 эВ связано с автолокализованными экситонами в кварце [29], тогда как люминесценция в области 3 и 4,1 эВ в стекле из  $\alpha$ -кварца, и полоса в области 4,3 эВ в образце из кристобалита соответствует триплетным и синглетным переходам в Ge-ODC центрах. Люминесценция автолокализованных экситонов в стекле из кристобалита не наблюдается, также, как и в керамике из микрокристаллов кристобалита [30]. Очевидно, что в стекле из кристобалита синглетная люминесценция смещена в область более высоких энергий, такое поведение демонстрируют ODC центры в кристаллическом кристобалите по сравнению с  $\alpha$ -кварцем. Высокоэнергетические полосы возбуждения Ge-ODC центров в стеклах из кварца и кристобалита в области 7 эВ отличаются, также, как в кристаллическом кварце и кристобалите [31], что обусловлено различием в геометрии окружения, и, соответственно, в конфигурации околоримесного экситона в кварце и кристобалите. В  $\alpha$ -кварце существует две конфигурации околоримесного экситона вблизи германия, поэтому полоса возбуждения триплетной люминесценции в области 7 эВ имеет неэлементарный характер (рисунок 20, кривая 2). В кристобалите существует лишь одна конфигурация экситона с несколько меньшей энергией, поэтому полоса возбуждения в области 7 эВ смещена в область меньших энергий [31]. Как видно из рисунка 20 подобное поведение наблюдается и в стеклах, изготовленных из различных полиморфных модификаций кварца. По-видимому, это связано с различием в локальном порядке в стеклах из кристобалита и кварца.

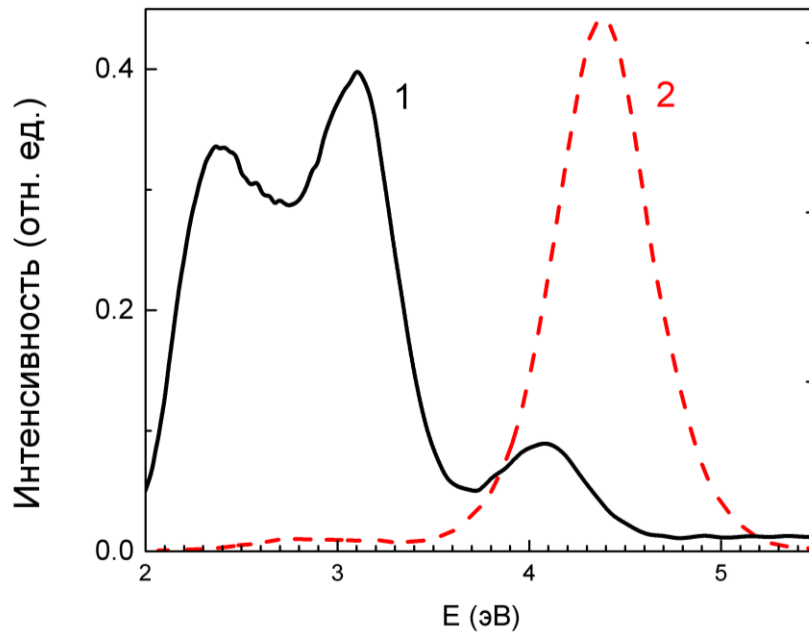


Рисунок 19 — Спектры люминесценции стекол, сделанных из  $\alpha$ -кварца (сплошная кривая 1) и кристобалита (штрихпунктирная кривая 2), измеренные при температуре 7 К, возбуждение 45 эВ

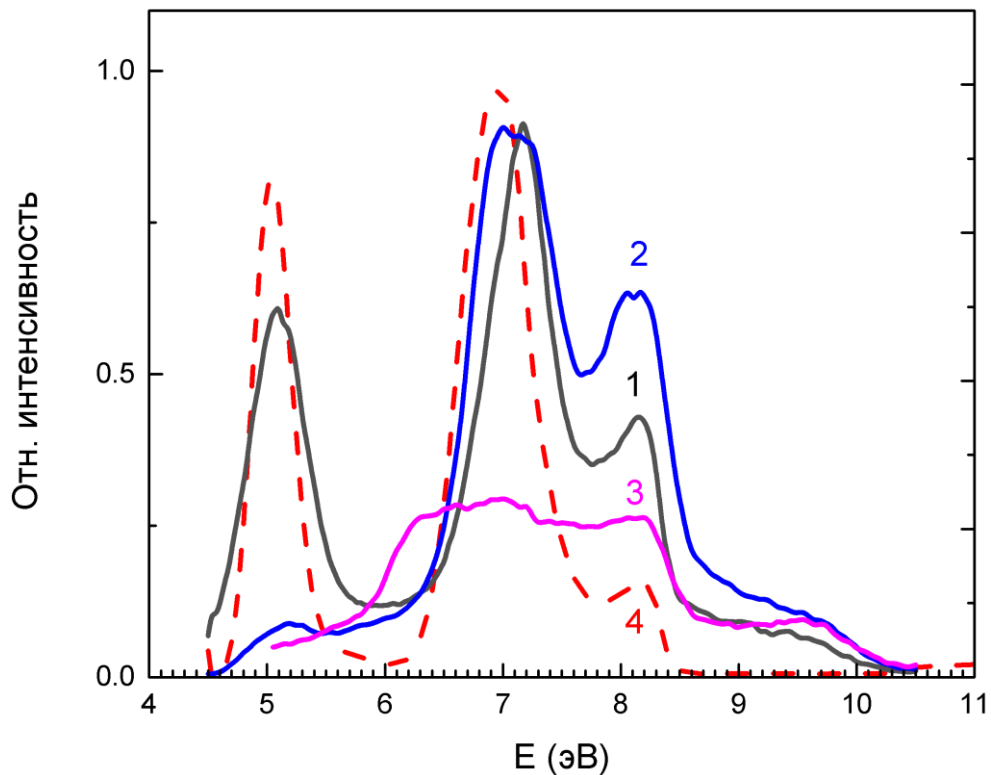
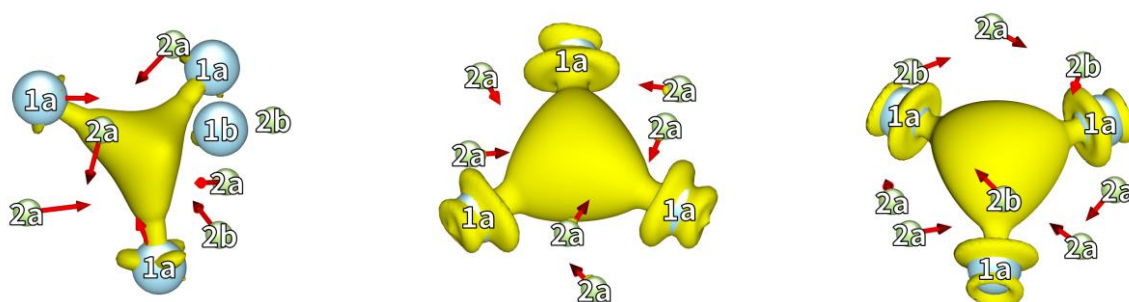


Рисунок 20 — Спектры возбуждения люминесценции в области 4,1 эВ (кривая 1), 3,1 эВ (кривая 2) и 2,4 эВ (кривая 3) в стекле из  $\alpha$ -кварца и спектр возбуждения люминесценции в области 4,3 эВ в стекле из кристобалита (кривая 4). Измерения при температуре 7 К

## 2 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предполагаемый результат по заданию 2020 г. Методами квантовой химии и молекулярной динамики будут изучены димеры редкоземельных элементов во фторидных кристаллах.

В 2020г. начата работа по исследованию F-центра в кристалле  $\text{LaF}_3$ . Было рассмотрено три возможных конфигурации F-центра в соответствии с тремя неэквивалентными положениями анионных подрешёток в кристалле (рисунок 21). Для каждой конфигурации было рассчитано среднее значение смещения ближайшего окружения. А так же мы сравнили расчётную ширину запрещенной зоны и положение дырочного уровня относительно верха валентной зоны для каждой конфигурации F-центра.



F-центр в F1 подрешетке

F-центр в F2 подрешетке

F-центр в F3 подрешетке

Рисунок 21 — Возможные конфигурации F-центра с векторами смещением ближайшего окружения в кристалле  $\text{LaF}_3$

На основе квантово-химических расчетов проведены исследования F-центров в смешанных галогенидах бария. Из рисунка 22 видно, что чем больше запрещенная зона кристалла, тем ниже относительно дна зоны проводимости располагаются уровни F-центров, следовательно, тем более глубокими становятся электронные ловушки, что увеличивает время передачи энергии активатору и затягивает процесс свечения. Соответственно, кристаллы типа  $\text{BaFX}$  ( $X - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) несмотря на большой световой выход будут иметь длительное время свечения вследствие наличия глубоких электронных ловушек в виде F-центров, сформированных на вакансиях ионов фтора.

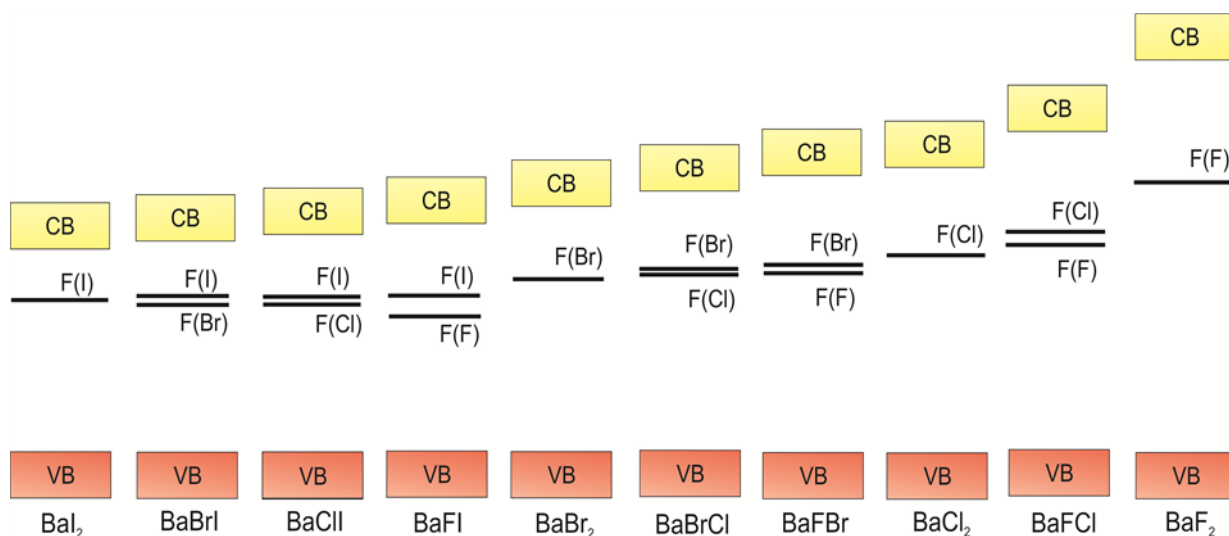


Рисунок 22 — Схематичное изображение положения основных уровней F-центров в запрещенной зоне кристаллов смешанных галоидов бария на основе проведенных неэмпирических расчетов. (CB – зона проводимости, VB – валентная зона)

В 2020 году начата серия работ по квантовохимическому моделированию структуры и свойств природных щелочных силикатов. Структуры большинства таких минералов являются полиэдрическими, и их особенностями являются большие элементарные ячейки, содержащие от десятков (агреллит, тинаксит, токкоит) до сотен (карлтонит) атомов, а также структурные каналы и полости значительного объема, в которых могут помещаться примесные атомы или молекулы. Данные материалы, будучи активированными ионами редкоземельных элементов, проявляют люминесцентные свойства. Недавние исследования показали, что именно люминофоры со сложным катионным составом зачастую обладают хорошими люминесцентными характеристиками [32, 33].

Применение квантовохимических расчетов к природным минералам позволяет разрешить неопределенности структуры, связанные, в частности, с расположением примесных молекул, на основании данных о значениях полной энергии структуры и частотах колебаний. В частности, подобным образом был исследован минерал агреллит,  $\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$ , который номинально считается безводным. Расчеты полной энергии моделей агреллита с примесной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  позволили установить наиболее выгодные с энергетической точки зрения позиции для вхождения воды. Ими оказались позиции типа “p1”, расположенные в т.н. структурном канале II, рисунок 23. Тем не менее, сопоставление рассчитанных ИК-спектров с экспериментальными показало, что в спектре реального материала не наблюдается полос, соответствующих молекуле воды в позиции “p1”. Вместо этого, вода наблюдается в менее выгодных позициях “p2” (+0.82 эВ), “p3” (+0.97 эВ). Объяснение этого факта было найдено в терминах апертур структурных каналов. Дей-

ствительно, полость “p1” расположена в структурном канале II с минимальной среди всех каналов эффективной апертурой ( $1.9\text{--}2.1 \times 0.3\text{--}0.7 \text{ \AA}$ ), что затрудняет вхождение воды в эту позицию. Апертура канала III, в котором располагаются позиции “p2”, “p3”, напротив, составляет  $4.3\text{--}0.38 \times 3.0\text{--}3.4 \text{ \AA}$  и оказывается достаточно широкой, чтобы молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  могли перемещаться по нему. Таким образом, применение квантовохимических расчетов как дополнения к рентгеноструктурному анализу и ИК-спектроскопии позволило подтвердить наличие в агреллите ионов  $\text{OH}^-$  в позициях F, определить позиции вхождения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и идентифицировать природу и источник колебаний, соответствующих экспериментальным линиям ИК-спектра.

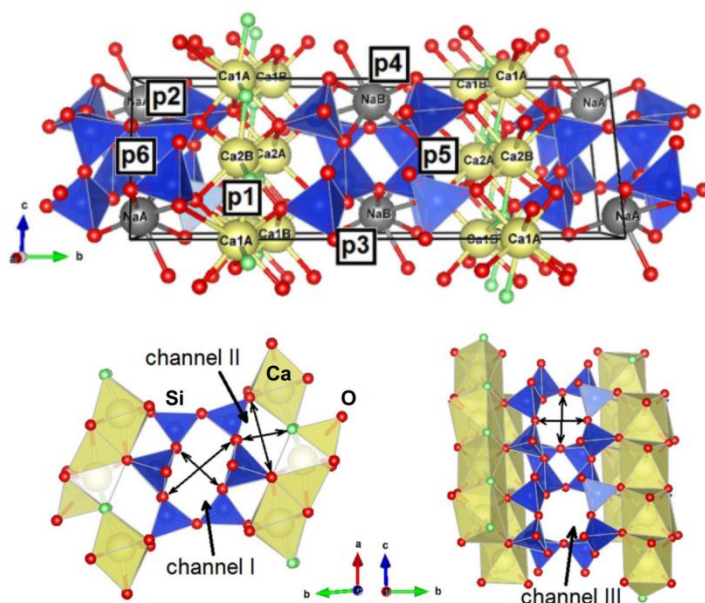


Рисунок 23 — Структурные каналы и полости в агреллите  $\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$

### 3 ВЫСОКО-ЧИСТЫЕ КВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Предполагаемый результат по заданию 2020 г. Будет проведена палеогеографическая и геодинамическая реконструкция осадконакопления пород иркутской свиты.

По поводу состава, строения и возраста отложений докембрийского чехла Гарганской глыбы единого общего мнения среди исследователей, изучавших этот район, нет. Остаются дискуссионными проблемы, касающиеся отложений пород чехла, в том числе и нижней части разреза, именуемой разными авторами иркутской или монгошинской свитой, а также условия образования собственно кремнисто-карбонатной толщи этих отложений и проявлений высокочистых кварцитов. Опубликованные в 2010 году результаты изотопно-геохимических исследований сняли противоречия о возрасте карбонатной пачки иркутской свиты, определяемой как 1,25 млрд лет [34]. Однако остаются нерешенными вопросы о строении самой иркутской свиты и ее взаимоотношениях с фундаментом Гарганской глыбы и вышележащими отложениями, относимыми к чехлу. Вызывают много нареканий модели генезиса тел высокочистых кварцитов (суперкварцитов) Восточного Саяна.

