

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

Per. № 121051300032-0

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГХ СО РАН,

д.ф.-м.н.

А.Б.Перепелов

января 2022 г



ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и
оптических стекол № 0284-2021-0004
(промежуточный)

Приоритетное направление 1.5.3. Минералогия и петрология.
1.5.3.2. Экспериментальная минералогия и петрология


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

А.И. Непомнящих

Иркутск 2021

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель
проекта, доктор физико-
математических наук,
профессор


подпись, дата

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

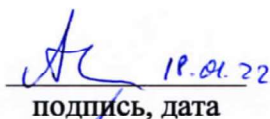
Руководители блоков:

доктор физико-
математических наук


подпись, дата

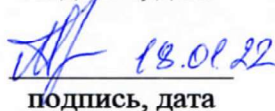
18.01.22 Е.А. Раджабов (блок 1)

кандидат физико-
математических наук


подпись, дата

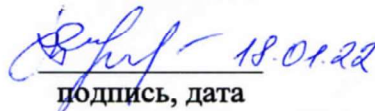
А.С. Мысовский (блок 2)

кандидат геолого-
минералогических наук


подпись, дата

А.М. Федоров (блок 3)

Нормоконтроль


подпись, дата

Т. Ю. Гармышева

РЕФЕРАТ

Отчет 76 стр., 43 рис.; 18 табл., 52 источн., 2 прил.

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

В процессе выполнения работ в 2021 году получены следующие результаты:

– Изучена спектроскопия двухвалентных ионов тулия в кристаллах щелочно-земельных фторидов. Исследованы спектры поглощения радиационно-окрашенных кристаллов $\text{SrF}_2\text{-TmF}_3\text{-}0.1\%$, $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-}0.3\%$, $\text{SrF}_2\text{-SmF}_3\text{-}0.1\%$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-}0.3\%$ при комнатной температуре. Исследован ряд кристаллов со структурой флюорита, активированных ионами хрома, находящимися в двухвалентном и трехвалентном состоянии. В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Cr}$, в которых одновременно содержатся двухвалентные и трехвалентные ионы.

– При возбуждении в ближней УФ области $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_3\text{:xEu}^{3+}$ наблюдается яркая красная люминесценция, характерная для ионов Eu^{3+} , находящихся в низкосимметричном окружении лигандов.

– Исследовано затухание кросс-люминесценции в номинально беспримесных кристаллах фторида бария, а также в кристаллах, активированных ионами La^{3+} и Cd^{2+} . Показано, что при высоком качестве обработки поверхности и подборе соответствующего светорассеивающего материала, можно достичь СТР порядка 24 пс на кристаллах BaF_2 .

– На основе квантово-химических расчетов в кристаллах $\alpha\text{-PbF}_2$ показано, что конфигурация авто локализованной дырки (АЛД) в кристалле $\alpha\text{-PbF}_2$ реализуется в виде Pb^{3+} , так как она является энергетически выгодной. Квантово-химическое моделирование эльпидита интерпретированы полосы ИК-спектров.

– Уточнено геологическое строение иркутской свиты в междуречье Урда-Гаргана и Оки в Восточном Саяне. Кварциты Урдагарганского участка делятся на два основных типа. Первый тип кварцитов характеризуется массивной микротекстурой, гетерогранобластовой, порфиробластовой микротекстурой. Второй тип кварцитов характеризуется слоистой, слоисто-пятнистой и пятнистой микротекстурами с прослоями углеродистого вещества.

– На основе детального изучения полиморфных превращений в кварце показано, что переход кварц кристобалит, а также температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависят не только от чистоты кварцевого материала, но и от условий образования минерального сырья.

– С помощью метода ДОРЭ показано, что кроме исследованных ранее тройных стыков, в мультикремнии существуют и иные их разновидности ($\Sigma 3\text{-}\Sigma 3\text{-}\Sigma 27$ и $\Sigma 3\text{-}\Sigma 9\text{-}\Sigma 9$)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Радиационные и фототермические процессы в ионных кристаллах.....	7
2 Квантово-химические исследования твердотельных материалов	23
2.1 Моделирование галогенидов свинца	23
2.2 Спектроскопия минералов	25
2.3 Моделирование процессов плавления кварца.....	27
2.4 Моделирование цирконата-титаната свинца.....	30
3 Высоко-чистые кварциты Восточного Саяна	33
3.1 Кварциты Урдагарганского участка Восточного Саяна	33
3.2 Геолого-геохимические исследования пород Урдагарганского участка	34
3.3 Кварциты Урдагарганского узла	43
3.4 Геолого-геохимические исследования кварца Кулиндинского поля Агинского террейна Монголо-Охотского складчатого пояса.....	49
4 Оптическое кварцевое стекло и мультикристаллический кремний для солнечной энергетики	51
4.1 Кварцевые концентраты.....	51
4.2 Полиморфные превращения в диоксиде кремния	53
4.3 Кристаллизация кварцевого стекла.....	55
4.4 Мультикристаллический кремний	59
Заключение.....	64
Список использованных источников.....	68
Приложение А.....	68
Приложение Б	76

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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

АЛЭ — автолокализованный экситон

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

Vk-центр — автолокализованная дырка в ионных кристаллах

LDA — приближение локальной плотности (local density approximation)

GGA — обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation)

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

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

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

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

DFT — теория функционала плотности (density functional theory)

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

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

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность предлагаемой к решению проблемы определяется необходимостью поиска и создания новых эффективных функциональных материалов и технологий их получения для решения насущных задач практики. Для этого предполагается получение и детальное исследование кристаллических материалов на основе щелочно-земельных и редкоземельных галоидов, а также литиево-боратных и кварцевых стекол

Основной целью проекта является поиск новых высокоэффективных материалов для создания детекторов ионизирующего излучения, люминофоров в синей и ультрафиолетовой области спектра, апконверсионных преобразователей инфракрасного излучения в видимое, радиопрозрачной термостойкой кварцевой керамики для высокоскоростных летательных аппаратов, оптически однородного и легированного кварцевого стекла для силовой оптики, кремния для солнечной энергетики.