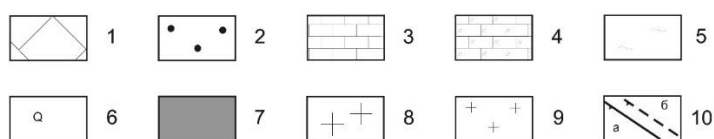
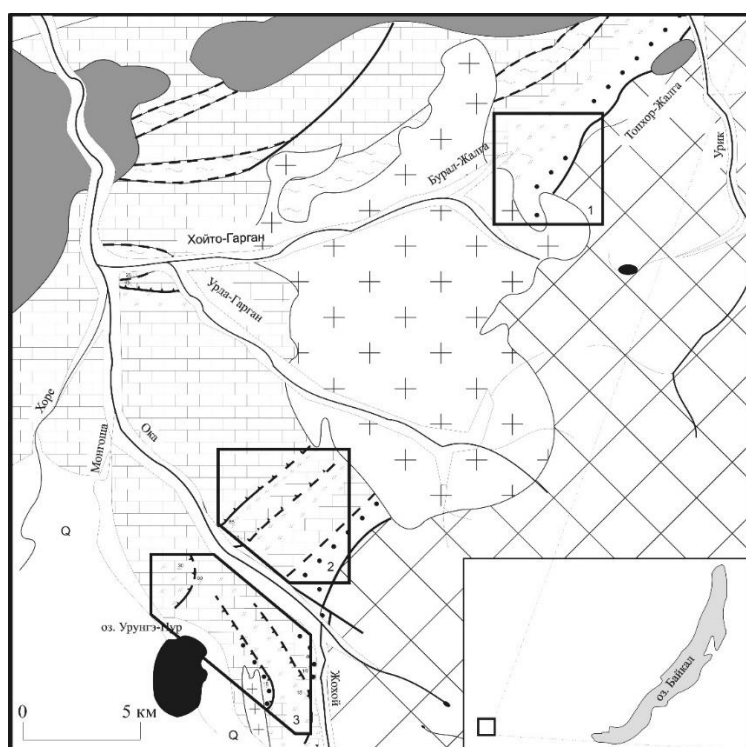
#### 3.1 Геологическое строение Гарганской глыбы

Иркутская свита, продуктивная на высокочистые кварциты, представляет собой нижнюю часть осадочно-метаморфогенного мезопротерозойского чехла Гарганской глыбы. Верхняя часть чехла сложена кремнистыми сланцами уртагольской (ильчирской) свиты перекрытыми, в свою очередь, Дунжугурским офиолитовым покровом [35]. Породы иркутской свиты обрамляют выход архейского основания Гарганской глыбы со всех сторон. Кварцитовая пачка занимает в разрезе иркутской свиты среднее положение и имеет максимальную мощность в западной части, где достигает 450 м. В восточной части Гарганской глыбы мощность пачки снижается до первых метров. Чехол Гарганской глыбы в западной части расчленен крупным дискордантным и дисгармоничным Гарганским плутоном представляющим собой периферийную зону интрузивного сумесунурского комплекса с возрастом 790 млн. лет [35], сложенную преимущественно гранодиоритами, плагиогранитами, в гораздо меньшем объеме кварцевыми диоритами, диоритами, а также габбро и габбро-диоритами. Породы холбинского комплекса образуют мелкие штоки, дайки риолит-порфиров, дацитов, плагиопорфиров, порфиритов, андезитов. Кроме того, отмечаются дайки габбро-порфиритов урдагарганского комплекса. Дайковые комплексы, как и гранитоиды мункусардыкского комплекса развитые в южной части Гарганской глыбы относятся к нижнему палеозою. К северу от Гарганского плутона выделяется Ока-Урикский блок с месторождением Бурал-Сардык, а к юго-западу – Урда-Гарганский блок. Южнее, в ле-

вобережье р. Оки расположены Уренгенурский и Монгошинский участки, объединяемые в Уренгенурский блок (рисунок 24).

### 3.1.1 Ока-Урикский блок

В качестве продуктивной толщи на месторождении выступает осадочно-метаморфогенная терригенно-кремнисто-карбонатная толща иркутской (монгошинской) свиты мезопротерозойского (среднерифейского) возраста, залегающая непосредственно на породах кристаллического фундамента Гарганской глыбы [35]. Гранитоиды сумсунурского комплекса развиты в южной, юго-западной части месторождения (рисунок 24). Внед-

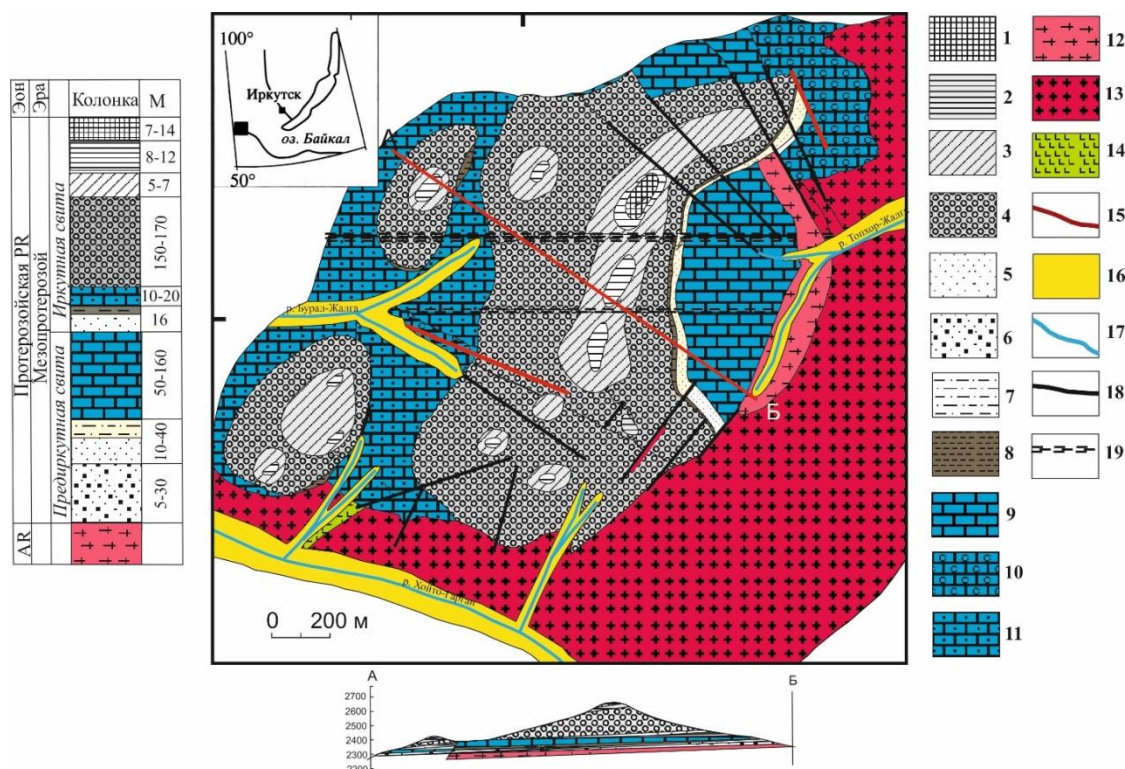


1 – гранито-гнейсы, фундамент Гарганской глыбы (архей); 2 - 4 – иркутская свита, чехол Гарганской глыбы (мезопротерозой): 2 – конгломераты, гранулиты, метапесчаники, кварциты, углистые сланцы; 3 – кальцитовые и кальцит-доломитовые известняки; 4 – кальцитовые и кальцит-доломитовые известняки с прослоями, пачками и линзами силицитов-кварцитов); 5 – сланцы уртагольской свиты, (мезопротерозой, чехол Гарганской глыбы); 6 – четвертичные отложения нерасчлененные аллювиальные и ледниковые; 7 – офиолитовый комплекс нерасчлененный; 8 – гранитоиды сумсунурского комплекса; 9 – гранитоиды мункусардыкского комплекса; 10 – тектонические нарушения различной кинематики (сдвиги, взбросы, сбросы): а – достоверные, б – предполагаемые. Участки: 1 – Ока-Урикский блок, 2 – Урдагарганский блок, 3 – Уренгенурский блок.

Рисунок 24 — Схематическая геологическая карта западной части Гарганской глыбы. Развитие интрузивных тел сопровождается метасоматозом кварцитов и скарнированием карбонатов, замещением последних тремолит-содержащими и анхимономинеральными амфиболовыми (в основном тремолит-актинолитового ряда) скарнами. Метасоматоз выражен весьма интенсивно и распространяется на многие десятки метров от непосредственного интрузивного контакта.



Базальный горизонт предиркутной свиты, выделяемой И.Н. Семейкиным [36] по долине р. Топхор-Жалги (левый приток р. Урик) представлен аркозовыми метапесчаниками и кварцевыми алевролитами с алеврито-глинистыми (серицитовыми) сланцами. Выше лежат известняки и доломиты со строматолитами и маркирующим горизонтом черных углистых кварц-серицитовых сланцев. Выше по разрезу залегают кварцевые метапесчаники и метаалевролиты иркутской свиты, которые сменяются углисто-серицит-кремнистыми сланцами. Выше лежат кремнистые доломиты, которые постепенно переходят в кварциты – высококремнеземные породы продуктивного горизонта (рисунок 25).



1 – суперкварциты; 2 – белые мелкозернистые кварциты; 3 – светло-серые, серые осветленные полосчатые кварциты; 4 – темно-серые, почти черные кремневидные микрокварциты; 5 – кварцевые метапесчаники; 6 – аркозовые метапесчаники; 7 – переслаивание кварцевых алевролитов с алеврито-глинистыми (серицитовыми) сланцами; 8 – углисто-серицит-кремнистые сланцы; 9 – известняки, доломиты, мраморы; 10 – скарны и скарнированные породы; 11- кремнистые карбонаты; 12- гнейсы, гнейсо-диориты и гнейсо-граниты; 13 – тоналиты, гранодиориты, граниты, диориты, габбро-диориты сумсунурского комплекса; 14 – мелкий шток диабазов; 15 – дайки порфириров; 16 – аллювиальные отложения; 17 – реки; 18 – разломы, 19 – зоны милонитизации.  
Рисунок 25 — Геологическая карта Ока-Урикского блока с месторождением кварцитов Бурал-Сардык

Видимая мощность высококремнеземных пород варьирует от 150 до 200 метров, протяженностью по падению до 1 км. Приблизительная мощность пластообразных темно-серых, почти черных микрокварцитов составляет от 150 – 170 м, светло-серых, серых осветленных полосчатых кварцитов по нашим данным от 5 до 15 м, белых среднезерни-

стых кварцитов от 8 до 12 метров, «суперкварцитов» от 7 до 14 метров. В целом высококремнеземные продуктивные тела имеют пластообразную форму с пологим погружением на северо-запад под углами 4-10°, до 30°. Породы разорваны на блоки и смещены разрывными дислокациями, иногда вмещающими дайки. Простираение тектонических нарушений северо-западное, субширотное и северо-восточное.

### **3.1.2 Урдагарганский блок**

Вскрытый разрез иркутной свиты на Урдагарганском участке наиболее полный и начинается в юго-восточной части со светло-серых, тонкозернистых кварцевых песчаников, перекрытых темно-серыми, полимиктовыми, мелкозернистыми разновидностями, переходящими в алевропелиты с прослоями светло-серых, тонкозернистых кварцевых песчаников. Далее в направлении на северо-запад терригенная пачка по тектоническому нарушению северо-восточного простираения перекрывается карбонатами, не менее пятидесяти метров мощностью, переходящими через промежуточные кремнисто-карбонатные породы в пятнистые и полосчатые, зачастую массивные мелкозернистые кварциты от черного и темно-серого до серого цвета. Оцененная мощность кварцевой пачки достигает 450 м, хотя нельзя исключать умножение разреза по тектоническим нарушениям. Пачка темных кварцитов включает в себя пропластки карбонатных и кремнисто-карбонатных пород, а также более поздние линзы и прослои высокочистых сливных, осветленных и порфиридных (суперкварциты) кварцитов. Продуктивные тела имеют субпластовую или линзовидную форму с падением на северо-запад (290 – 300°) под углами 10 – 20°, более пологими относительно первичной слоистости пород (от 25 до 55°).

Моноклираль иркутной свиты осложнена системой разломов преимущественно северо-восточного простираения, располагающихся субсогласно слоистости пород по которым могут внедряться мелкие дайки габбро-порфиринов урдагарганского комплекса.

### **3.1.3 Уренгенурский блок**

Уренгенурский участок представляет собой выход существенно кремнистой пачки иркутной свиты среднерифейского возраста в юго-западном секторе Гарганской глыбы. На водораздельном хребте вдоль левого берега р. Оки наблюдаются белые и серые с розоватым и буроватым оттенком кремнисто-карбонатные ритмично-полосчатые породы, в которых переслаиваются мелкозернистые кварциты-силициты и известняки, подстилаемые мелкозернистыми кварцевыми песчаниками. Нижняя часть разреза перекрыта четвертичными отложениями и для исследований недоступна.

Осадочно-метаморфогенные отложения изученного участка представляет собой моноклинально залегающую в направлении СЗ 320-340° с углами падения до 10° 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 бóльшие масштабы. Мощность отдельных прослоев карбонатов в кварцитах-силицитах в северо-западной части хребта от первых мм до первых см. 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 км. К западу они постепенно сменяются существенно карбонатными породами (серые и темно-серые известняки) с маломощными прослоями метапесчаников. Вся пачка рассечена дайками кислого урдагарганского и штоками основного состава мункусардыкского комплексов.

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° с углами падения от 7° до 25°. Они изгибаются в изоклинальные, мезомасштабные складки. Кроме того, на этом участке отмечаются тектонические брекчии, сложенные породами вмещающей рамы и зоны милонитизации и рассланцевания.

### **3.2 Минералого-петрографическая характеристика высокочистых разновидностей кварцитов западного обрамления Гарганской глыбы**

Высокочистые разновидности кварцитов Ока-Урикского блока, ранее названные суперкварцитами [37] практически мономинеральны и на 99,9% сложены кварцем. На фоне мелко- (<0,2 мм) и среднебластовых (0,2-2 мм) кварцевых агрегатов выделяются прозрачные бесцветные удлиненные агрегаты кварца размерами до 3 мм. Они ориентированы либо субпараллельно, либо не имеют четкой ориентировки.

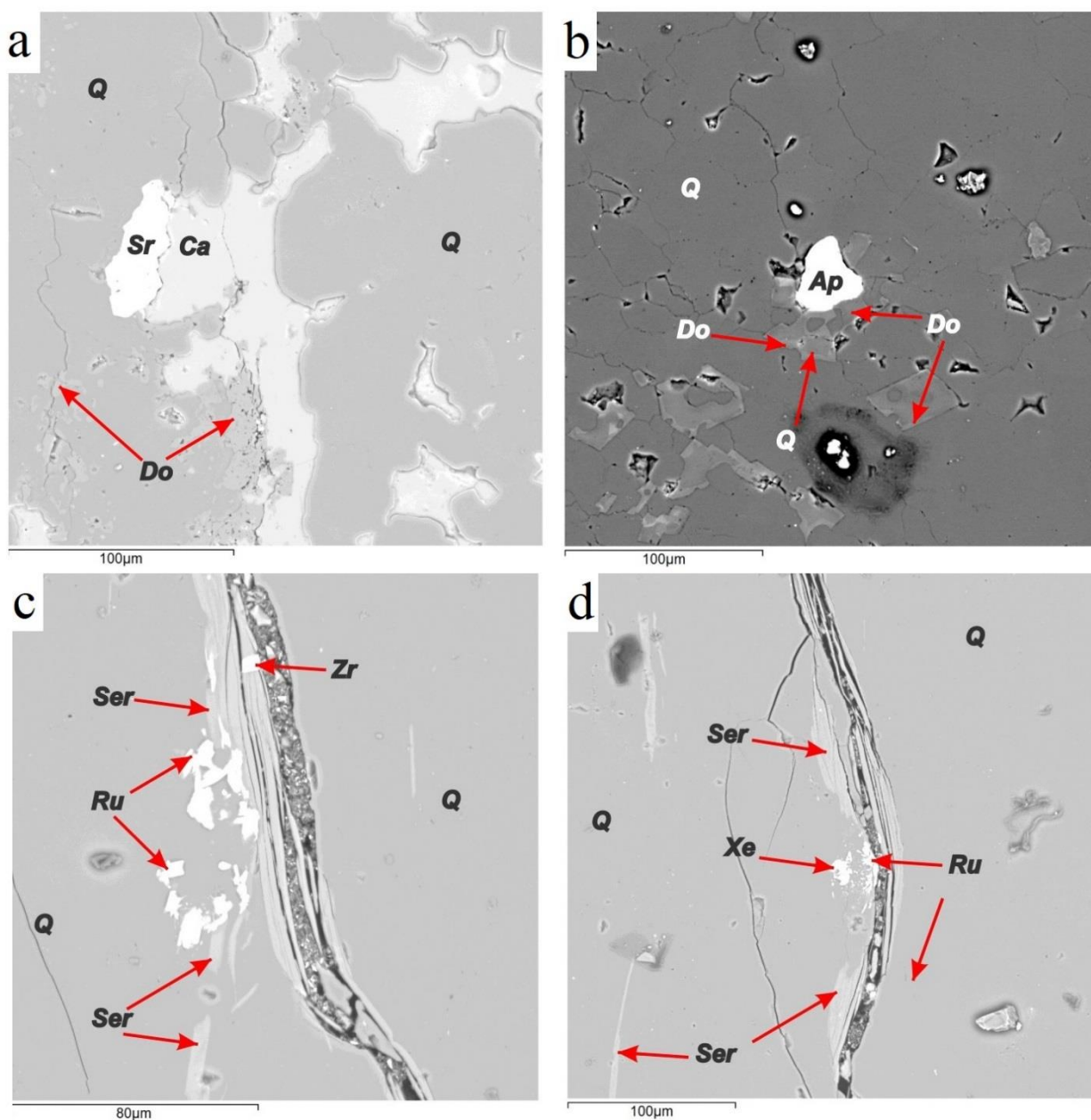
Мелкозернистые кварциты отличаются от суперкварцитов относительной однородностью агрегатов по форме и размерам, они сложены микро- и тонкобластовым кварцем (<0,1 мм). В обеих разновидностях кварцитов выявлены редкие включения диккита, алунита, пирита, серицита, а также тонкие прожилки и включения углеродистого вещества в межзерновом пространстве.