– Для достижения цели проекта в 2021 году будут решались следующие основные задачи:

Исследовать радиационные и фото-термические процессы с участием редкоземельных ионов в кристаллах фторидов. Исследовать электронные и дырочные дефекты в кристаллах галоидов бария и процессы стабилизации валентности редкоземельных ионов в них при фото, радиационном и химическом окрашивании.

Методами квантово-химического моделирования из первых принципов изучить собственные дефекты и примесные редкоземельные ионы в ряде галоидных кристаллов.

Определить геохимические характеристики, источники вещества и условия накопления проявлений кварца и кварцитов Урдагарганского участка Восточного Саяна. Провести геолого-геохимические исследования Кулиндинских проявлений кварца гидротермального и пегматитового генезиса Агинского террейна Монголо-Охотского складчатого пояса (МОСП).

Определить температуры начала кристаллизации кварцевых стекол, полученных из различных типов кварцевого сырья Восточного Саяна.

Выявить взаимосвязь структуры межзеренных границ с физико-химическими условиями кристаллизации мультикремния.

1 РАДИАЦИОННЫЕ И ФОТОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Предполагаемый результат по заданию 2021 года. Будут установлены процессы переноса энергии собственных электронных возбуждений к лантаноидам и между лантаноидами во фторидных кристаллах. Будет установлена природа радиационных дефектов в кристаллах дигалоидов бария и механизм стабилизации валентности ионов редкоземельных лантаноидов при радиационном окрашивании.

Спектроскопия Tm^{2+} в кристаллах CaF_2 впервые исследована в работе [1,2] в связи с возможным применением его в качестве лазерного материала [3].

Подобно Yb^{3+} двухвалентный ион тулия имеет основное состояние $4f^{13}$ с спин-орбитально расщепленными на ~ 1 эВ атомными уровнями $^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$. Разрешенные $4f-5d$ переходы Tm^{2+} в галоидных кристаллах располагаются в области 700-200 нм. Наблюдается свечение при $5d-4f$ переходах 500-800 нм, так и при $4f-4f$ переходах 1.0-1.3 мкм в ионах тулия Tm^{2+} [4]. Вибронные спектры $4f-4f$ переходов в ионах тулия Tm^{2+} исследованы и моделированы в кристаллах CaF_2 , SrF_2 [5].

Относительно недавние исследования показали перспективность использования кристаллов с Tm^{2+} как эффективных концентраторов солнечного излучения (luminescent solar concentrators) [6], что стимулирует новые исследования Tm^{2+} в галоидных кристаллах [7].

Исходные кристаллы MeF_2-TmF_3 бесцветны, поскольку полосы поглощения трехвалентных ионов тулия находятся в области вакуумного ультрафиолета около 150 нм [8, 9]. При аддитивном окрашивании кристаллы приобретали окраску, обусловленную разрешенными переходами $4f-5d$ в ионах Tm^{2+} в интервале длин волн менее 700 нм. Поглощение обусловленное запрещенными $4f-4f$ переходами было значительно слабее, вследствие чего спектры поглощения измерялись в кристаллах $MeF_2-0.3$ мол.% TmF_3 .

В октаэдрическом поле кристаллов щелочноземельных фторидов основное состояние $Tm^{2+} 2F^{7/2}$ расщепляется на три компоненты $E^{3/2}$, $E^{1/2}$ и G (или Γ_7 , Γ_6 , Γ_8) а возбужденное атомное состояние $2F^{5/2}$ расщепляется на два $E^{3/2}$ и G (или Γ_7' , Γ_8') [1, 5]. Спектры поглощения при низких температурах обусловлены переходами с наинизшего состояния $E^{3/2}$ на состояния $E^{3/2}$ и G (или Γ_7' , Γ_8') сопровождаемые вибронными полосами. В ряду кристаллов $CaF_2-SrF_2-BaF_2$ обе линии бесфононных переходов смещаются в длинноволновую сторону и расстояние между ними уменьшается. Расщепление атомных уровней вызвано кристаллическим полем и очевидно должно уменьшаться с увеличением постоянной решетки.

Спектры f-f свечения при низких температурах состоят из двух резких линий и вибронного крыла в длинноволновую сторону (Рисунок 1). Коротковолновая линия свечения обусловлена переходами $\Gamma_7' \rightarrow \Gamma_7$ а длинноволновая линия переходами $\Gamma_7' \rightarrow \Gamma_8$ [1, 4]. Остальные полосы свечения обусловлены электронно-колебательным взаимодействием [5].