Сливной кварцит отличается от других типов кварцитов размерностью и соотношением, слагающих породу агрегатов. Субпараллельная ориентировка в породе проявлена слабо. Микроструктура кварцита гомеобластовая, а кварц характеризуется гранобластовым обликом. На отдельных участках образцов встречаются зерна чуть меньшей размерности, но такие участки редки. Реликты мелких агрегатов кварца (около 25% породы) заполняют промежутки между крупными и преимущественно гигантозернистыми ( $> 5$  мм) агрегатами кварца, слагающими 75% породы. Границы кварца ровные, иногда раковистые, редко зазубренные. Особенностью сливных кварцитов является псевдодвойниковое, блочное погасание, наблюдаемое при скрещенных поляризаторах в некоторых агрегатах, иногда как в плагиоклазе, иногда как в ортоклазе. Такой характер погасания свидетельствует о локально проявленном, интенсивном динамо-тектоническом воздействии. В других агрегатах кварца погасание волнистое и облачное.

Сахаровидный кварцит образует каймы вокруг сливного кварцита и встречается внутри него в виде каплевидных скоплений. На границе этих двух типов кварцитов в шлифе при скрещенных поляризаторах наблюдается слабо заметное общее удлинение агрегатов в одном направлении. На микроуровне граница между этими двумя типами кварцитов проявлена плохо, размыта и трудно установить, где заканчивается один тип и начинается другой. В образцах же границы очень контрастные, четкие, резкие, хорошо видны невооруженным глазом. Также как и сливном, в сахаровидном кварците встречаются агрегаты с псевдодвойниковым погасанием. Сахаровидный кварцит от сливного отличается чуть более разнообразным гранулометрическим составом (линейка агрегатов чуть более разнообразна по размерам). В целом характер взаимоотношений и границ между агрегатами в сахаровидном такой же как сливном. Сахаровидный также нацело сложен агрегатами кварца, минеральные примеси отсутствуют.

Кварциты Уренгенурского блока представляют собой слабоизмененные исходные породы Гарганской кварцитоносной провинции. Породы характеризуются массивной текстурой с различной степенью проявления слоистости. Линзовидно-слоистая микротекстура в породах просматривается неравномерно, на отдельных участках наблюдается плейчатость. Все агрегаты, слагающие породу, вытянуты в направлении общей слоистости. Основная масса породы на 97-99% сложена средне-, мелко- и микробластовыми агрегатами кварца, эти агрегаты неправильной округлой и изометричной формы мозаичного облика с раковистыми и ровными границами. Второстепенные минералы представлены серицитом и карбонатами.

Количественный анализ минеральных фаз на сканирующем электронном микроскопе показал присутствие трех типов карбонатного материала (рисунок 26а): доломита, кальцита и сидерита, а также минеральных смесей, по составу представляющих продукты



На фоне кварцевых агрегатов (Q) кальцит (Ca), доломит (Do), сидерит (Sr) (a), апатит (Ap) (b), серицит (Ser), рутил (Ru) (c) и ксенотим (Xe) (d). Фото сделано в обратно-рассеянных электронах на СЭМ Tescan MIRA 3 LMH.

Рисунок 26 — Включения в кварцитах Уренгенурского блока

разложения доломитового материала. Кальцит присутствует либо в отдельных зернах, либо в сростаниях с сидеритом и доломитом. Доломит отмечается в виде отдельных каплевидных агрегатов среди кварцевых зерен. Доломит окаймляет агрегаты кальцита и кварца, часто заполняет межзерновое пространство между ними (рисунок 26а). Карбонаты рас-

пределены по трещинкам в породе. В качестве аксессуарных минералов обнаружен апатит (рисунок 26b), рутил, циркон, ксенотим (рисунок 26с, d).

### **3.3 Геохимические особенности кварцитов западного обрамления Гарганской глыбы**

Для большинства силикатных пород значения  $\delta^{18}\text{O}$  лежат в пределах от +5 до +15 ‰. В частности, для гранитов характерны значения от –10 до +17 ‰ (общий разброс) [38], при этом в тех случаях, когда контаминация коровым веществом может быть исключена,  $\delta^{18}\text{O}$  в гранитах не выходит за пределы +6...+7. Для кислых пород Бурал-Сардыкского месторождения (гранодиоритов и плагиопорфиров) значения  $\delta^{18}\text{O}$  лежат в пределах +9.1...+11.3 ‰, что свидетельствует о некоторой контаминации их коровым веществом.

Осадочные породы характеризуются обогащенностью  $\delta^{18}\text{O}$  относительно SMOW и значения  $\delta^{18}\text{O}$  лежат в пределах от +10 ‰ (кварцевые песчаники) до +35 ‰ (кремни-силициты). Средние значения  $\delta^{18}\text{O}$  для аркозовых кварцитопесчаников месторождения варьируют от +12.0...+17.4 ‰, что соответствует значению для аркозовых песчаников и кварцитов обломочного происхождения.

Для кварцитов неопротерозойского периода (R<sub>3</sub>-V) характерны значения  $\delta^{18}\text{O}$  в интервале +20...+30 ‰ [39]. Для высокочистых кварцитов продуктивного горизонта месторождения Бурал-Сардык получены значения  $\delta^{18}\text{O}$  в интервале +29.2...+29.8 ‰ (таблица 3), соответствующее кремням (силицитам). Наиболее чистые кварциты Бурал-Сардыкского месторождения (суперкварциты) имеют значения +29.8 ‰, серые и темно-серые микрокварциты +29.2...+29.7 ‰. При этом «приконтактовые» кварциты (залегające у контакта с гранитоидами) имеют значения  $\delta^{18}\text{O}$  +26.3...+27.1 ‰. Кроме того, «приконтактовые» кварциты характеризуются довольно высокими содержаниями породообразующих и редкоземельных элементов по сравнению с разновидностями, максимально удаленными от контакта. Так, в «приконтактовых» кварцитах содержание Mn, Fe, Ca, Na, K, V и Zr в 10–20 раз, Ti, Li, Sc, Sr и Ba в 20–30 раз, а Al, V, Rb, Cs примерно на два порядка выше по сравнению с темно-серыми кремневидными микрокварцитами пластовых тел. Иными словами, наблюдается геохимическое «загрязнение» кварцитов.

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

товой зоне у кварцитов наблюдается снижение значений  $\delta^{18}\text{O}$  и привнос гранитофильных элементов, что связано с метасоматизмом вмещающих пород.

В сливных и сахаровидных кварцитах Юго-западного участка значительных изменений изотопного состава  $\delta^{18}\text{O}$  не отмечается, что указывает на перекристаллизацию кварцитов без влияния эндогенного флюида. Перекристаллизация с выносом вещества из сахаровидных кварцитов из оторочки образца со снижением 10 нормируемых элементов-примесей на 25-30% происходит в процессе динамометаморфогенного или механохимического преобразования за счет собственного флюида.

Таблица 3 — Результаты определения изотопного состава кислорода в пробах кварца из кварцитов Восточного Саяна (в промилле относительно SMOW)

| N п/п | Номер пробы | Название породы                                | Местонахождение   | $\delta^{18}\text{O}$ ‰ |
|-------|-------------|--|---|-------------------------|
| 1     | 229         | Кварцит крупнозернистый белый («суперкварцит») | Северный участок Ока-Урикского блока, максимально измененный                      | 29,8                    |
| 2     | 233         | Кварцит крупнозернистый белый («суперкварцит») | Северный участок Ока-Урикского блока, максимально измененный                      | 29,8                    |
| 3     | 176         | Кварцит мелкозернистый серый                   | Северный участок Ока-Урикского блока, измененный                                  | 29,2                    |
| 4     | 237         | Кварцит мелкозернистый серый                   | Северный участок Ока-Урикского блока, измененный, контакт с гранитоидами          | 26,3                    |
| 5     | 822         | Кварцит мелкозернистый темно-серый             | Северный участок Ока-Урикского блока, измененный                                  | 29,7                    |
| 6     | 238         | Кварцит мелкозернистый темно-серый             | Северный участок Ока-Урикского блока, измененный, контакт с гранитоидами          | 27,1                    |
| 7     | 239         | Кварцит мелкозернистый темно-серый             | Северный участок Ока-Урикского блока, измененный, контакт с гранитоидами          | 26,5                    |
| 8     | 302         | Кварцит микрозернистый серый                   | Урунгенурский блок, слабометаморфизованный на максимальном удалении от интрузива  | 29,3                    |
| 9     | 295         | Кварцит микрозернистый серый                   | Урунгенурский блок, слабометаморфизованный пространственно тяготеющий к интрузиву | 27,1                    |
| 10    | SW 1        | Кварцит сливной                                | Юго-западный участок Ока-Урикского блока.   | 30,3                    |
| 11    | SW 2        | Кварцит сахаровидный                           | Юго-западный участок Ока-Урикского блока.   | 30,4                    |
| 12    | 880         | Кварцит сливной                                | Юго-западный участок Ока-Урикского блока.   | 28,7                    |

Примечания: Пробы SW 1 и SW 2 отобраны из одного образца. Анализ выполнен в Аналитическом центре ГИН СО РАН (г.Улан-Удэ), аналитик Посохов В.Ф.

В целом изотопные значения кислорода в кварцитах продуктивного горизонта и во вмещающих осадочно-метаморфических породах свидетельствуют о морском генезисе отложений, изотопные метки которых сохранились при их метаморфизме. Миграция компонентов в процессе метаморфических преобразований происходила за счет собственной флюидной составляющей пород.

### **3.4 Геолого-структурные исследования**

Детальное изучение структуры чехла Гарганской глыбы позволяет внести существенные коррективы в представления о формировании как структуры района Бурал-Сардыкского месторождения суперкварцитов, так и Уренгенурского и Урдагарганского участков (рисунок 24).

Породы, участвующие в строении изучаемой площади, характеризуются разными физико-химическими свойствами: кварциты относятся к породам с высокой вязкостью, в то время как карбонаты – к категории менее вязких. В кварцитах часто отмечаются маломощные срывы по слоистости и редко встречаются мезомасштабные складки изгиба концентрического типа. Кроме того, отмечаются формации кварцитов стресс- или динамометаморфического типа – стресс-метаморфических тектонитов. В пределах Ока-Урикского блока выделяется две основные разновидности тектонитов: катакластические тектониты (катаклазиты), образовавшиеся в результате хрупкого разрушения пород и стресс-метаморфические тектониты (стресс-тектониты), образовавшиеся в результате пластического течения пород.

Изучение морфологии продуктивных пластовых тел высокочистых осветленных разновидностей кварцитов Урдагарганского и Ока-Урикского узлов показало, что они в виде прослоев или сильно вытянутых линз мощностью до первых метров могут формироваться в средних частях пачек темно-серых мелкозернистых кварцитов. Границы между темно-серыми и осветленными (вплоть до появления порфириовидных кварцитов (суперкварцитов) в средних частях) для относительно крупных тел преимущественно постепенные. Маломощные тела в несколько десятков сантиметров отличаются достаточно резкой границей. Изменение цвета породы на границах происходит постепенно от темно-серого до белого. Зона смены цвета породы составляет от первых сантиметров до десятков сантиметров для небольших прослоев и до первых метров для более крупных тел.

Для карбонатных пород, как менее компетентных, характерно широкое развитие мезомасштабных складок изгиба и течения позволяющих оценить вектор напряжений. Среди известняков Уренгенурского участка отмечаются маломощные (до 20 см) прослои тальцитов с четкими зеркалами скольжения. Положение ассиметричных складок в карбо-



натах указывают на подвижки, ориентированные в юго-восточном и восточном направлении. Кроме пликативных нарушений отмечаются и дизъюнктивные в виде серицитизированных зон рассланцевания пород мощностью более 1,5 метров, дешифрируемых как надвиги и сдвиги-надвиги.

В толще кварцитов, в результате нарастающего, но, преимущественно, не катастрофического, тектонического стресса, возникают внутренние напряжения, вызывающие изменение P-T условий. Термальная аномалия приводит к необратимым изменениям в кварце кварцитов, появляются признаки деформации, такие как волнистое угасание, блочность, деформационное пластинкование, обусловленные скоплениями дислокаций, расположенных в различном порядке с потерей химической связи между компонентами, в результате чего они переходят в подвижное состояние. Получив избыточную энергию, химические компоненты мигрируют из тех участков, где они были предельно активированы в зоны растяжения с пониженными P-T условиями и породы приобретают типичную гетеропорфиробластовую текстуру суперкварцитов, либо рекристаллизационную гранобластовую белых, мелкозернистых кварцитов с концентрацией остаточных примесей в межзерновом пространстве.

Структурные наблюдения в редких обнажениях кварцитов показали, что азимут падения полосчатости в породах свиты варьирует от 250 до 330<sup>0</sup> при углах наклона 4 до 10°, иногда до 45°, а первичной слоистости от 10° до 50° также в северо-западных азимутах. Более крутые залегания слоистости (до 70°) связаны с редко наблюдаемыми мезомасштабными асимметричными складками, осевые поверхности которых погружаются в то же направлении. Шарниры этих складок погружаются на северо-восток под углами до 20°-30°.

Полученные структурные данные позволяют полагать, что свита в целом слагает моноклираль, полого погружающуюся в северо-западном направлении и осложненную крупными пологими флексурами и микро- и мезомасштабными внутрислоевыми складками юго-восточной вергентности и тектоническими нарушениями сдвиги-надвигового типа.

На основе геолого-геохимических, минералогических и структурных исследований проведена палеогеографическая и геодинамическая реконструкция осадконакопления и преобразования пород иркутской свиты в западном обрамлении Гарганской глыбы.

Породы свиты сформировались в среднерифейское время в обширном, но ограниченном от океана, бассейне в течение не менее двух значительных литоциклов. Разрез базальных слоев свиты слагает трансгрессивную часть ритма и представлен мелкогалечными конгломератами, которые вверх по разрезу сменяются гравелистыми песчаниками и

алевролитами, а затем светлоокрашенными мелкозернистыми доломитами с линзами кремнистых образований. Пачка, слагающая второй ритм, начинается разнозернистыми кварцевыми песчаниками с галькой кварца, тёмно-серых кварцитов и доломитов. Выше выделяется пачка массивных, серых известняков, с маломощным маркирующим горизонтом черных углистых сланцев и пачкой кремнисто-карбонатных пород, переходящих в аномально чистые хомогенные силициты-кварциты, и представляющие собой протолит для образования высокочистых разновидностей кварцитов (суперкварцитов, мелкозернистых осветленных, сливных и сахаровидных).

Полученные в пределах изученной площади данные позволили выделить разрывные нарушения различной кинематики, выраженные в рассланцевании, милонитизации, отальковании и брекчировании пород. Нарушения, отмеченные в привершинных частях хребтов протягиваются в северо-восточном направлении, а нарушения закартированные у их оснований имеют ярко выраженный сдвиго-надвиговый характер и относительно пологие углы падения поверхности сместителя от  $15^\circ$  до  $45^\circ$  в северо-западном направлении. Кроме того, слабокомпетентные кремнисто-карбонатные породы сминаются в микро- и мезомасштабные, изоклиналильные, ассиметричные складки, позволяющие реконструировать преобладающий вектор сжатия, направленный на юго-восток.

При пластической деформации высококремнеземистой толщи на локальных участках происходила автолизия исходного кварцевого субстрата с выносом примесных компонентов. Присутствие глинистого вещества, флюидных потоков, движущихся по порам, дефектам кристаллов или в виде пленок по поверхности зерен, ускорило процессы разупорядочения кристаллов и диффузии. Источником флюидов послужили законсервированные в процессе литификации растворы с метаморфической водой (поровой пленочной, капиллярной, конституционной).

Интрузивные тела различного генезиса и состава интенсивно преобразовывали вмещающие породы с образованием различных тел метасоматитов и скарноидов. Кварциты на контакте с интрузивными телами испытали изменение изотопного состава и заражение с увеличением содержаний примесных компонентов в несколько раз.

Таким образом, в результате коллизии Дунжугурской островной дуги с окраиной континента породы иркутской свиты подверглись продольному сжатию в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма, что привело к тектоническому расслоению и деформации с образованием субслойных и секущих срывов взбросо-надвигового типа. Синхронно с этими событиями кварциты на локальных участках испытали суперпластическое течение и последующую рекристаллизацию, что привело к формированию субпластовых тел осветленных высокочистых кварцитов.