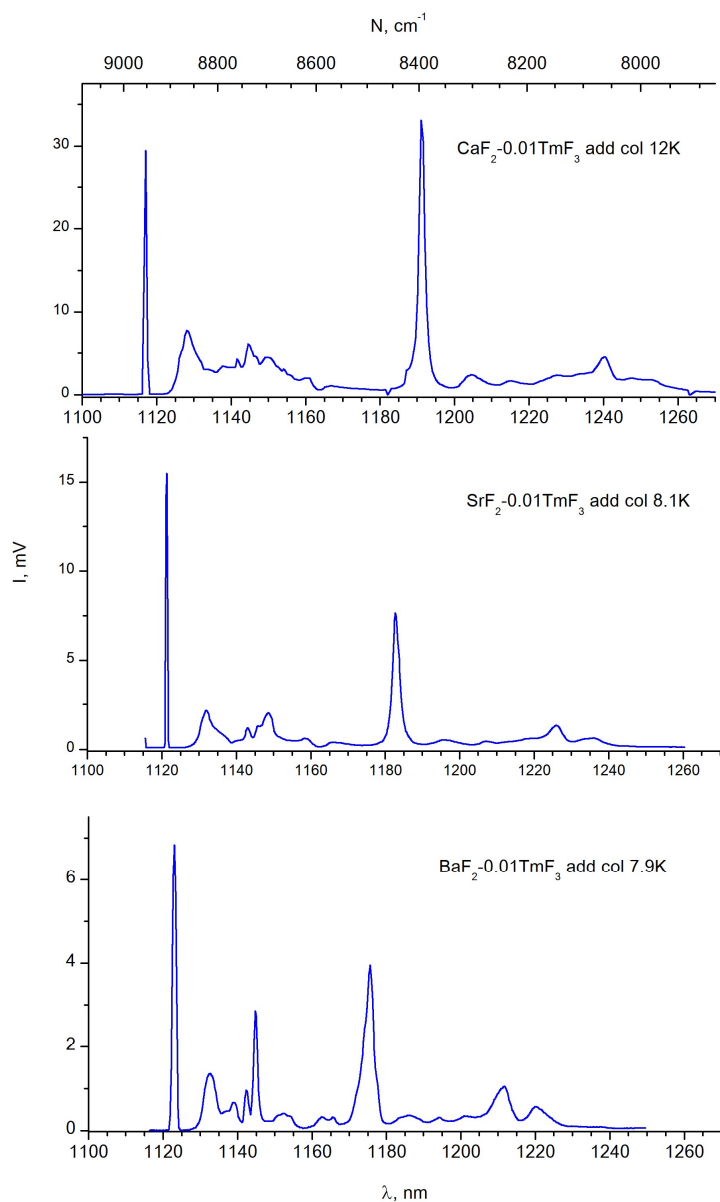


Рисунок 1 – Свечение аддитивно-окрашенных кристаллов $\text{MeF}_2\text{-}0.01\% \text{ TmF}_3$ при возбуждении излучением лазера 450 нм

При переходе от CaF_2 к BaF_2 обе линии свечения смещаются навстречу друг другу (см. Рисунок 1). Расстояние между линиями сокращается в ряду $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$ как 557.8, 464.6, 395.7 cm^{-1} , соответственно. При увеличении межионного расстояния и уменьшении силы кристаллического поля расстояние между линиями будет уменьшаться и в пределах

бесконечного расстояния обе линии сольются в одну с энергией равной разности энергий между уровнями ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ Tm^{2+} (8774.02 см^{-1} [10]).

При нагревании f-f свечение уменьшается в два этапа и окончательно исчезает при 250, 300, 350 К в BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 соответственно. Первый этап температурного тушения наблюдается в интервале 50-200 К. Причины этого тушения пока не ясны. Возможно, это тушение является результатом термического взаимодействия излучательного уровня Γ_7' с вышележащим 5d уровнем.

Второй этап тушения сильно зависит от катиона основы. Оценочная энергия активации тушения на втором этапе равна 0.47, 0.58 и 0.65 эВ для кристаллов BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 . Энергия активации тушения может рассматриваться как расстояние от возбужденного уровня ${}^2F_{5/2}$ иона Tm^{2+} до дна зоны проводимости кристалла. Согласно диаграммам Доренбоса эти расстояния равны 0.57, 0.87, 0.96 эВ для кристаллов BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 [11]. Эти энергии оценены по спектрам оптических переходов, в то время как полученные нами энергии активации тушения обусловлены термическими переходами. Термические энергии существенно меньше оптических, что вызвано релаксацией возбужденного состояния после оптического перехода. Энергии термического тушения 4f-4f излучения Tm^{2+} в щелочно-земельных фторидах примерно в 1.5 раза меньше расстояния от возбужденного уровня ${}^2F_{5/2}$ иона Tm^{2+} до дна зоны проводимости.

При повышении температуры в интервале 20-100 К наблюдалось разгорание антистоксовых сателлитов у коротковолновой линии свечения Tm^{2+} (см. Также [1] для CaF_2-Tm). Кривая разгорания соответствует энергии около 70 см^{-1} . Это связано со структурой возбужденного состояния с которого происходит излучательный переход. В теории кристаллического поля возбужденное состояние - двукратно вырожденный уровень $E_{5/2}$. По видимому расщепление этого уровня есть результат отклонения от простой теории кристаллического поля.

В области 650-780 нм при низких температурах во всех кристаллах появляются линии и полосы свечения, которые могут быть обусловлены переходами 5d-4f в Tm^{2+} . В CaF_2 и BaF_2 наблюдается только короткая компонента затухания свечения Tm^{2+} в отличие от SrF_2 , в котором наблюдалась только длинная компонента затухания. Время затухания свечения при 8К как для линии 710 нм так и для крыла (720нм) равно 1.2 мксек в CaF_2 . При нагревании время затухания уменьшается при температурах выше 170К. В BaF_2 время затухания существенно меньше 0.1 мксек.