## 4 ОПТИЧЕСКОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО И МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Предполагаемый результат по заданию 2020 г. Будут изучены процессы кристаллизации кварцевого стекла и оптические характеристики легированного кварцевого стекла. Изучение ориентации зерен в мультикремнии

### 4.1 Кварцевые концентраты

Сливные кварциты вершины Малого Бурал-Сардыка (МБС) (Юго-западный участок Ока-Урикского блока) характеризуются ассоциацией с сахаровидными выделениями по краевой части образцов контролируемые системой трещин отдельности и реже округлыми и плавными переливами и пятнами в центральной части (см рисунок 27). В геохимическом отношении сливные и сахаровидные кварциты практически идентичны

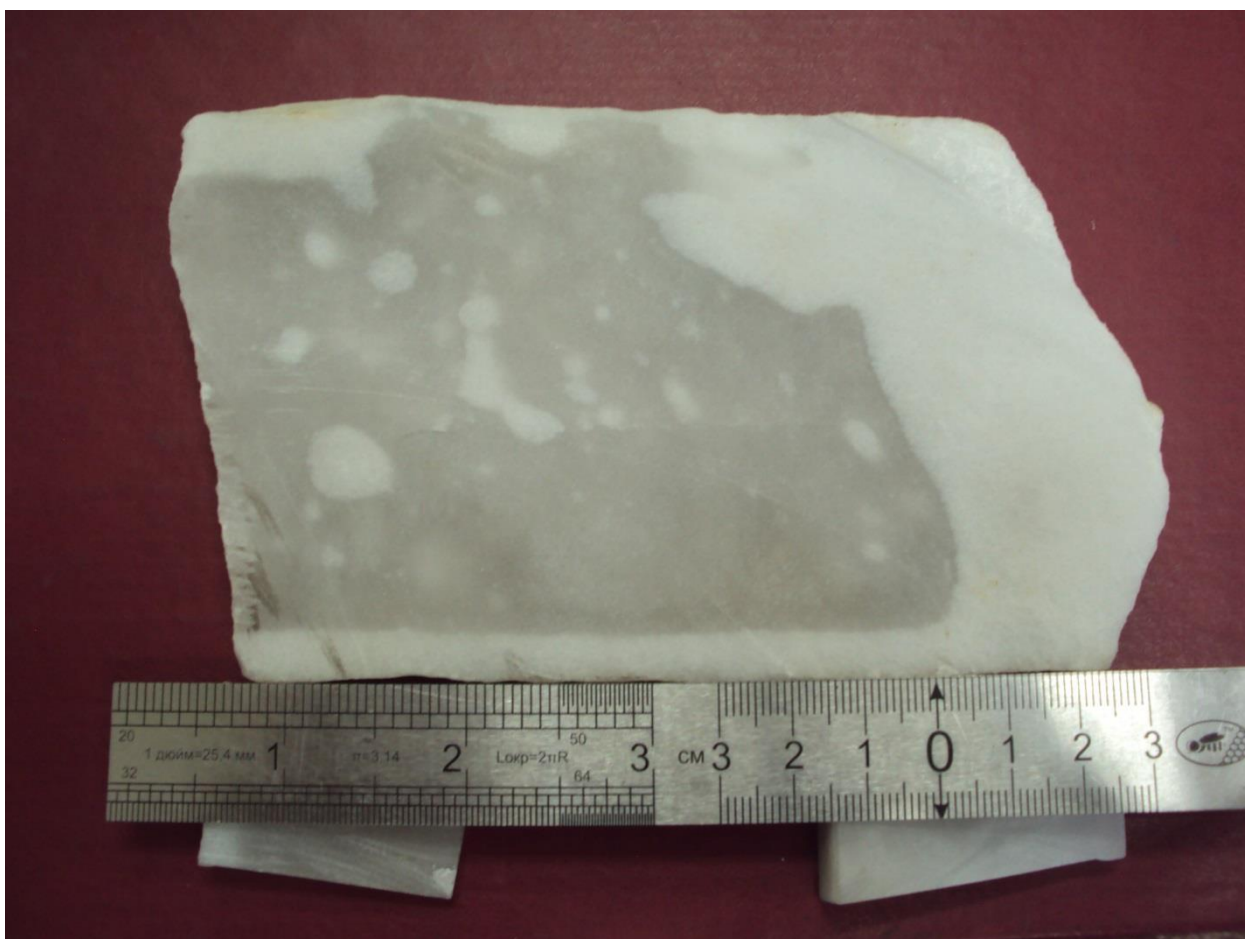


Рисунок 27 — Кварцит сливной с каймой и включениями сахаровидного.

(с незначительным преимуществом сахаровидных) и представляют собой весьма чистую разновидность. Содержания элементов-примесей в кварцитах юго-западного участка небольшие и в осветленных разновидностях не превышают 150 ppm, а темно-серые не более

300 ppm (таблица 4). В качестве минеральных примесей и основных загрязнителей в породе встречаются единичные незакономерно распределенные иголки серицита, часто находящиеся в межзерновом пространстве агрегатов кварца или развивающиеся по трещинам. Кроме того, значимую часть загрязнений дают флюидные включения.

Таблица 4 — Массовые доли примесей в исходных кварцитах Ока-Урикского блока, ppm

| № пробы | Тип кварца                                 | Al   | Ti   | Fe   | Mn    | Mg   | Ca   | Na   | K    | Li   | B    | P    | Сумма |
|---------|--|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 435     | Сливной SW -2<br>молочно-белый             | 6,6  | 0,4  | 0,66 | 0,016 | 0,47 | 5,2  | 5,4  | 1,1  | 0,40 | 0,19 | 0,16 | 20,6  |
| 434     | Сливной SW -1<br>центр                     | 8,8  | 0,4  | 2,11 | 0,040 | 0,91 | 10,6 | 4,5  | 0,8  | 0,41 | 0,21 | 0,12 | 28,9  |
| 327     | БС ЮЗ Сливной                              | 14   | 0,4  | 9,7  | 0,14  | 1,3  | 10,1 | 22,5 | 7,1  | 0,38 | 0,25 | 0,23 | 66,5  |
| 436     | Суперкварцит                               | 38   | 2,7  | 3,33 | 0,007 | 2,15 | 1,9  | 3,9  | 14,3 | 0,31 | 0,16 | 0,27 | 67,1  |
| 856     | Бело-серый с<br>участками про-<br>зрачного | 30   | 2,8  | 6,2  | 0,10  | 3,0  | 6,0  | 6,5  | 13,4 | 0,20 | 0,24 | 0,9  | 68,2  |
| 855     | Бело-серый с<br>розоватым от-<br>тенком    | 27   | 2,0  | 20,2 | 0,20  | 1,9  | 3,4  | 10,2 | 10,9 | 0,28 | 0,17 | 0,8  | 76,7  |
| 867     | Белый                                      | 33   | 1,8  | 5,1  | 0,06  | 4,4  | 20,5 | 9,9  | 14,0 | 1,12 | 0,25 | 7,3  | 97,2  |
| 880     | Сливной                                    | 45   | 1,2  | 14,0 | 0,12  | 8,5  | 10,5 | 12,1 | 15,2 | 0,18 | 2,45 | 0,6  | 110   |
| 860     | Светло-серый с<br>темно-серыми<br>пятнами  | 57   | 2,2  | 15,2 | 0,12  | 5,3  | 6,6  | 18,0 | 23,9 | 0,69 | 0,30 | 3,0  | 132,9 |
| 858     | Темно-серый                                | 66   | 1,5  | 107  | 0,44  | 37,5 | 9,7  | 20,8 | 10,6 | 0,56 | 0,29 | 0,6  | 255   |
| 852     | Бело-серый с<br>розоватым от-<br>тенком    | 123  | 7,1  | 17,9 | 0,11  | 17,1 | 10,8 | 21,2 | 59,5 | 1,08 | 0,29 | 1,2  | 259   |
| 879     | Буровато-серые<br>слоистые                 | 121  | 6,1  | 43,8 | 0,15  | 8,3  | 9,0  | 13,7 | 55,3 | 0,48 | 0,35 | 4,3  | 263   |
| 877     | Буровато-серые<br>слоистые                 | 1639 | 80,7 | 289  | 2,62  | 154  | 80,7 | 19,7 | 813  | 1,82 | 1,5  | 20,6 | 3102  |

Сливные и сахаровидные кварциты вершины хребта представляет собой пластовое тело с падением под небольшими углами в северо-западном направлении. Оно имеет в плане эллипсоидную форму и имеет размеры по основанию длинной оси 250 метров, по короткой 150, максимальная высота проявления 50 м. Профиль проявления имеет вид неравнобедренного треугольника. Предварительная оценка сливных и сахаровидных кварцитов вершины проявления, проводимая геометрическим методом, позволяет сделать расчет содержания полезного компонента в диапазоне от 20 % по аналогии с месторождением Бурал-Сардык и до 80 % при полном применении породы за исключением отсева и некондиционных ксенолитов интрузивных горных пород. Более точный расчет можно будет провести при определении применимости в производстве и технологической оценке выхода полезного компонента. Расчет сделанный исходя из плотности кварцита равный

1,55 т/м<sup>3</sup> при выходе полезного компонента в 20% дает ресурсы 230 тыс. т., а при 80% - 930 тыс. т.

В таблице 5 приведены характеристики наиболее чистых разновидностей кварцитов пластового тела вершины МБС.

Таблица 5 — Массовые доли примесей в исходных образцах, ppm

| Тип кварца         | Fe  | Al   | Ti   | Ca   | Mg  | Cu   | Mn   | Na   | K   | Li   | Σ10  |
|--------------------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|
| Суперкварцит       | 6,0 | 27,0 | 1,7  | 0,8  | 1,0 | 0,2  | 0,01 | 3,5  | 6,3 | 0,1  | 46,6 |
| Сливной (857)      | 4,9 | 10,4 | 0,3  | 7,3  | 0,9 | 0,2  | 0,1  | 19,3 | 6,2 | 0,3  | 49,9 |
| Сливной (SW1)      | 2,1 | 8,8  | 0,4  | 10,6 | 0,9 | 0,1  | 0,04 | 4,5  | 0,8 | 0,4  | 28,7 |
| Сахаровидный (SW2) | 0,7 | 6,6  | 0,4  | 5,2  | 0,5 | 0,04 | 0,02 | 5,4  | 1,1 | 0,4  | 20,2 |
| Сливной (SW3)      | 4,9 | 10,4 | 0,3  | 7,3  | 0,9 | 0,16 | 0,07 | 19,3 | 6,2 | 0,35 | 49,8 |
| Сливной (SW4)      | 2,4 | 26,5 | 1,44 | 2,2  | 7,5 | 0,05 | 0,02 | 4,4  | 7,8 | 0,64 | 53,0 |
| Сливной (SW5)      | 1,1 | 17,0 | 0,83 | 1,2  | 1,7 | 0,04 | 0,01 | 3,7  | 4,3 | 0,45 | 30,3 |
| Сливной (SW6)      | 1,9 | 8,1  | 0,42 | 7,7  | 0,9 | 0,19 | 0,05 | 15,9 | 3,5 | 0,35 | 39,0 |
| Гранулированный    | 0,8 | 23,9 | 1,8  | 0,3  | 0,4 | 0,01 | 0,01 | 1,9  | 4,0 | 1,4  | 34,6 |

Из анализа таблицы 5 видно, что пластовое тело вершины МБС сложено высокочистыми разновидностями кварцевого материала и характеризуется высокой степенью чистоты и однородности. Для сравнения приведены характеристики гранулированного кварца жилы 2921 Мало-Чипикетского месторождения.

Обогащение кварцитов проведено по стандартной схеме [40].

В таблице 6 приведены характеристики обогащенных кварцевых концентратов, полученных из кварцитов МБС.

Таблица 6 — Массовые доли примесей в обогащенных образцах, ppm

| Тип кварца         | Fe   | Al   | Ti   | Ca  | Mg   | Cu    | Mn    | Na  | K   | Li   | Σ10  |
|--------------------|------|------|------|-----|------|-------|-------|-----|-----|------|------|
| Суперкварцит       | 0,9  | 4,5  | 0,8  | 0,7 | 0,2  | 0,14  | 0,005 | 2,5 | 0,5 | 0,12 | 10,4 |
| Сливной (857)      | 6,9  | 5,3  | 0,2  | 2   | 0,5  | 0,11  | 0,05  | 1,1 | 0,9 | 0,4  | 17,5 |
| Сливной (SW1)      | 0,19 | 4,8  | 0,59 | 3,7 | 0,28 | 0,03  | 0,006 | 3,6 | 0,5 | 0,37 | 14,1 |
| Сахаровидный (SW2) | 0,75 | 5,0  | 0,51 | 3,8 | 0,52 | 0,12  | 0,021 | 1,7 | 0,3 | 0,71 | 13,4 |
| Сливной (SW3)      | 0,3  | 7,5  | 1,1  | 3   | 0,4  | 0,07  | 0,010 | 4,6 | 1,2 | 0,25 | 18,0 |
| Сливной (SW4)      | 0,25 | 11,3 | 0,94 | 1,5 | 0,70 | 0,034 | 0,003 | 4,1 | 2,0 | 0,60 | 21,5 |
| Сливной (SW5)      | 0,18 | 10,1 | 0,64 | 1,5 | 0,42 | 0,033 | 0,002 | 3,5 | 1,3 | 0,49 | 18,2 |
| Сливной (SW6)      | 0,20 | 9,5  | 0,84 | 1,8 | 0,44 | 0,039 | 0,002 | 3,2 | 1,0 | 0,43 | 17,4 |
| Гранулированный    | 0,5  | 13,6 | 1,8  | 0,5 | 0,1  | 0,01  | 0,003 | 1,5 | 0,3 | 1,4  | 19,7 |

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что нами на Ока-Урикском блоке на участке (МБС) выявлен новый тип особо-чистого кварцевого сырья в виде сливных кварцитов нескольких разновидностей. Для определения области их промышленного применения требуется проведение дополнительных исследований как геохимических характеристик проявлений, так и, особенно, технологических исследований.

## 4.2 Кристаллизация кварцевого стекла

Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации является одной из важнейших характеристик этого материала, определяющей возможности использования изделий из кварцевого стекла при высоких температурах и больших скоростях нагрева.

Объектом исследования кристаллизационной стойкости являлись стекла, наплавленные вакуумно-компрессионным методом, из кварцевых концентратов суперкварцита и Кыштымского ГОКа. Для сравнения приведены результаты исследования кристаллизационной стойкости кварцевых стержней, полученных на установке К-2000 в ООО “НПФ “Кварцевое стекло” в г. Санкт-Петербурге в водородной атмосфере. В таблице 7 приведены результаты исследования примесного состава наплавленных стёкол методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Таблица 7 — Массовые доли примесей в кварцевых стеклах, ppm

| Проба          | Fe  | Al  | Ti  | Ca  | Mg  | Cu    | Mn    | Na  | K   | Li   | $\Sigma$ |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-----|-----|------|----------|
| Суперкварцит   | 0,5 | 7,5 | 1,3 | 3,4 | 0,6 | 0,012 | 0,006 | 1   | 1,7 | 0,13 | 16,08    |
| Кыштым         | 0,4 | 5,3 | 4,8 | 1,1 | 0,2 | 0,017 | 0,013 | 0,6 | 0,5 | 0,27 | 13,25    |
| Кыштым стержни | 2,9 | 4,4 | 2,4 | 1,7 | 2,4 | 0,025 | 0,072 | 2,5 | 1   | 0,27 | 17,46    |

Как видно из таблицы, по химическому составу практически все стекла одинаковы.

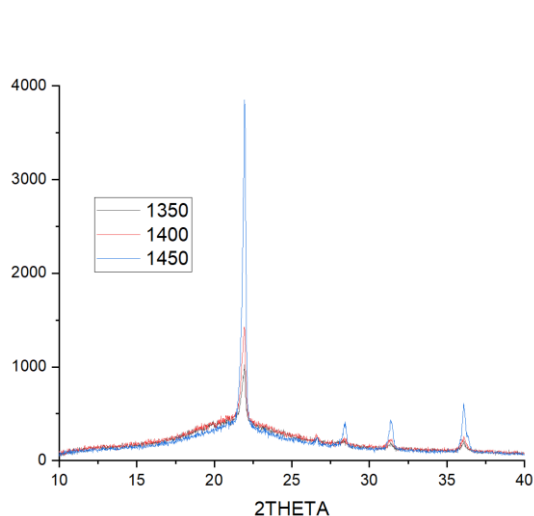


Рисунок 28 — Рентгенограммы стекла из концентратов Кыштымского ГОКа (температура, °С)

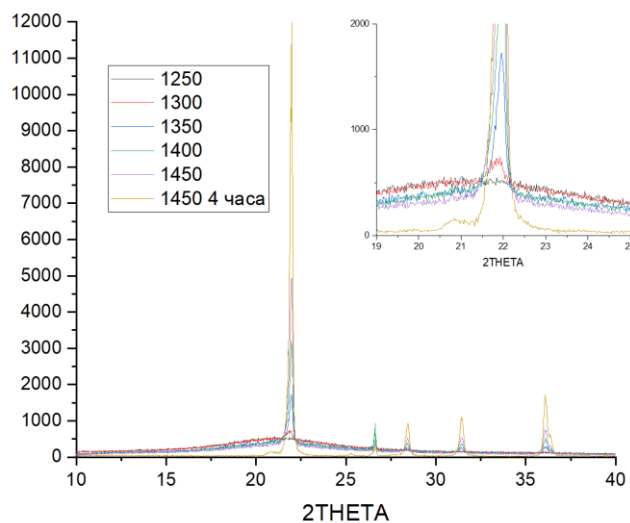


Рисунок 29 — Рентгенограммы стекла из кварцевых стержней (температура, °С)

Исследование кристаллизации проходило по следующей схеме: кварцевые стекла, измельчались в кварцевой ступке, с выделением фракций +100-300 мкм, после чего навески массой 2 гр., помещались в муфель и отжигались на воздухе при температуре 1200, 1250, 1300, 1350°C, 1400 и 1450°C, испытания проводились в стеклянных кварцевых чашках, время выдержки 2 часа. Рентгенограммы кварцевой крупки, полученной из стекла и стержней на основе концентратов Кыштымского ГОКа показаны на рисунках 28 и 29.

Как видно из рисунков, кристаллизация начинается уже при температуре 1300°C. Причем в кварцевом стекле, полученном вакуумно-компрессионным методом, кристаллизация протекает медленнее. Образец кварцевого стекла из суперкварцита отличается наибольшей кристаллизационной стойкостью. При температуре 1350 °C кристаллизации в данном образце еще не наблюдается (рисунок 30). Температура начала кристаллизации (образования кристобалита), как показано на кривой дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) 1700 °C (рисунок 30) с максимальной скоростью при 1397 °C, а при температуре 219 °C наблюдается полиморфный переход высокотемпературного кристобалита в низкотемпературный.

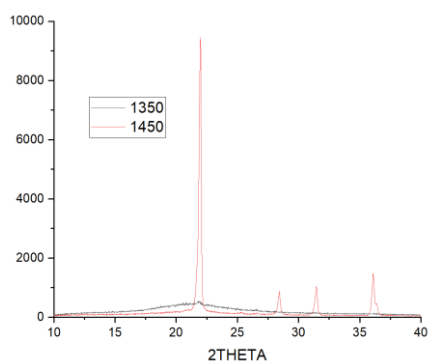


Рисунок 30 — Рентгенограммы стекла из концентратов суперкварцита (температура, °C)

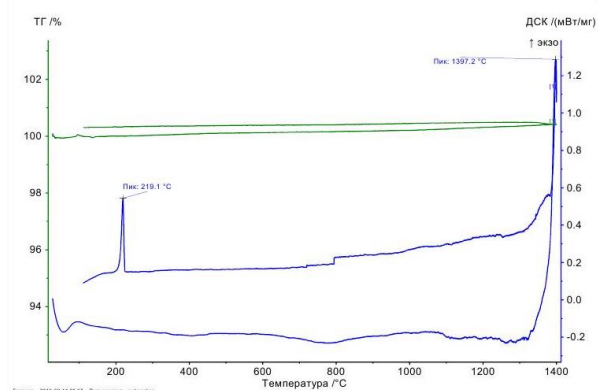


Рисунок 31 — Кривая ДСК стекла из суперкварцита

Наибольшая кристаллизационная активность характерна для стержней кварцевого стекла, полученного в ООО “НПФ “Кварцевое стекло” (рисунок 32).

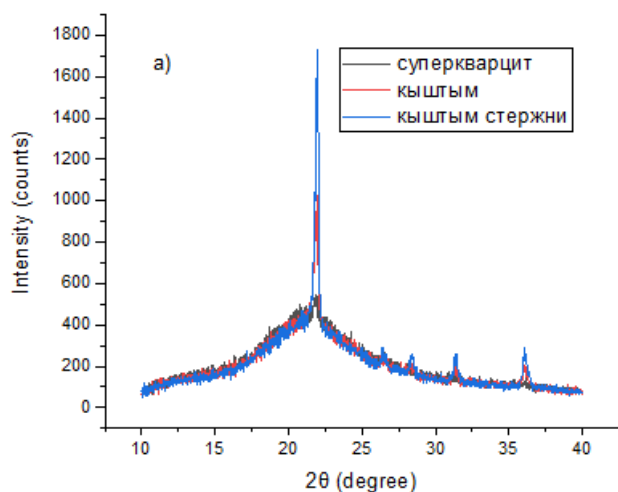


Рисунок 32 — Рентгенограммы расстеклования кварцевых стёкол в кристобалит при 1350 °C

Более низкая устойчивость к кристаллизации кварцевой крупки из стержней, вероятно объясняется образованием гидроксильных групп при плавке в водородной среде. На рисунке 33 показано наличие ОН групп в стекле кварцевых стержней.

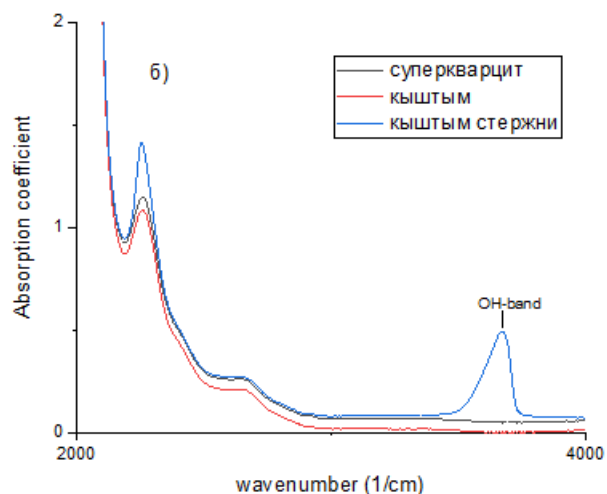


Рисунок 33 — Спектры поглощения кварцевых стёкол в инфракрасной области.

### 4.3 Легированное кварцевое стекло

Легирование кварцевого стекла примесью церия и титана приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная от 230 нм. Оптимальная концентрация примеси Ti составляет порядка 100-200 ppm. При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси. Оптимальная концентрация примеси Ce в наших образцах составляет 1000-2000 ppm. В таблице 8 приведены значения степени пропускания легированного кварцевого стекла, а на рисунке 34 спектр. При увеличении концентрации Ce до 3000 ppm интенсивность полосы поглощения практически остается такой же, как и в образцах, активированных 2000 ppm, но начинает проявляться оптическая неоднородность образцов в виде белого помутнения.

Таблица 8 — Значения степени пропускания легированного стекла

| $\lambda$ , нм | 230 | 250 | 300 | 400 | 450-900 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|---------|
| Пропускание, % | 0   | 2,2 | 0.2 | 33  | 97      |

Для легирования стекол церием и титаном были опробованы две схемы обработки крупки – «мокрая» и «сухая». Наиболее оптимальной является «мокрая» схема легирования стекла – получается визуально наиболее однородные по окрасу образцы стекла. Однако в некоторых случаях наблюдается вспенивание расплава при плавлении стекла.

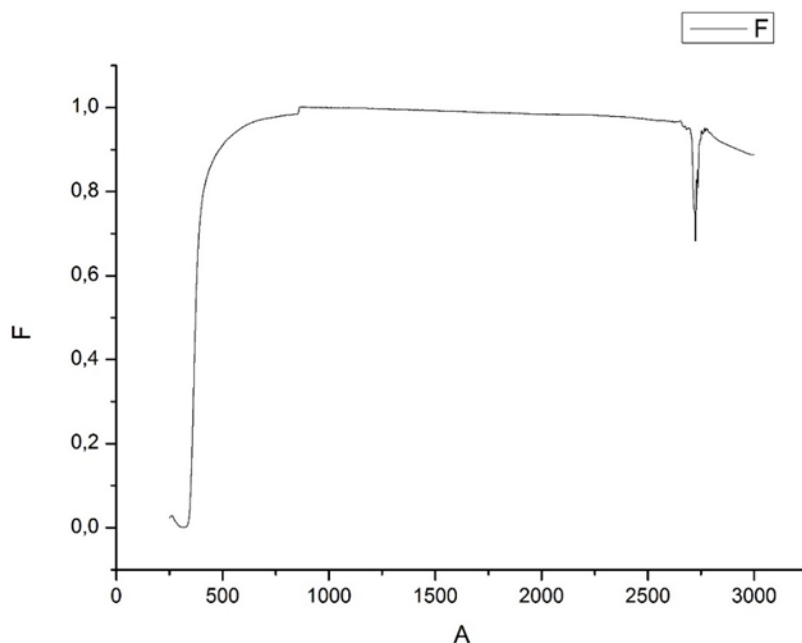


Рисунок 34 — Спектр пропускания кварцевой пластины толщиной 5 мм, активация  $\text{CeCl}_3$  1000 ppm Ti – 100 ppm (лигатура при «мокром» перемешивании крупки  $\text{CeCl}_3$ )

### 4.4 Мультикристаллический кремний

Проведено исследование ориентационного контраста (контраст каналирования электронов) отображения структуры мультикристаллического кремния (mc-Si) на полиро-



ванной поверхности в режиме обратно-рассеянных электронов в зависимости от кристаллографических параметров зерен (индексы Миллера) и границ зерен (угол разориентации и ось вращения). Все образцы (63н-1, 63н-2 и 77н-1) исследованы на приборе СЭМ MIRA3 LMH TESCAN. Изображения BSE были получены с помощью детектора обратно-отраженных электронов (рисунок 35, 36). Чтобы исключить инверсию контраста при переходе из одной локальной области в другую необходимо чтобы приращение угла падения пучка электронов было минимальным.

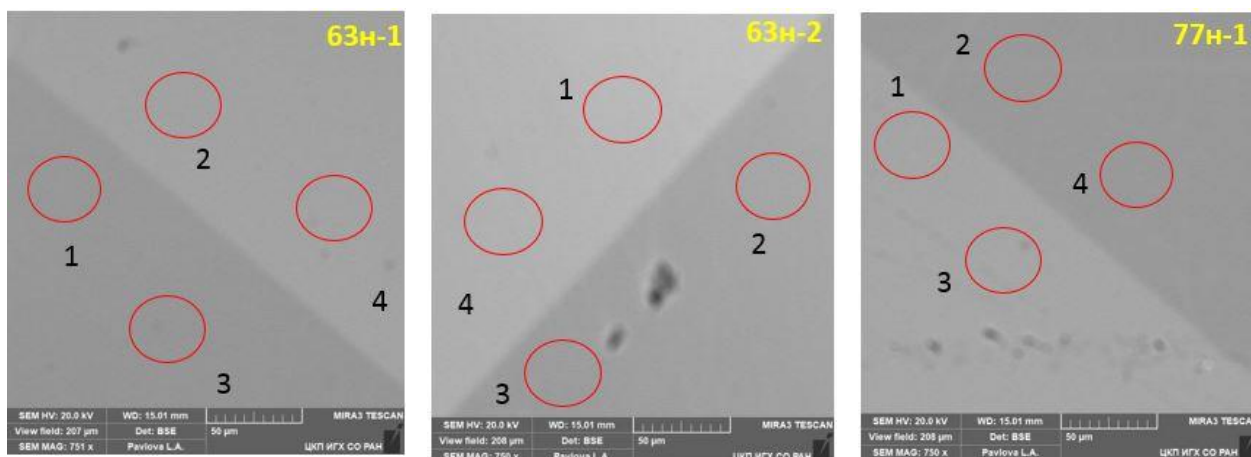


Рисунок 35 — Пример границ зерен  $mc-Si 180^0(112)$

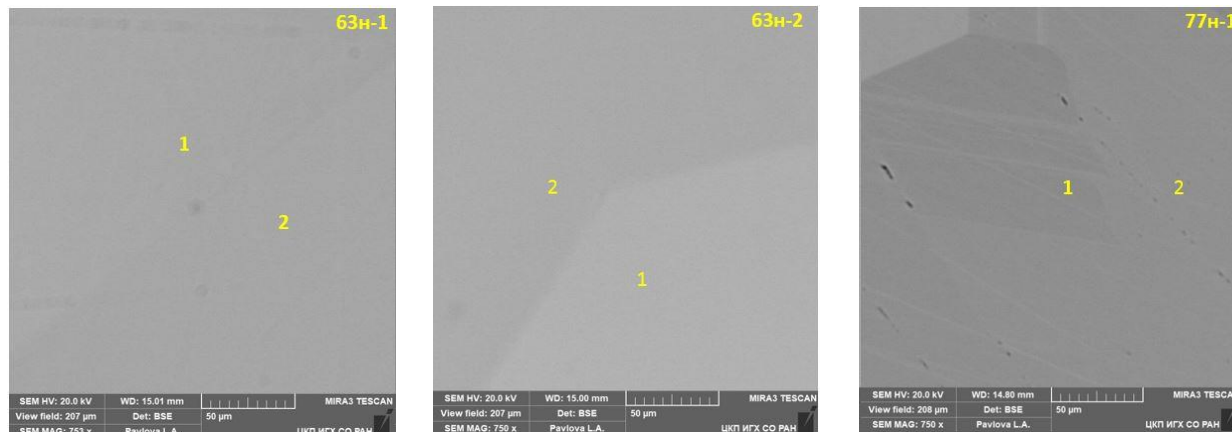


Рисунок 36 —  $146^0(113)$  границы со слабым контрастом

Контраст для каждого зерна измеряли в программе ImageJ. Чтобы предотвратить ошибки - темные пиксели и горячие точки были удалены с помощью соответствующей функции программного обеспечения [46].

Результаты анализа показали, что существует взаимосвязь между некоторыми границами зерен (с углами разориентации и осями вращения  $180^0(112)$ ,  $146^0(113)$ ,  $60^0(111)$  для  $\Sigma 3$ ,  $31^0(011)$  для  $\Sigma 27b$ ) и контрастом отображения структуры мульткристаллического кремния. Так,  $180^0(112)$  и  $60^0(111)$  границы проявляют наибольший контраст (рисунок 35)

по сравнению с другими ГЗ (10 и 8% соответственно), в то время как границы  $146^0(113)$  и  $31^0(011)$  едва различимы на изображениях СЭМ (рисунок 36).

Для остальных типов границ зерен корреляция между кристаллографическими параметрами и контрастом отображения мультикристаллической структуры пока не найдена. Это возможно из-за того, что контраст каналирования электронов зависит от угла падения первичного пучка электронов на исследуемую поверхность и ориентации зерен, а в момент съемки на СЭМ направление пирамид (они становятся видны после щелочного травления) по отношению к падающему пучку неизвестно. После щелочного травления станет возможным определение ориентации зерна по отношению к падающему пучку электронов.

Далее планируется моделирование ориентационного контраста (взаимодействия пучка электронов с образцом) методом Монте-Карло.

Для того, чтобы моделировать эффект каналирования электронов следует использовать модель блоховских волн. Для любого взаимного расположения кристалла и первичного пучка свойства быстрых электронов могут быть описаны суперпозицией блоховских волн. Для заданного значения  $\lambda$  (длина волны де Бройля), определяемого ускоряющим напряжением, и для заданного значения  $d$  (межплоскостное расстояние) величина  $\theta$  (угол падения пучка электронов) должна принимать определенное значение, которое удовлетворяет условию Брэгга и называется углом Брэгга  $\theta_B$ . Для углов меньше  $\theta_B$  преобладает волна типа II (пучности которых соответствуют положению атомов) и электроны имеют тенденцию взаимодействовать ближе к поверхности, за счет чего возрастают значения коэффициентов отражения электронов. Для углов больше  $\theta_B$  преобладают волны типа I (слабо взаимодействуют с атомами и узлы которых соответствуют положению атома) и большее количество электронов каналируют внутрь кристалла, приводя к уменьшению значений коэффициентов отражения электронов. Важно, что для того чтобы получить на изображении в растровом электронном микроскопе контраст, обусловленный описанным выше эффектом каналирования электронов, необходимо выполнение условий  $\theta < \theta_B$  и  $\theta > \theta_B$  [42].

Угол Брэгга можно вычислить аналитически с помощью формул:

$$2d * \sin\theta = \lambda \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}} \quad (2)$$

Где  $h$ -постоянная Планка,  $e, m$ -заряд и масса электрона соответственно,  $U$ -ускоряющее напряжение. Съемка образцов  $mc$ -Si выполнена при  $U=20$ кВ. Тогда для

каждой кристаллографической плоскости с определенными индексами Миллера будут рассматриваться два случая: 1)  $\theta < \theta_B$  и 2)  $\theta > \theta_B$

Далее будет использован двухлучевой метод блоховских волн, который улавливает основные особенности, наблюдаемые в экспериментальном контрасте, связанные с дефектами и дислокациями в кристалле.

Наряду с анализом ориентационного контраста было проведено исследование формирования дислокаций методом ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) для образца 77н.

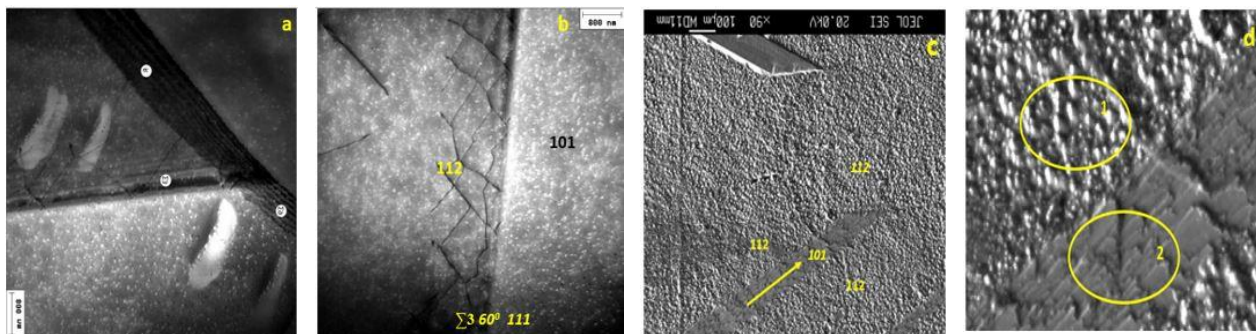


Рисунок 37 — ПЭМ исследование  $\Sigma 3$  границ образца 77н; a,b-методом ПЭМ c,d-изображение РЭМ в обратно-рассеянных электронах после щелочного травления

Как видно на рис.37 b наличие границы зерен препятствует дальнейшему развитию дислокаций. Данные дислокации имеют ячеистую структуру. Дислокационная сетка располагается с одной стороны границы и связана с дислокациями, расположенными на удалении от границы. Местами встречаются участки границы без дислокационной сетки. Скольжение данных дислокаций происходит в направлении  $\langle 110 \rangle$ . Возможно, именно наличие соседства границ  $\Sigma 3 \{110\}$ ,  $\Sigma 3 \{112\}$  играет определяющую роль в генерации дислокаций и  $\Sigma 3 \{112\}$  граница зерен может релаксировать за счет трансляции решетки.