В кристаллах SrF_2 обнаружена медленная компонента с временем затухания 14 миллисекунд при температурах 7-45 К. Спектр медленной компоненты имеет относительно резкий максимум (ширина щелей 4мм) при 697 нм, что совпадает с линией стационар-

ного свечения Tm^{2+} . При повышении температуры время затухания линии при 697 нм уменьшается в интервале 45-90 К параллельно с ее интенсивностью при стационарном возбуждении. Оставшееся широкополосное свечения исчезает в интервале температур 100-180К.

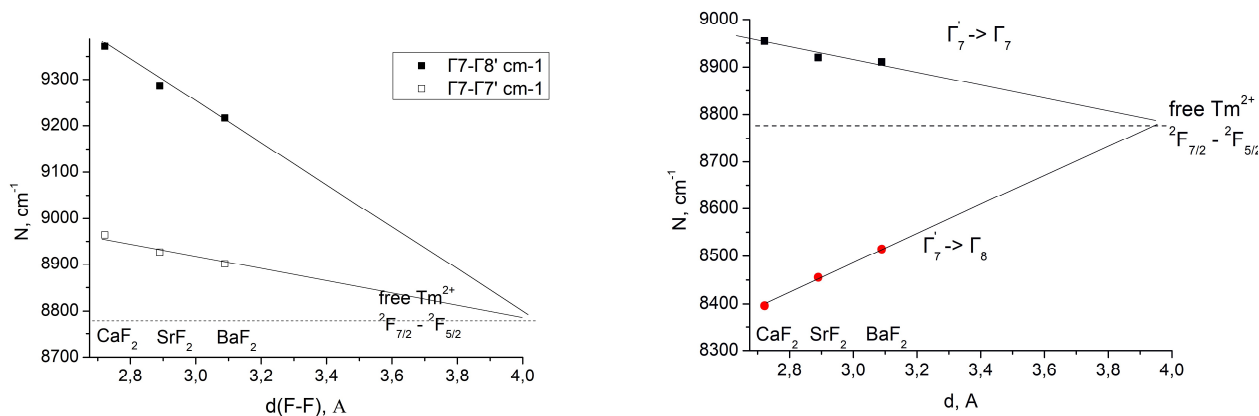


Рисунок 2 – Положение полос поглощения (а), свечения (б) ионов Tm^{2+} в кристаллах щелочно-земельных фторидов в зависимости от расстояния F-F

С увеличением межионного расстояния в кристаллах щелочно-земельных фторидов энергия переходов $\Gamma_7-\Gamma_7'$ и $\Gamma_7-\Gamma_8'$ ионов Tm^{2+} уменьшается, что обусловлено уменьшением кристаллического расщепления основного $^2F_{7/2}$ и возбужденного $^2F_{5/2}$ состояний. Прямые линии обеих зависимостей сходятся при энергии около 8780 cm^{-1} , что близко к величине расстояния между уровнями $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ в свободных ионах Tm^{2+} (8774.02 cm^{-1} [10]) (Рисунок 2а). Другое поведение наблюдается для линий излучения (Рисунок 2б). С увеличением постоянной решетки энергия длинноволновой линии $\Gamma_7'-\Gamma_8$ увеличивается а коротковолновой линии $\Gamma_7'-\Gamma_7$ уменьшается. Такое поведение энергий переходов согласуется с уменьшением кристаллического расщепления состояний (см. Рисунок 2). Прямые линии обеих зависимостей пересекаются также при энергии около 7800 cm^{-1} что близко к энергии перехода $^2F_{7/2}-^2F_{5/2}$ в свободном ионе Tm^{2+} . В обоих случаях линейные зависимости пересекаются при значении межионного расстояния около 4 Å.

Исследованы спектры поглощения радиационно-окрашенных кристаллов $SrF_2-TmF_3-0.1\%$, $SrF_2-HoF_3-0.3\%$, $SrF_2-SmF_3-0.1\%$ и $SrF_2-ErF_3-0.3\%$ при комнатной температуре. В спектрах поглощения (рисунок 3) кристаллов после окрашивания наблюдаются полосы двухвалентных ионов Tm, Er, Sm, Ho а также дырочных центров F_3^- и $(F_2^-)_i$ центров [13].