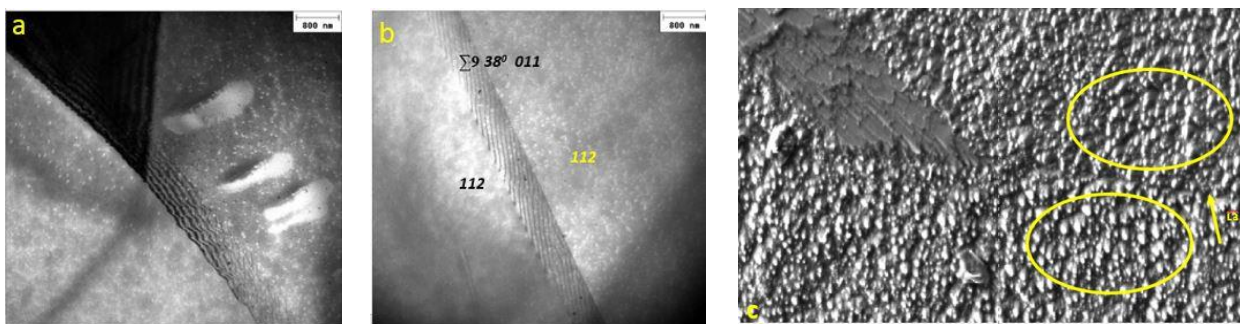


Рисунок 38 — РЭМ исследование  $\Sigma 9$  границ образца 77н; a,b-методом ПЭМ c- изображение РЭМ в обратно-рассеянных электронах после щелочного травления  
По результатам анализа можно сделать несколько выводов:

- 1) Граница  $\Sigma 9$  содержит плотную сетку однонаправленных дислокаций
- 2) Соседство однонаправленных (с одними теми же индексами Миллера для направления плоскостей) зерен дает сетку однонаправленных дислокаций.

В так называемом высокопроизводительном мультикремнии (High Performance Multicrystalline Silicon, HPMC Silicon) важную роль играют протяжённые дефекты, такие как границы раздела и дислокации. Эти дефекты оказывают сильное влияние на распределение электрофизических свойств в объеме слитков. Известно, что высокую рекомбинационную активность проявляют границы случайного типа (Random Grain Boundaries, RAGBs), а также малоугловые границы раздела с углом разориентации менее  $15^{\circ}$  (Small Angle Grain Boundaries, SAGBs). Границы раздела с Решеткой Совпадающих Узлов (Coincidence Site Lattice Grain Boundaries, CSLGBs) считаются наименее активными, причём активность и доля рекомбинационно активных границ прямо пропорциональны величине плотности совпадающих узлов ( $\Sigma$ ) [43-47]. Было установлено, что среди CLS границ раздела, наиболее распространённых в мультикремнии, лишь  $\Sigma 27$ GBs проявляют рекомбинационную активность [48]. Когерентные границы двойникования ( $\Sigma 3$ GBs) являются наиболее распространённым типом границ в мультикремнии [49, 50]. Ввиду их упорядоченной структуры они практически не склонны проявлять рекомбинационную активность в отличие от некогерентных  $\Sigma 3$  границ зёрен с фасетированной структурой [51]. Фасетированные  $\Sigma 3$  границы раздела, в свою очередь, проявляют рекомбинационную активность, достигающую при 300K 12,1% для  $\Sigma 3\{110\}$  и 10,8% для  $\Sigma 3\{110\}$  только в том случае, если в узлах фасеток присутствуют кластеры переходных металлов [52]. Так, способность к сегрегации переходных металлов (Fe, Cu, Ni и Co) некогерентные границы раздела в процессе направленной кристаллизации проявляют в большей степени, чем когерентные. Путём варьирования параметров кристаллизации можно эффективно воздействовать на процессы формирования протяжённых дефектов и взаимодействия их с примесями [53]. Возникновение некогерентных границ раздела и фасеток, в свою очередь, связывают с участием кластеров дислокаций в процессах формирования границ [54]. Плотность дислокаций, вызванных термическим напряжением ввиду градиента температур при кристаллизации расплава, для HP mc-Si в среднем составляет  $10^4$  см<sup>-2</sup>, но локально может достигать более  $10^6$  см<sup>-2</sup> [55]. Однако, взаимодействие подобного рода дислокаций наблюдается в большей степени с границами случайного типа, а не с CLS границами [56, 57]. Помимо термических напряжений, дислокации могут зарождаться из-за напряжений, вызванных анизотропным расширением зёрен или искажениями решетки вокруг преципитатов [58]. Уменьшение источников дислокаций в виде преципитатов и формирование когерентных границ двойникования считаются эффективными методами борьбы с дислокациями для слитков мультикремния малых размеров [59-61]. Для крупногабаритных слитков в данном направлении также получены положительные результаты [62, 63]. С помощью метода литья дендритов был достигнут высокий процент (80%)  $\Sigma 3$  границ в мультикремнии [60].

Безусловно, в настоящий момент накоплено много информации о границах раздела в мультикремнии, в частности, SLC границах, их структуре, особенностях взаимодействия с дислокациями, способности к сегрегации и рекомбинационной активности. Однако, взаимосвязь условий направленной кристаллизации со структурой и свойствами образующихся границ раздела настолько сложна, что иметь полное понимание о структуре мультикремния просто не представляется возможным.

Основной фокус исследований на протяжении последних лет был направлен на ДОРЕ, РЭМ/ПЭМ и EBIC/LBIC исследования SLC границ раздела ( $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  и  $\Sigma 27$ ), а также их взаимодействия со скользящими дислокациями, вследствие которого SLC границы раздела, в том числе когерентные  $\Sigma 3$  границы, являются рекомбинационно активными. Поскольку в исследуемых слитках мультикремния, выращенных в лаборатории 35.1 методом направленной кристаллизации Бриджмена, реализуется преимущественно дендритный рост зёрен, в структуре преобладают ориентации SLC границы раздела (более 70% по отношению к случайным границам). Так как дендриты в основном имеют ориентации, близкие к (112) и (110), то основную часть SLC границ составляют когерентные двойниковые  $\Sigma 3$  границы. В том случае, когда подобный тип макроструктуры относится к мультикремнию полупроводниковой чистоты, можно ожидать высоких значений электрофизических параметров. Но в нашем случае, когда содержание примесей в исследуемых слитках мультикремния превышает установленные для данного материала значения (Таблица 9), то SLC границы раздела могут содержать дополнительные дефекты (примесные включения и дислокации) и проявлять нетипичную для них рекомбинационную активность.

Таблица 9 — Содержание элементов примесей в исследуемом слитке мультикремния, определённое методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)

| Элемент | Элементный состав, ppmw | Допустимый предел в мультикремнии для ФЭП, ppmw [52] |
|---------|-------------------------|--|
| Ca      | 5,91                    | 22   |
| Ni      | <0,01                   | 0,66   |
| Cu      | 0,041                   | 0,22   |
| Al      | 1,14                    | 0,2  |
| Cr      | <0,004                  | 0,012  |
| Mn      | 0,024                   | 0,016  |
| Co      | 0,00107                 | 0,026  |
| Ti      | 0,31                    | 0,00009  |
| V       | 0,0035                  | 0,0001   |
| Zr      | 0,0012                  | 0,00007  |
| Fe      | 1,93                    | 0,02   |

Установлено, что способность границ раздела аккумулировать дефекты (центры рекомбинации) напрямую связана с параметрами ориентации образующих их зёрен. На рисунке 39 приведены изображения LBIC, полученные при  $\lambda=635$  нм (а) и  $\lambda=980$  нм выделенного на рисунке 39а фрагмента поверхности (б). Наличие центров рекомбинации ННЗ приводит к увеличению контраста не только отдельных границ, но и целых зёрен.

На рисунке 39б отчётливо видно изменение контраста между соседними зёрнами, разделёнными электрически нейтральными специальными  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  и  $\Sigma 27a$  границами (показаны белыми стрелками). Тип границ и параметры разориентации определялись методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD). Поскольку отдельные зёрна (более тёмные) или даже участки внутри одного зерна демонстрируют меньшее время жизни ННЗ по сравнению с соседними более светлыми зёрнами (Рисунок 39), мы попытались определить разницу в дефектной структуре зёрен и их границ методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 40).

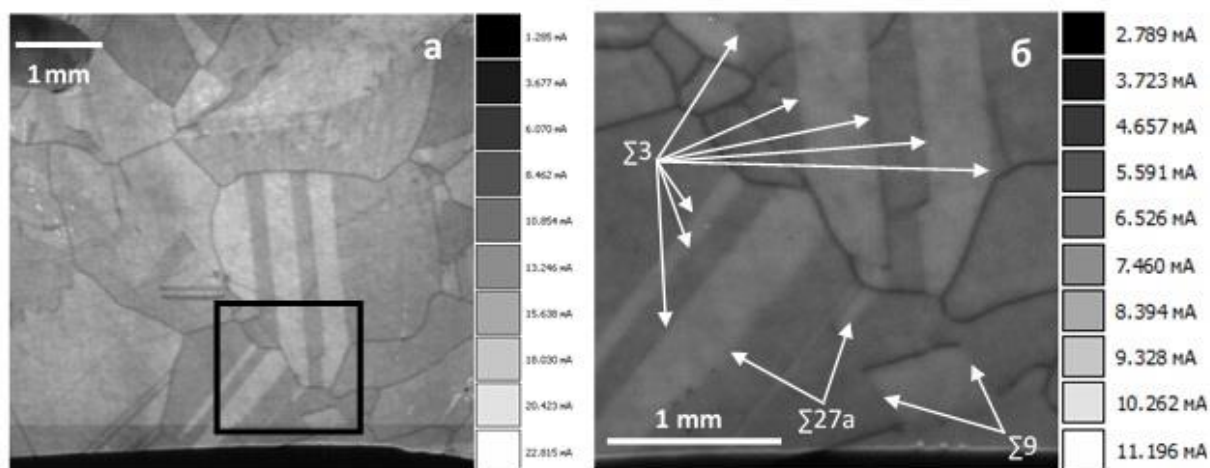


Рисунок 39 — Изображения LBIC поверхности мультикремния при длине волны лазера: а – 635 нм; б – 980 нм (фрагмент поверхности, выделенный на рисунке 38а)

На электронно-микроскопическом изображении фрагмента поверхности после щелочного травления (Рисунок 40а) видно, что текстура поверхности зёрен состоит из призматических колонн, расположенных относительно поверхности исследования в соответствии с кристаллографической ориентацией зерна. В исследуемом образце направление роста кристалла перпендикулярно исследуемой поверхности, при этом в зерне 1 [214] (Рисунок 40а), чья электрическая активность выше, угол отклонения направленности призматических колонн зерна относительно оси роста слитка меньше, чем в зерне 2 [112]. Ранее в своих исследованиях мы наблюдали присутствие электрически активных дефектов на поверхности зёрен, кристаллографические плоскости которых имеют высокие индексы Миллера. Нами было установлено, что плотность распределения электрически активных дефектов (дислокаций, чистых и декорированных примесями) тем выше, чем меньше ре-

тикулярная плотность плоскости зерна [64]. На рисунке 40 (б) контраст изображения связан не только с особенностями рельефа, но и с химическим составом поверхности.

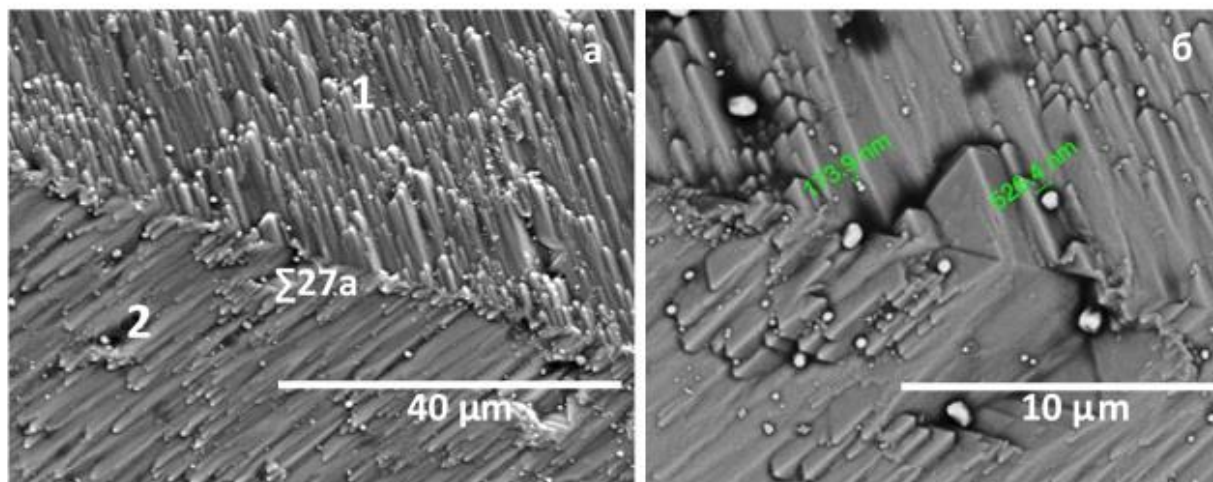


Рисунок 40 — РСМА изображения при разных увеличениях поверхности мультикремния после щелочного травления: а – при  $\times 1500$ ; б – при  $\times 6000$

Так, на гранях призматических пирамид, которые являются характерными фигурами данного метода травления, обнаружены включения размерами от 50 до 600 нм. Включения, содержащие примеси более тяжёлых элементов относительно кремния, на изображениях выглядят намного светлее, чем основная матрица. В местах их локализации наблюдается прерывание роста пирамид, то есть локальные нарушения кристаллической структуры зерен. По характерным признакам (сферическая форма и размеры включений) можно предположить, что это вторичные включения. Процесс их образования происходит в затвердевающем слое кремния вблизи границы фронта кристаллизации: изначально элементы примесей входят в структуру кремния, образуя слабые химические связи, а в процессе затвердевания кристаллического слоя выделяются в виде вторичных включений из основной матрицы. Если включений слишком много, как в данном случае, то дефектная структура зерна стремится к упорядоченности, то есть во всём объеме зерна образуется дислокационная сетка, вмещающая в себя вторичные включения. Распределение крупных включений (размерами от 600 нм) в структуре мультикремния происходит в дефектных областях, образованных дислокациями. Дислокации с включениями могут присутствовать как в области зерна, так и на границах зёрен. Поскольку вторичные включения на 70% состоят из кремния, при таких малых их размерах определить составы, используя метод РСМА, не представляется возможным [55]. Несмотря на это, присутствие примесей в мультикремнии в виде вторичных включений нанометровой размерности является очевидным. Более того, плотность распределения включений в объеме слитка мультикремния неравномерна и зависит от кристаллографической ориентации зёрен относительно норма-

ли к оси роста. Это явление так называемой избирательной (специфической) адсорбции примесей на гранях растущего кристалла, препятствующей присоединению собственных частиц.

Для исследования тонкой структуры SLC границ раздела ( $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  и  $\Sigma 27$ ) использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Как видно на рисунке 41, механизм распределения дефектов, к которым относятся примесные включения и ячеистая сетка дислокаций (тёмные линии в зерне [113], (рисунок 41б), очевиден. Так, на примере самой совершенной и малодефектной когерентной SLC границы раздела  $\Sigma 3$  подтверждается тот факт, что не сколько граница раздела содержит центры рекомбинации (в данном случае ими являются скользящие дислокации,двигающиеся вдоль зерна с меньшей ретикулярной плотностью в сторону границы), сколько само зерно [113]. Это видно также и по контрасту EBIC (Рисунок 41а).

Неравномерное распределение от зерна к зерну дефектов и примесных включений, обусловленное ретикулярной плотностью, наблюдается во всех исследуемых слитках мультикремния, для всех типов SLC границ раздела.

Весь объем исследуемой фольги заполнен преципитатами с довольно большой объемной плотностью ( $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Преципитаты в объеме фольги имеют контраст темных точек. Светлые точки являются ямками от вытравленных преципитатов на исходной поверхности фольги, на которой выявлялись границы. На рисунке 421а представлено характерное изображение с преципитатами вблизи границы  $\Sigma 9$ .

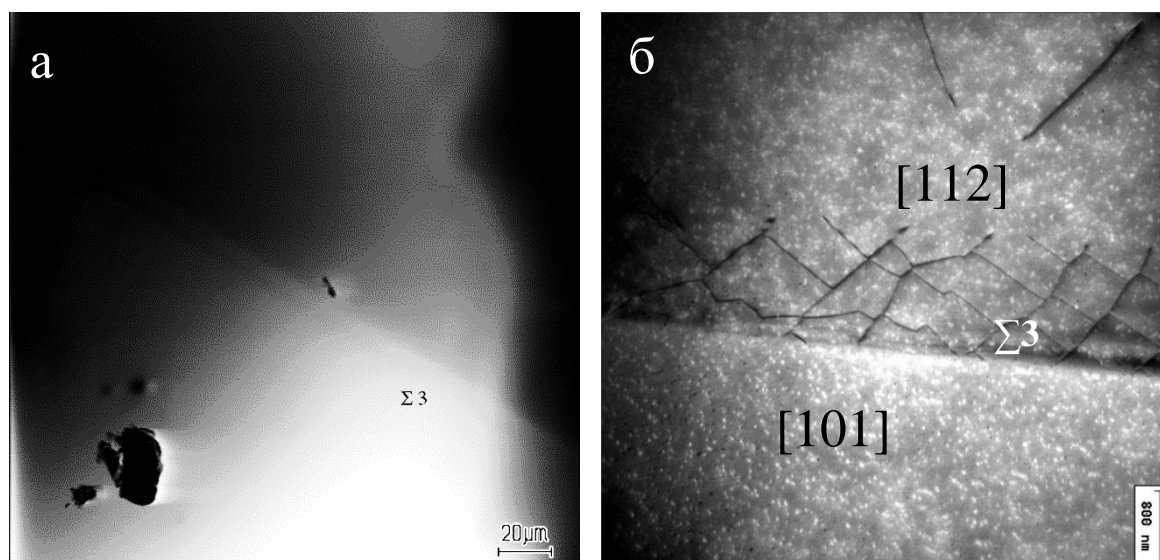


Рисунок 41 — Изображения когерентной  $\Sigma 3$  границы раздела: а – EBIC, б – ПЭМ

Явно видно, что распределение преципитатов в объеме материала довольно однородное и не наблюдается их связи с границами. Следует отметить, что данная граница раздела является границей кручения, и плотная сетка дислокаций, скользящих от линии



границы к зерну справа, может быть обусловлена процессом поворота одного зерна относительно другого, учитывая, что оба зерна имеют одинаковую ориентацию. В случае с границей  $\Sigma 27$  (граница наклона), мы наблюдаем сетку дислокаций и большую плотность преципитатов в объеме зерна с меньшей ретикулярной плотностью.

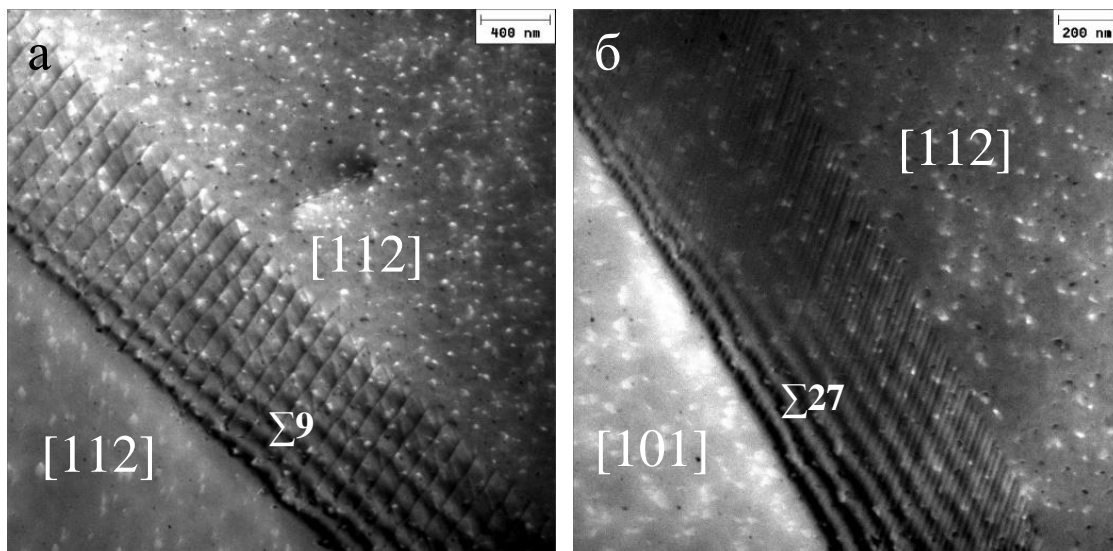


Рисунок 42 — ПЭМ изображения границ раздела: а -  $\Sigma 9$ ; б -  $\Sigma 27$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении выделим наиболее важные результаты, полученные в 2020 году.

– В кристаллах фторидов щелочноземельных металлов с двойной активацией ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в области 8-11 эВ наблюдаются широкие полосы возбуждения переходов 4f-5d ионов  $\text{Er}^{3+}$ , излучающих в зеленой и красной областях спектра. На фоне спектра возбуждения обнаружены узкие спектральные провалы, которые обусловлены линиями поглощения переходов 4f-5d в ионах  $\text{Yb}^{3+}$ . Полуширина некоторых линий составляет около 0,005 эВ ( $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ ). Малая ширина линий поглощения 4f-5d-переходов  $\text{Yb}^{3+}$  в щелочноземельных фторидах подтверждает предположение о сильном экранировании 5d-состояний  $\text{Yb}^{3+}$  состояниями его 5p6, 6s2-оболочек.

– Процесс окисления двухвалентных редкоземельных ионов в радиационно окрашенных кристаллах ЩЗФ обусловлен рекомбинацией высокотемпературных дырочных центров с электроном двухвалентного редкоземельного иона. Для неглубоких электронных ловушек, таких как  $\text{Ho}^{2+}$  и  $\text{Er}^{2+}$  также имеет место термостимулированный выход электрона в зону проводимости.

– Результаты исследований радиационных дефектов в широкозонных диэлектриках, активированных рядом катионных примесей, проведенных нами, показали, что в ряде случаев процессы, протекающие при радиационном окрашивании гораздо сложнее, чем предлагавшаяся ранее простая последовательность реакций между точечными дефектами (Френкеля или Шоттки) или изменение валентности примесного иона путем захвата электрона или дырки. В частности, обнаружена неустойчивость некоторых двухвалентных состояний редкоземельных ионов и одновалентных состояний переходных ионов, приводящая к перестройки ближайшего окружения или смещению примесного иона из узельного положения.

– Построена диаграмма плавкости системы  $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$ . Ниже температуры кристаллизации при 721 °С обнаружен в системе  $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$  полиморфный переход.

– Обнаружено явление переноса в  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  возбуждения между ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  и в системе  $\text{Li}_2\text{O - V}_2\text{O}_3$  между ионами  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ .

– На основании исследования спектров возбуждения при синхронном возбуждении в стеклах, полученных из природного кварца различных модификаций:  $\alpha$ -кварца и кристобалита, наблюдается различие в конфигурации околопримесного экситона вблизи примеси германия. В стекле, изготовленном из  $\alpha$ -кварца, наблюдается две конфигурации околопримесного экситона, тогда как в стекле из кристобалита существует лишь одна конфигурация экситона вблизи примеси германия.

– На основе квантово-химических расчетов выделены три возможных конфигурации F-центра в соответствии с тремя неэквивалентными положениями анионных подрешёток в кристалле. Для каждой конфигурации было рассчитано среднее значение смещения ближайшего окружения.

– Квантово-химические расчеты, как дополнение к рентгеноструктурному анализу и ИК-спектроскопии позволили подтвердить наличие в агреллите ионов OH<sup>-</sup> в позициях F, определить позиции вхождения молекул H<sub>2</sub>O и идентифицировать природу и источник колебаний, соответствующих экспериментальным линиям ИК-спектра.

– На основе геолого-геохимических, минералогических и структурных исследований проведена палеогеографическая и геодинамическая реконструкция осадконакопления и преобразования пород иркутской свиты в западном обрамлении Гарганской глыбы. Полученные в пределах изученной площади данные позволили выделить разрывные нарушения различной кинематики, выраженные в рассланцевании, милонитизации, отальковании и брекчировании пород. При пластической деформации высококремнеземистой толщи на локальных участках происходила автолизия исходного кварцевого субстрата с выносом примесных компонентов. Источником флюидов послужили законсервированные в процессе литификации растворы с метаморфической водой (поровой пленочной, капиллярной, конституционной). В результате коллизии Дунжугурской островной дуги с окраиной континента породы иркутской свиты подверглись продольному сжатию в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма, что привело к тектоническому расслоению и деформации с образованием субслоистых и секущих срывов взбросо-надвигового типа. Синхронно с этими событиями кварциты на локальных участках испытали суперпластическое течение и последующую рекристаллизацию, что привело к формированию субпластовых тел осветленных высокочистых кварцитов.

– На Ока-Урикском блоке на участке (МБС) выявлен новый тип особо-чистого кварцевого сырья в виде сливных кварцитов нескольких разновидностей. Для определения области их промышленного применения требуется проведение дополнительных исследований как геохимических характеристик проявлений, так и, особенно, технологических исследований.

– На основе исследования процессов кристаллизации кварцевого стекла показано, что наибольшей устойчивостью к кристаллизации кварцевого стекла обладает стекло, полученное на основе высоко-чистых кварцитов Восточного Саяна по сравнению со стеклом, полученным на основе гранулированного кварца Кыштымского месторождения (Урал). Этот факт показывает существенное преимущество кварцитов Восточного Саяна

по сравнению с гранулированным кварцем для получения термостойкой кварцевой керамики.

– С помощью метода ДОРЭ в мультикремнии, выращенном методом направленной кристаллизации Бриджмена из UMG-Si, были выявлены варианты специальных границ раздела. Поскольку специальные границы, присутствующие в одном материале или образце и относящиеся к одному виду (например,  $\Sigma 3$  границы), могут проявлять различные свойства (например, рекомбинационную активность), то предположение о различиях в их строении или природе формирования кажется весьма разумным. Из этих соображений были произведены расчёты всех основных кристаллографических параметров исследованных границ и ожидаемые отличия, соответственно, были установлены. А именно, с помощью метода построения матрицы поворота были получены кристаллографические параметры специальных границ, которые согласуются с теоретическими данными, полученными при помощи численного моделирования для семейства кубических кристаллов, но не выявленные ранее экспериментально для мультикремния.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Schlesinger, M., Szczurek, T., 4  $f \rightarrow 5d$  Transition Studies of Some Rare-Earth Ions in  $\text{CaF}_2$ . //Physical Review B – 1973. – 8(5). P. 2367–.
2. Szczurek, T., Schlesinger, M., Vacuum ultraviolet absorption spectra of  $\text{CaF}_2: \text{RE}^{3+}$  crystals. In Proc. Rare Earths //Spectrosc. Symp. – 1985.P. 309–330.
3. Schlesinger, M., Szczurek, T., Wade, M. K., Drake, G. W. F., Anomalies in the vacuum uv absorption spectrum of  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2$ . //Physical Review B – 1978. – Vol. 18(11), P.6388.
4. Pankratov, V., Kotlov, A., Luminescence spectroscopy under synchrotron radiation: From SUPERLUMI to FINESTLUMI.//Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – Vol. 474. P.35–40.
5. Radzhabov, E.A.; Kozlovsky, V.A. Electron transfer between heterogeneous lanthanides in  $\text{BaF}_2$  crystals. //Radiation Measurements. – 2019 – Vol. 122, P. 63–66.
6. Раджабов, Е.А.; Козловский, В.А. Перенос электрона между разнородными лантаноидами в кристаллах  $\text{BaF}_2$  — II механизмы переноса. // ФТТ. – 2019. – Vol. 61 (5), P. 888–891.
7. Раджабов, Е. А.; Шендрик, Р. Ю. Эффективная апконверсия в щелочноземельных фторидах, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Ho}^{3+}$ . // ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ. – 2019. – Vol. 83 (3). P. 360–364.
8. E. A. Radzhabov, Spectroscopy of divalent samarium in alkaline earth fluorides //Optical Materials . – 2018. – Vol. 85. P.127–132.
9. Е.А. Раджабов, А.В. Егранов, Р.Ю. Шендрик . Образование водородных  $\text{H}_a$ -центров при аддитивном окрашивании кристаллов щелочно-земельных фторидов //Оптика и спектроскопия. – 2017.– №6, Vol. 122. P.939–944
10. Раджабов Е.А., Самборский А. Двухвалентные редкоземельные ионы в кристаллах  $\text{LaF}_3$ , //Известия РАН. – 2017.– № 9, Том 81. P.1173–1177
11. Н.В. Попов, А. С. Мысовский, Н.Г. Чуikliна, Е.А. Раджабов. Теоретическое исследование дефектов двухвалентного самария в кристаллах фторида лантана. //Известия РАН. – 2017.– № 9, Том 81. P.1269–1273
12. E. Radzhabov, R. Shendrik. Anomalous europium luminescence in  $\text{LaF}_3$  // Radiation Measurements. –2016. –Vol. 90. P.80–83
13. N. Popov , A. Mysovsky , R. Shendrik , E. Radzhabov, Theoretical study of  $\text{Ce}^{2+}$  cubic centres in alkaline earth fluoride crystals //Radiation Measurements. –2016. –Vol. 90, P. 55–58
14. Figura, P., Nepomnyaschikh, A., Radzhabov, E.. Hole centers in  $\text{CaF}_2$  crystals //Optics and Spectroscopy. –1989. –Vol.69 (6). P.1304–1308;

15. Urbach, F., 1948. Storage and release of light by phosphors. //Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials: Symposium Held at Cornell University. – October 24–26, 1946. – J. Wiley, P.115;
16. Dorenbos, P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds. //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2013.–Vol. 2(2). P. R3001–R3011
17. Lang D.V., Logan R.A., and Jaros M. Trapping characteristics and a donor–complex (DX) model for the persistent–photoconductivity trapping center in Te–doped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  //Physical Review B. –1979.–Vol.19. P. 1015
18. Feshbach H. Unified Theory of Nuclear Reactions //Reviews of Modern Physics.– 1964.– Vol.36. P.1076
19. 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
20. Егранов, А. В., Сизова, Т.Ю. & Козловский, В. А. (2016). Неустойчивость одновалентных ионов переходных металлов в щелочноземельных фторидах:  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , активированные  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$ . //Известия РАН. Серия физическая.–2017.– Vol 81, № 9, P. 1187–1192
21. А.В. Егранов, Р.Ю. Шендрик, Т.Ю.Сизова, В.А. Козловский Являются ли фотохромные центры в щелочноземельных фторидах аналогами DX центров в полупроводниках? //Известия РАН. Серия физическая.– 2019.
22. R.C. Pastor and A.C. Pastor. CRYSTAL GROWTH IN A REACTIVE ATMOSPHERE //Mat. Res. Bull.–1975.–Vol. 10, P. 117–124.
23. L.A. Boatner et al. Bridgman growth of large  $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$  single crystals: A high-performance scintillator for radiation detection applications. //Journal of Crystal Growth.–2013.– Vol. 379. P.63–68.
24. ERIC MONBERG and YUKIKO EBISUZAKI. GROWTH OF A LARGE SINGLE CRYSTAL OF ORTHORHOMBIC BaBr. //Journal of Crystal Growth . –1974. – Vol. 21. P.307-309
25. P. Kaur, D. Singh, T. Singh. Optical, photoluminescence and physical properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped lead alumino phosphate glasses. //J. Non-Cryst. Solids. –2016. – Vol. 452. P.87-92
26. H. Lin, E.Y.B. Pun, L.H. Huang, X.R. Liu. Optical and luminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped cadmium–aluminum–silicate glasses. //Appl. Phys. Lett.. –2002. – Vol. 80. P.2642
27. Pankratov, Vladimir, and Aleksei Kotlov. "Luminescence spectroscopy under synchrotron radiation: From SUPERLUMI to FINESTLUMI.". //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. –2020. – Vol. 474. P.35-40