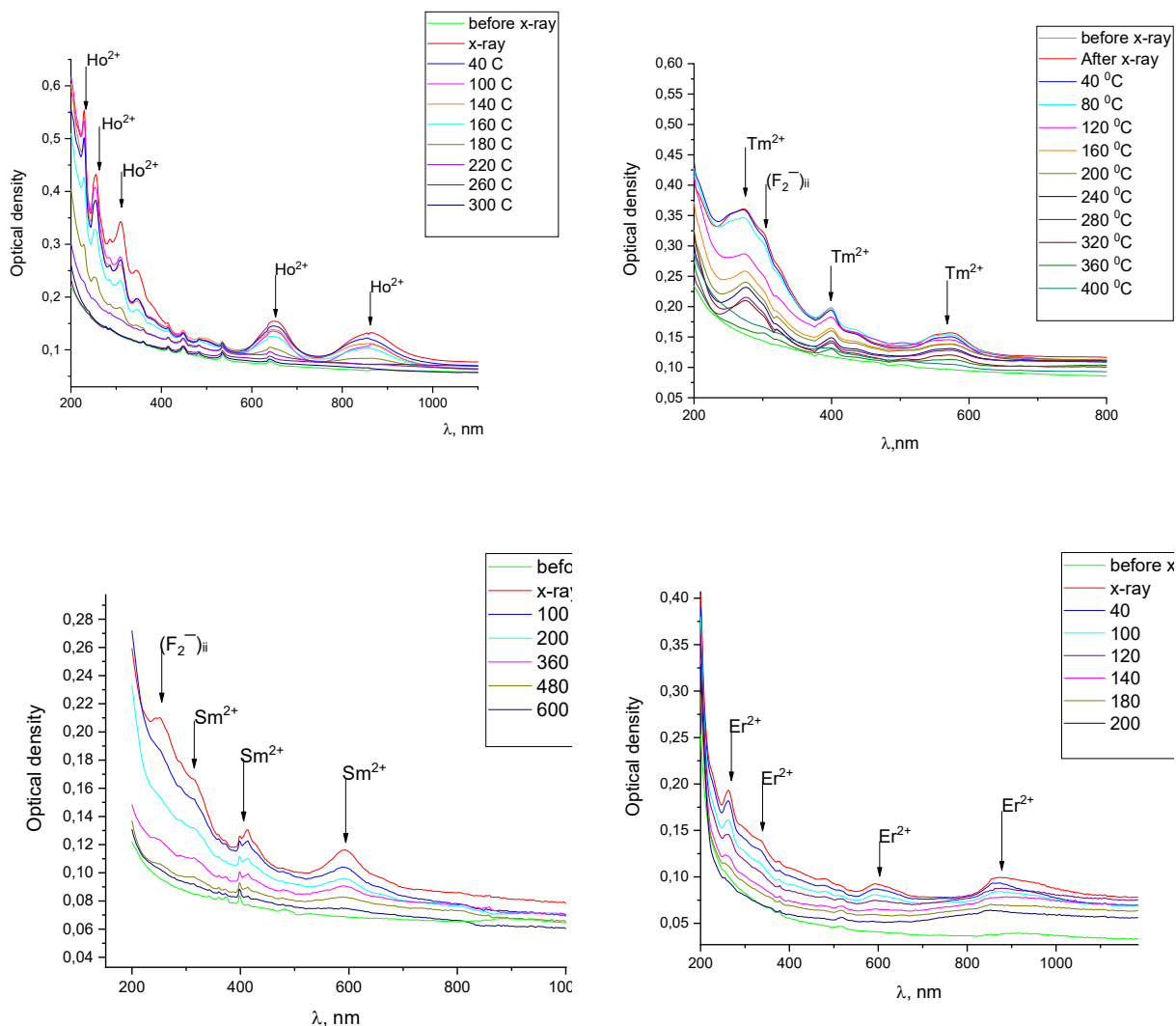


Рисунок 3 – Спектры поглощения кристаллов $\text{SrF}_2\text{-TmF}_3\text{-}0.1\%$, $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-}0.3\%$, $\text{SrF}_2\text{-SmF}_3\text{-}0.1\%$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-}0.3\%$, радиационно-окрашенных при комнатной температуре и последовательно нагретых до указанных температур ($^{\circ}\text{C}$). Спектры измерены при 300 К

Интенсивные полосы поглощения 4f-5d переходов двухвалентных ионов Ho, Tm, Sm, Er лежат в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Полосы поглощения дырочных центров перекрываются с полосами поглощения двухвалентных редкоземельных ионов и лежат при 300 нм ($(\text{F}_2^-)_{ii}$ центр) и 200 нм (F_3^- центр).

Исследовалось термическое разрушение наведенных электронных RE^{2+} -центров и дырочных $(\text{F}_2^-)_{ii}$ и F_3^- -центров в температурном диапазоне 300-700 К. На рисунке 4 представлены кривые термообесцвечивания, которые имеют ступенчатый характер вследствие разрушения дырочных $(\text{F}_2^-)_{ii}$ центров (около 150°C) и более высокотемпературных F_3^- центров, которые разрушаются одновременно с RE^{2+} . После нагревания кристаллов SrF_2 до температур : 500 К (Ho), 470 К (Er), 600 (Tm), 580 К (Sm) полосы поглощения двухвалентных редкоземельных ионов полностью разрушаются. Процесс окисления двухва-

лентных редкоземельных ионов в кристаллах SrF₂ наблюдается при более низких температурах, чем в радиационно-окрашенных кристаллах CaF₂(табл.1), исследованных ранее в работе [14], что обусловлено более мелкими электронными ловушками (Tm²⁺, Sm²⁺, Er²⁺, Ho²⁺) в кристаллах SrF₂ [15]. Данный процесс обусловлен термостимулированным выходом электрона в зону проводимости, а также рекомбинацией высокотемпературных дырочных центров с электроном двухвалентного редкоземельного иона.