28. Shalaeв, A.A.; Shendrik, R.; Myasnikova, A.S.; Bogdanov, A.; Rusakov, A.; Vasilkovskiy, A. Luminescence of BaBrI and SrBrI single crystals doped with Eu<sup>2+</sup>. //Optical Materials. –2018. – Vol. 79. P.84-89
29. C Itoh, K Tanimura and N Itoh. Optical studies of self-trapped excitons in SiO<sub>2</sub>. //Journal of Physics C Solid State Physics. –1988. – Vol. 21 (26). P.4693-4702
30. Trukhin, A. N., Smits, K., Jansons, J., & Kuzmin, A. Luminescence of polymorphous SiO<sub>2</sub>. //Radiation Measurements. –2016. – Vol. 90. P.41426
31. Trukhin, A. N. Excitons in SiO<sub>2</sub>: a review. //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1992. – Vol. 149(1-2). P.32–45
32. Sidletskiy, O.; Gektin, A.; Belsky, A. Light-yield improvement trends in mixed scintillation crystals. //Physica Status Solidi A. –2014. – Vol. 211, 10. P.2384
33. Van der Heggen, D.V.; Joos, J.J.; Smet, Ph.F. Importance of evaluating the intensity dependency of the Quantum efficiency: Impact on LEDs and persistent phosphors. //ACS Photonics. –2018. – Vol. 5. P.4529
34. Кузнецов А.Б., Летникова Е.Ф., Вишневская И.А., Константинова Г.В., Кутявин Э.П., Гелетий Н.К. Sr-хемотратиграфия карбонатных отложений осадочного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента. //Докл. АН. –2010. – Vol. 432, № 3. P.350–355
35. Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. //М.: Пробел-2000. –2004. – P.192
36. Семейкин И.Н. Среднерифейская кора выветривания гранитогнейсов Гарганской глыбы и продукты ее переотложения (Восточный Саян). //Известия Сибирского отделения секции наук о ЗемлеРАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. –2009. – Vol. 2 (35). P.126–136
37. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия). //Докл. АН. –2003. – Vol. 390, № 2. P.219-223
38. Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. //Earth Planet. Sci. Lett.. –1978. – Vol. 38. P.177–210
39. Bindeman I.N., Bekker A., Zakharov D.O. Oxygen isotope perspective on crustal evolution on early Earth: A record of Precambrian shales with emphasis on Paleoproterozoic glaciations and Great Oxygenation Event. //Earth Planet. Sci., Lett.. –2016. – Vol. 437. P.101–113
40. А. И. Непомнящих, М. Г. Волкова, А. П. Жабоедов, А. М. Федоров. Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита. //Неорганические материалы. –2018. – Vol. 54, № 8. P.850–853

41. Thomas Kowoll, Erich Müller, Susanne Fritsch-Decker, Simon Hettler, Heike Störmer, Carsten Weiss, and Dagmar Gerthsen Contrast of Backscattered Electron SEM Images of Nanoparticles on Substrates with Complex Structure.
42. О. В. Бояркина, М. И. Зотов, В. М. Кяшкин и др. Физические методы исследования твердых тел: электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ. //Учеб. пособие Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. –2012. P.96 с
43. J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido, and S. Tsunekawa. Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multicrystalline silicon. //J. Appl. Phys.. –2004. – Vol. 96. P.5490
44. T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. D. Pickett, M. A. Marcus, T. F. Ciszek, and E. R. Weber. Metal precipitation at grain boundaries in silicon: Dependence on grain boundary character and dislocation decoration . //Appl. Phys. Lett.. –2006. – Vol. 89. P.42102
45. P. Karzel, M. Ackermann, L. Gröner, C. Reimann, M. Zschorsch, S. Meyer, F. Kiessling, S. Riepe, and G. Hahn. Dependence of phosphorus gettering and hydrogen passivation efficacy on grain boundary type in multicrystalline silicon. //J. Appl. Phys.. –2013. – Vol. 114. P.244902
46. F. Liu et al., “Optical response of grain boundaries in upgraded metallurgical-grade silicon for photovoltaics,”. //Sol. Energy Mater. Sol. Cells. –2011. – Vol. 95. P.2497–2501
47. D. P. Fenning, J. Hofstetter, M. I. Bertoni, G. Coletti, B. Lai, C. del Canizo and T. Buonassisi. Precipitated iron: A limit on gettering efficacy in multicrystalline silicon. //J. Appl. Phys.. –2013. – Vol. 113. P.44521
48. H. C. Sio, T. Trupke, S. P. Phang, and D. Macdonald. Electrical properties of different types of grain boundaries in multicrystalline silicon by photoluminescence imaging. //Presented at the 27th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf., Frankfurt, Germany. –2012.
49. L. Priester, Grain Boundaries. //From Theory to Engineering (Springer). –2013. – Vol. 172.
50. Hang Cheong Sio, Sieu Pheng Phang, Thorsten Trupke, and Daniel Macdonald. Impact of Phosphorous Gettering and Hydrogenation on the Surface Recombination Velocity of Grain Boundaries in p-Type Multicrystalline Silicon. //IEEE Journal of photovoltaics. –2015. – Vol. 5, No. 5.
51. N. Sakaguchi, M. Miyake, S. Watanabe, and H. Takahashi. EELS and Ab-Initio Study of Faceted CSL Boundary in Silicon. //Mater. Trans. –2011. – Vol. 52. P.276
52. B. Chen, J. Chen, T. Sekiguchi, M. Saito, and K. Kimoto. Structural characterization and iron detection at  $\Sigma 3$  grain boundaries in multicrystalline silicon. //Journal of Applied Physics. –105. – Vol. 2009. P.113502



53. G. Coletti, P. C. P. Bronsveld, G. Hahn, W. Warta, D. Macdonald, B. Ceccaroli, K. Wambach, N. L. Quang and J. M. Fernandez. Impact of Metal Contamination in Silicon Solar Cells. //Adv. Funct. Mater.. –2011. – Vol. 21. P.879–890
54. N. Usami, R. Yokoyama, I. Takahashi, K. Kutsukake, K. Fujiwara, and K. Nakajima. Relationship between grain boundary structures in Si multicrystals and generation of dislocations during crystal growth. //Journal of Applied Physics. –2010. – Vol. 107. P.13511
55. H. J. Mouller, E. Funke, M. Rinio and S. Scholz. Multicrystalline silicon for solar cells. //Thin Solid Films. –2005. – Vol. 487. P.179–187
56. B. Rynningen, G. Stokkan, M. Kivambe, T. Ervik and O. Lohne. Growth of dislocation clusters during directional solidification of multicrystalline silicon ingots. //Acta Mater.. – 2011. – Vol. . P.7703–7710
57. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, G. Stokkan, K. Morishita and K. Nakajima, J. Generation mechanism of dislocations during directional solidification of multicrystalline silicon using artificially designed seed. //Cryst. Growth. –2010. – Vol. 312. P.897–901
58. E. Schmid, S. Würzner, C. Funke, V. Galindo, O. Pätzold and M. Stelter, J. The effect of the growth rate on the microstructure of multi-crystalline silicon. //Cryst. Growth. –2012. – Vol. 359. P.77–82
59. K. Fujiwara, W. Pan, K. Sawada, M. Tokairin, N. Usami, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido and K. Nakajima, J. Directional growth method to obtain high quality polycrystalline silicon from its melt. //Cryst. Growth. –2006. – Vol. 292. P.282–285
60. K. M. Yeh, C. K. Hsieh, W. C. Hsu and C. W. Lan. High-quality multi-crystalline silicon growth for solar cells by grain-controlled directional crystallization.. //Progr. Photovoltaics.: Res. Appl.. –2010. – Vol. 18. P.265–271
61. T. Ervik, M. Kivambe, G. Stokkan, B. Rynningen and O. Lohne. High temperature annealing of bent multicrystalline silicon rods. //Acta Mater.. –2012. – Vol. 60. P.6762–6769
62. T. F. Li, H. C. Huang, H. W. Tsai, A. Lan, C. Hsu and C. W. Lan. An enhanced cooling design in directional solidification for high quality multi-crystalline solar silicon. //Cryst. Growth J. –2012. – Vol. 340. P.202–208
63. K. Nakajima, K. Kutsukake, K. Fujiwara, N. Usami, S. Ono and I. Yamasaki. Crystal Growth of Si Ingots for Solar Cells Using Cast Furnaces. //Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. –2010. P.817–819
64. С.М. Пещерова, Е.Б. Якимов, А.И. Непомнящих, В.И. Орлов, О.В. Феклисова, Л.А. Павлова, Р.В. Пресняков. Зависимость объемных электрофизических свойств мультикремния от параметров разориентации зерен// Физика и техника полупроводников, 2019, том 53, вып. 1, стр. 59 – 64.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Опубликованные статьи по проекту – 2020 г.

1. Shalaev, A; Shendrik, R; Rusakov, A; Bogdanov, A; Pankratov, V; Chernenko, K; Myasnikova, A Luminescence of divalent lanthanide doped BaBrI single crystal under synchrotron radiation excitations. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 467, pp. 17-20, 2020, doi: 10.1016/j.nimb.2020.01.023 (Q2)
2. Доржеева А.М., Брянский Н.В., Непомнящих А.И. Преимущества и ограничения метода масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором при локальном определении микроэлементного состава флюидных включений в кварцитах месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян, Бурятия) // Физика и химия стекла, 2020, Т. 46, № 1, С. 56-63 (01.2020) DOI: 10.31857/S0132665120010059 (англ. DOI: ) (ИФ = 0,672 Q4)
3. Л.И. Щепина, Р.Ю. Шендрик, Т.С. Лазарева Электрон-фононное взаимодействие центров окраски с бесфононной линией 436.55 nm в кристаллах LiF-О, ОН // Оптика и спектроскопия, 2020, 5, стр. 623
4. R. Shendrik, N. Popov, and A. Myasnikova. F-Centers in BaBrI Single Crystal // IEEE Transactions on Nuclear Science, 67(6), 2020, 946 - 951 doi: 10.1109/TNS.2020.2983617 (ИФ=1.428, Q2)
5. Жабоедов А.П., Зимин М.Д., Непомнящих А.И., Сапожников А.Н. Индекс кристалличности структуры–критерий оценки обогатимости кварцевого сырья Восточного Саяна. Обогащение руд// 2020, №1, стр. 36 – 40. DOI: 10.17580/or.2020.01.07
6. Мамонтова С.Г., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Канева Е.В. Особенности синтеза три- и тетрабората лития в субсолидусной области. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020;10(1):6-13. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-6-13>
7. А.Л. Финкельштейн, А.А. Дергин, А.И. Непомнящих, А.Г. Коновалова. Определение отношения оксидов лития и бора в боратах лития по измерениям рассеянного излучения рентгеновской трубки на рентгенофлуоресцентном спектрометре//Аналитика и контроль, 2020, т. 24, №1, стр. 15-20. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.1.005
8. Rupasov A., Shalaev A., Shendrik R. Growth of BaBrI Crystals by the Czochralski Method // Crystal Growth and Design, 2020, V. 20, № 4, P. 2547-2552. (01.04.2020) DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01678 (ИФ = 4,153 Q1)
9. Chuklina N., Piskunov S., Popov N.V., Mysovsky A., Popov A.I. Comparative quantum chemistry study of the F-center in lanthanum trifluoride // Nuclear Instruments and Methods

in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2020, V. 474, pp. 57-62 (01.07.2020) DOI: 10.1016/j.nimb.2020.04.020 (ИФ = 1,210 Q2 Q2 Q4 Q4)

10. Myasnikova A., Shendrik R., Bogdanov A. Optical properties of SrF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals codoped with In<sup>3+</sup> // RSC Advances, 2020, V. 10, № 24, P. 13992-13997. (07.04.2020) DOI: DOI: 10.1039/d0ra00865f (ИФ = 3,049 Q2)

11. Radzhabov E. Optical and Depolarization Spectroscopy of Doubly Doped Alkaline-Earth Fluorides // Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2020, Номер статьи: 1900465 (Article In Press) DOI: 10.1002/pssb.201900465 (ИФ = 1,454 Q3)

12. A.M. Mazukabzov, A.M. Fedorov, A.I. Nepomnyashchikh. Structure of super quartzite at the Bural-Sardyk deposit, East Sayan mountains // Geodynamics & Tectonophysics 2020 Volume 11 Issue 2, p. 244-261. DOI: 10.5800/GT-2020-11-2-0472

13. Базаров, Б. Г.; Шендрик, Р. Ю.; Тушинова, Ю. Л.; Софич, Д. О.; Базарова, Ж. Г. Спектрально-люминесцентные свойства тербийсодержащих циркономолибдатов. // Конденсированные среды и межфазные границы, 22 (2), pp. 197-203, 2020, doi: 10.17308/kcmf.2020.22/2831 (Scopus)

14. Егранов, А.В.; Шендрик, Р. Ю.; Сизова, Т. Ю. Перенос заряда и центры F типа в щелочноземельных фторидах, активированных ионами Cd<sup>2+</sup> или Zn<sup>2+</sup>. // Оптика и Спектроскопия, 128 (10), pp. 1462-1466, 2020, doi: 10.21883/OS.2020.10.50015.11-20 (Q4)

15. Раджабов, Е. А.; Шендрик, Р. Ю. Ап-конверсия инфракрасного излучения в щелочно-земельных фторидах, активированных Er<sup>3+</sup>. // Оптика и Спектроскопия, 128 (11), pp. 1621-1626, 2020, doi: 10.21883/OS.2020.11.50164.10-20

16. Sarychev, M.N.; Hosseney, W.A.L.; Bondarevskaya, A.S.; Zhevstovskikh, A.V.; Egranov, A.V.; Grunskiy, O.S.; Surikov, V.T.; Averkiev, N.S.; Gudkov, V.V. Adiabatic potential energy surface of the Jahn-Teller complexes in CaF<sub>2</sub>:Ni<sup>2+</sup> crystal determined from experiment on ultrasonic attenuation. // Journal of Alloys and Compounds, 848, pp. 156167, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156167 (Q1)

17. Д.Ц. Аюржанаева, А.М. Федоров, А.М. Мазукабзов, А.И. Непомнящих, Э.А. Очирова, В.Ф.Посохов. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИ ЧИСТЫХ КВАРЦИТОВ БУРАЛ-САРДЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ// Геология и геофизика, 2020, N 10, стр. 1316-1330 DOI: 10.15372/GiG2020106

18. Kaneva, E., Bogdanov, A. & Shendrik, R. Structural and vibrational properties of agrellite. Sci Rep 10, 15569 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72631-1> (IF 3.998, Q1)

19. Chukanov, N.V.; Sapozhnikov, A.N.; Shendrik, R.Y.; Vigasina, M.F.; Steudel, R. Spectroscopic and Crystal-Chemical Features of Sodalite-Group Minerals from Gem Lazurite Deposits. // Minerals, 10 (11), pp. 1042, 2020, doi: 10.3390/min10111042 (ИФ = 2,380 Q2 Q2)

20. Pankratova, V.; Kozlova, A.P.; Buzanov, O.A.; Chernenko, K.; Shendrik, R.; Sarakovskis, A.; Pankratov, V. Time-resolved luminescence and excitation spectroscopy of co-doped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub> scintillating crystals. // Scientific Reports, 10, pp. 20388, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-77451-x (IF 3.998, Q1)

Таблица 10 — Количество статей по проекту  
индексируемых в WoS и Scopus за 20016-2020 годы

| 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | ИТОГО |
|------|------|------|------|------|-------|
| 12   | 21   | 14   | 21   | 20   | 88    |

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Список исполнителей, задействованных в программе.

#### Научные сотрудники

- |     |                   |                                     |
|-----|-------------------|-------------------------------------|
| 1.  | Непомнящих А.И.   | Главный научный сотрудник, д.ф-м.н. |
| 2.  | Раджабов Е.А.     | Главный научный сотрудник, д.ф-м.н. |
| 3.  | Егранов А.В.      | Ведущий научный сотрудник, д.ф-м.н. |
| 4.  | Мысовский А.С.    | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. |
| 5.  | Федоров А.М.      | Старший научный сотрудник, к.г-м.н. |
| 6.  | Мясникова А.С.    | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. |
| 7.  | Шалаев А.А.       | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. |
| 8.  | Шендрик Р.Ю.      | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. |
| 9.  | Гармышева Т.Ю.    | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. |
| 10. | Пещерова С.М.     | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. |
| 11. | Сокольникова Ю.В. | Старший научный сотрудник, к.х.н.   |
| 12. | Волкова М.Г.      | Старший научный сотрудник, к.г-м.н. |
| 13. | Мамонтова С.Г.    | Научный сотрудник, к.г-м.н.         |
| 14. | Пресняков Р.В.    | Научный сотрудник, к.ф-м.н.         |
| 15. | Богданов А.И.     | Научный сотрудник, к.ф-м.н.         |
| 16. | Софич Д.О.        | Младший научный сотрудник           |
| 17. | Жабоедов А.П.     | Младший научный сотрудник           |
| 18. | Паклин А.С.       | Младший научный сотрудник           |
| 19. | Чуклина Н.Г.      | Младший научный сотрудник           |

#### Инженеры-исследователи, аспиранты

- |     |              |          |
|-----|--------------|----------|
| 20. | Зимин М.Д.   | Аспирант |
| 21. | Дергин А.А.  | Аспирант |
| 22. | Чуешова А.Г. | Аспирант |

#### Инженерно-технический персонал

- |     |                  |                    |
|-----|------------------|--------------------|
| 23. | Елисеев И.А.     | Начальник ОУ       |
| 24. | Середкин Е.А.    | Ведущий инженер    |
| 25. | Калиновский Г.И. | Ведущий инженер    |
| 26. | Пономарёва В.Ю.  | Ведущий инженер    |
| 27. | Паклин А.С.      | Ведущий инженер    |
| 28. | Бобина Н.С.      | Ведущий инженер    |
| 29. | Ивашечкин В.Ф.   | Главный специалист |
| 30. | Соломеин О.Н.    | Ведущий инженер    |
| 31. | Непомнящих А.А.  | Ведущий инженер    |
| 32. | Романов В.С.     | Ведущий инженер    |
| 33. | Козловский В.А.  | Ведущий инженер    |
| 34. | Шпак Е.О.        | Ведущий инженер    |
| 35. | Русаков А.И.     | Старший инженер    |
| 36. | Кохов А.И.       | РВК                |