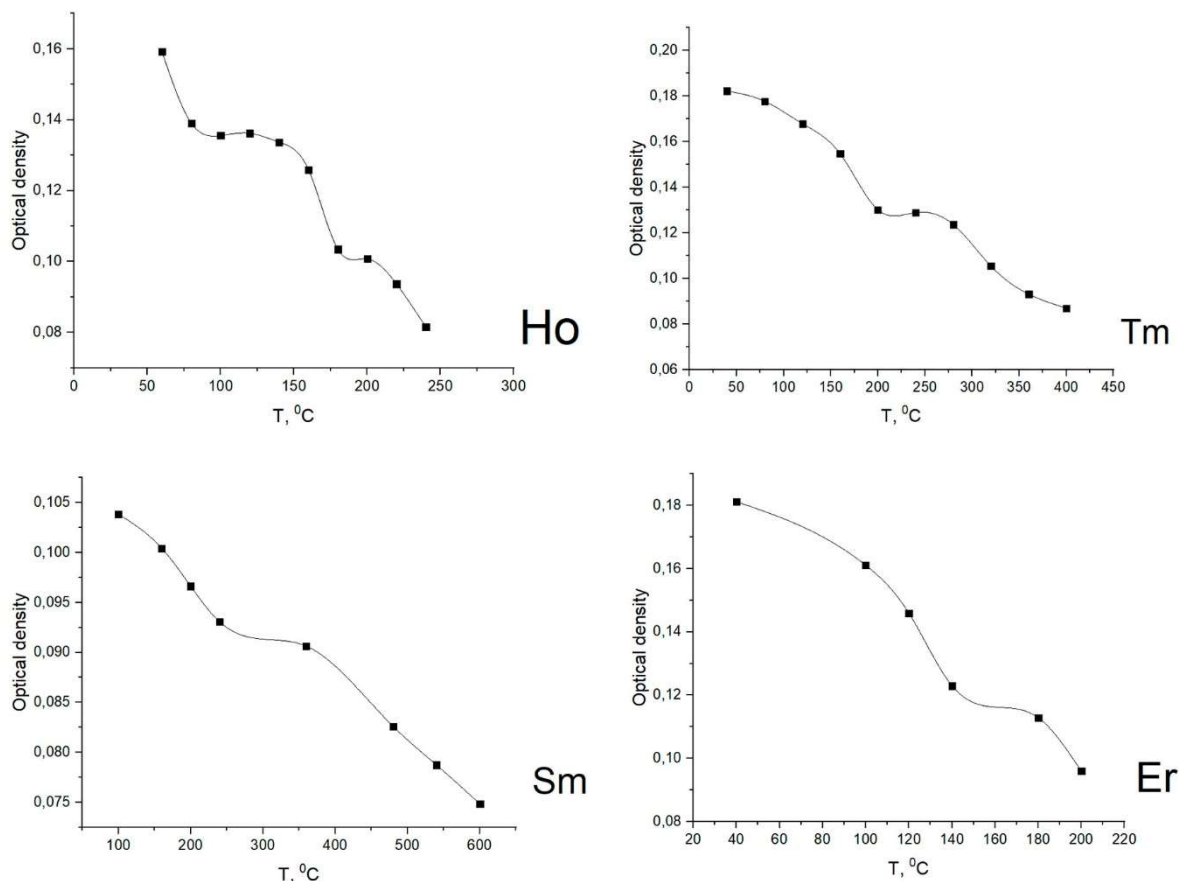


Рисунок 4 – Термообесцвечивание Ho²⁺, Tm²⁺, Sm²⁺, Er²⁺ в радиационно-окрашенном при комнатной температуре кристалле SrF₂-REF₃. Оптическая плотность измерена в максимуме полос поглощения при 400 нм - Tm²⁺, 600 нм - Sm²⁺, 648 нм - Ho²⁺, 260 нм - Er²⁺

Таблица 1 – Температурное преобразование RE²⁺ в RE³⁺ редкоземельных ионов в кристалле SrF₂ и CaF₂ [14]

Редкоземельный элемент	Температура преобразования RE ²⁺ в RE ³⁺ , К	
	SrF ₂	CaF ₂ [2]
Ho	500	650
Tm	600	690
Sm	580	750
Er	470	630

Исследован ряд кристаллов со структурой флюорита, активированных ионами хрома, находящимися в двухвалентном и трехвалентном состоянии. Для Cr^{3+} ионов получены спектры возбуждения и свечения в кристаллах BaF_2 и CdF_2 .

В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Cr}$ получены спектры поглощения ионов хрома в двухвалентном состоянии (Рисунок 5). В спектрах, как и ожидалось для ионов в кубическом окружении наблюдается две основные полосы поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Линейная зависимость между ИК и УФ полосами поглощения при увеличении концентрации хрома указывает на принадлежность этих полос одному примесному центру (Рисунок 5в).

Первая полоса поглощения связана с переходами внутри 5D состояния расщепленного за счет кристаллического поля ${}^5T_{2g}(5D) \rightarrow {}^5E_g(5D)$. В дипольном приближении переходы запрещены, и частично разрешаются для одинаковой мультиплетности (т.е. без переворота спина). Ближайшим таким переходом является переход с $3d_4(5D)$ состояния на $3d_3(4F)4s(5F)$ состояние имеющие такую же мультиплетность. Этот переход связан со второй полосой поглощения около 6.2 эВ и по энергии он близок к подобному переходу в свободном ионе двухвалентного хрома.

В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Cr}$, в которых одновременно содержатся двухвалентные и трехвалентные ионы хрома исследованы оптические характеристики $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$ пар, для которых становятся разрешенными ранее запрещенные переходы.

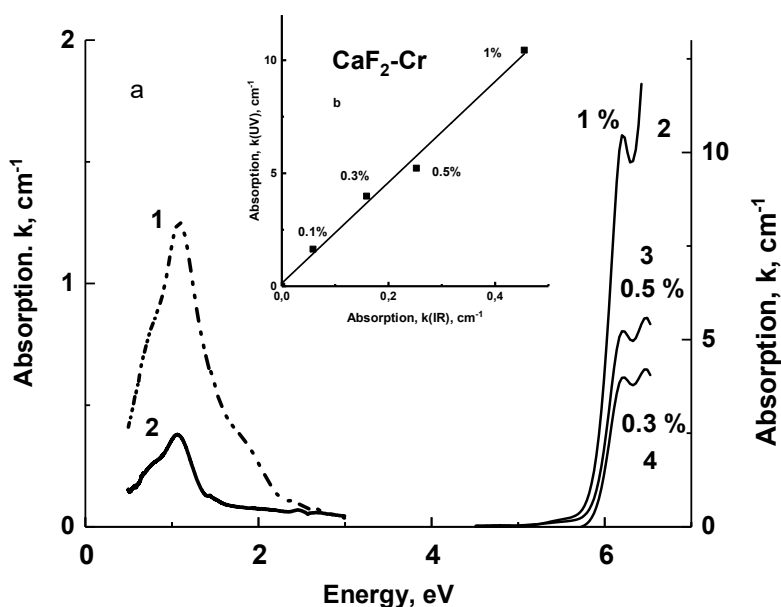


Рисунок 5 – (а) Спектры поглощения кристаллов при 300 К при содержании хрома в расплаве (1) – 2 моль %, (2) – 1 моль %, (3) - 0.5 моль %, (4) - 0.3 моль %, (в) линейная зависимость между полосами поглощения в ИК и УФ областях спектра при разной концентрации хрома в расплаве (концентрация указана цифрами около точек на кривой)

Кристаллы дигалогидов бария ВаBrI являются перспективными сцинтилляторами, возможность вариации стехиометрии галогенидов позволяет установить природу радиационных дефектов в данных материалах. Ранее в работе [16] было установлено, что в дигалоидах бария радиационные дефекты образуются в результате распада автолокализованных экситонов. Электронные центры захвата – F-центры, представляющие собой вакансии брома или йода, захватившие электрон были исследованы в работе [17] теоретическими и экспериментальными методами. Помимо электронных центров захвата образуются и дырочные центры, представляющие собой автолокализованные дырки – V_k и H центры $(BrI)^{\cdot-}$ и $I_2^{\cdot-}$, а также более сложные молекулярные дырочные комплексы I_2^0 и $(BrI)^0$.

На рис. 6 приведены спектры поглощения кристаллов ВаBrI, Облученных при температуре 7 К. На основании квантово-химических расчетов методом встроенного кластера и экспериментальных данных по термическому обесцвечиванию кристаллов ВаBrI, было показано, что широкая полоса поглощения в области 2.5 эВ с плечом в области 2.9 эВ связана с переходами внутри I_2^0 и $(BrI)^0$ центров. Высокоэнергетическая полоса в области 3 эВ связана с $\sigma_u \rightarrow \sigma_g$ переходами в $I_2^{\cdot-}$ центров, а полоса в области 3.6 эВ с поглощением $(BrI)^{\cdot-}$ центров. Показано, что при нагревании происходит преобразование $I_2^{\cdot-}$ центров в $(BrI)^{\cdot-}$ центры, кривым термостимулированной люминесценции был оценена энергия активации этого процесса, равна 0.13 эВ, расчеты методом молекулярной динамики дают близкие значения равные 0.15 эВ.

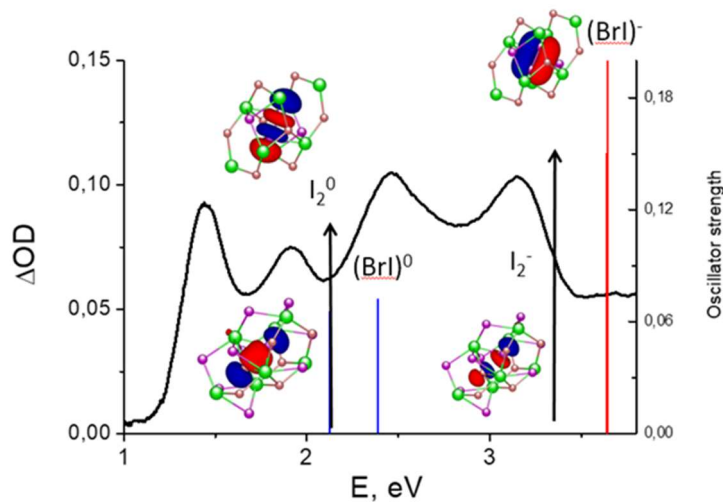


Рисунок 6 – Спектр поглощения кристалла ВаBrI, облученного при температуре 7 К. Вертикальными линиями показаны рассчитанные значения переходов для дырочных центров и их сила осциллятора, приведены рассчитанные электронные плотности основного и возбужденного состояний для центров I_2^0 и $I_2^{\cdot-}$.

Совместно с Лабораторией оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН были исследованы спектральные характеристики серии сложных боратов, содержащих редкоземельные ионы.

Был измерен и описан спектр пропускания (рисунок 7) нового двойного бората $\text{Rb}_3\text{Tm}_2\text{B}_3\text{O}_9$, определена ширина запрещенной зоны (5,14 эВ).

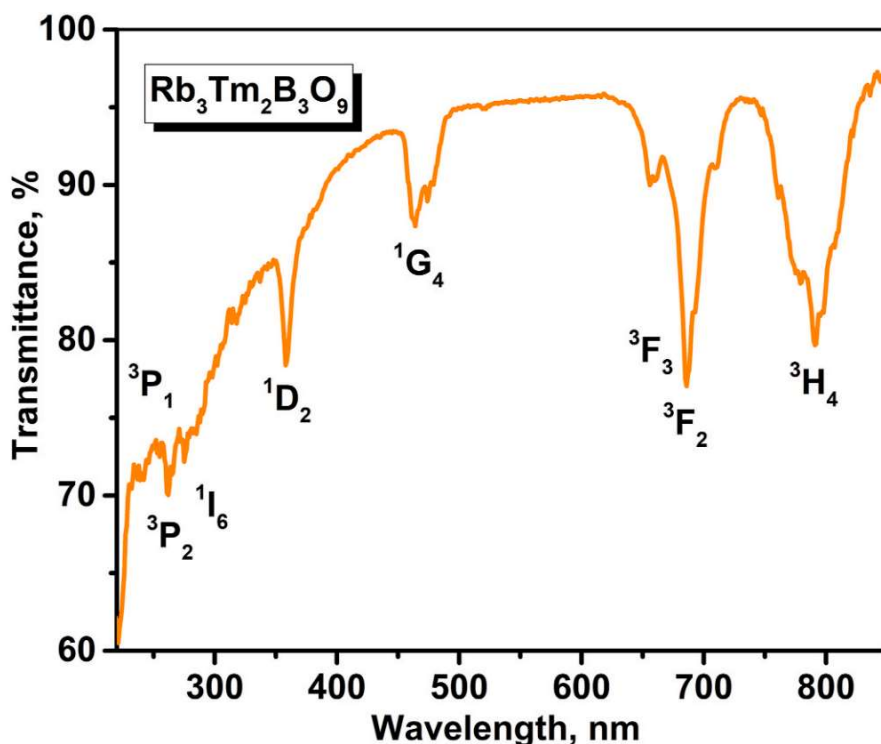


Рисунок 7 – Спектр пропускания $\text{Rb}_3\text{Tm}_2\text{B}_3\text{O}_9$

Измерены спектры 4f-4f люминесценции серии образцов $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$, где $\text{x}=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$; При возбуждении в ближней УФ области образцы показывают яркую красную люминесценцию, характерную для ионов Eu^{3+} , находящихся в низкосимметричном окружении лигандов (Рисунок 8).

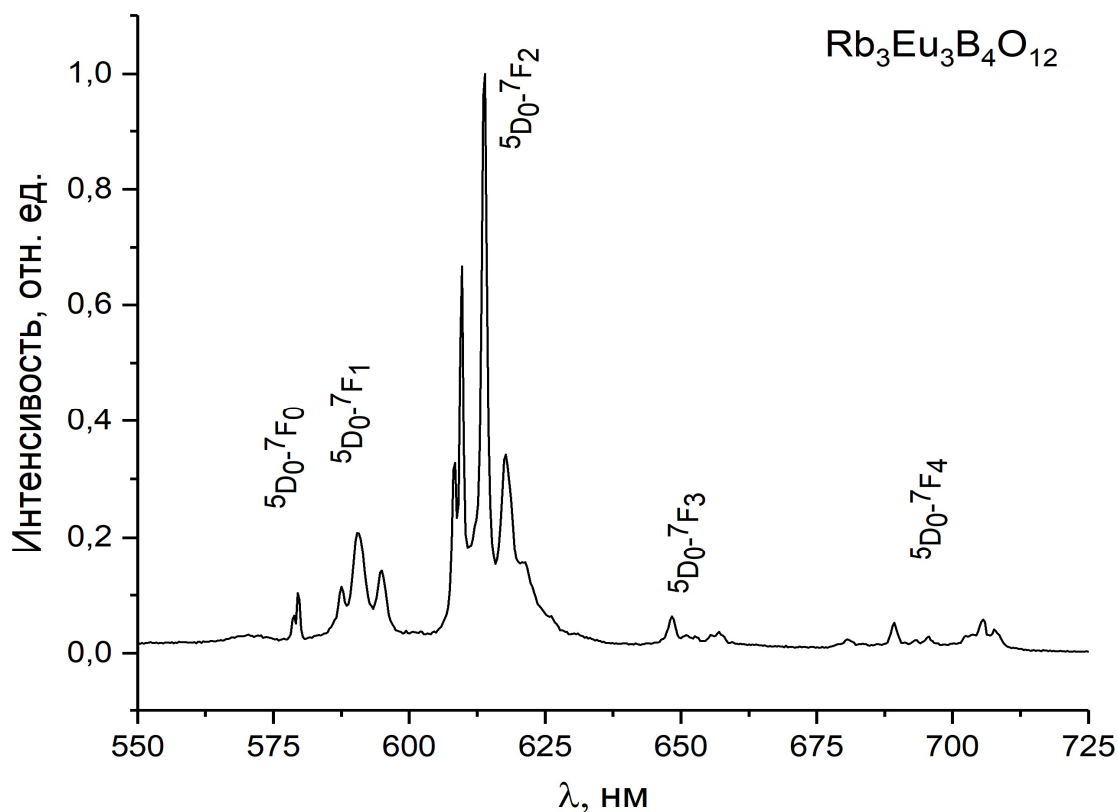


Рисунок 8 – Спектр люминесценции $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$ при возбуждении 393 нм

Также, изучался материал $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Er},\text{Yb}$, показывающий нелинейный оптический эффект сложения частоты падающего света (апконверсия). Спектр свечения $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Er},\text{Yb}$; в видимой области получен при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм и мощностью 70 мВт при комнатной температуре. Облучение инфракрасным лазером приводит к появлению желтого свечения образца. В данном процессе ионы Er^{3+} могут возбуждаться как непосредственно из основного состояния (переход $^4\text{I}_{15/2}-^4\text{I}_{11/2}$), так и через перенос энергии от возбужденных ионов Yb^{3+} . Второй фотон лазерного излучения попадает в полосу поглощения перехода $^4\text{I}_{11/2}-^4\text{F}_{7/2}$ уже возбужденного иона Er^{3+} , что вызывает каскад безызлучательных переходов с уровня $^4\text{F}_{7/2}$ на нижележащие возбужденные уровни, а затем - излучательные переходы в основное состояние $^4\text{I}_{15/2}$. Так, в спектре свечения $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Er},\text{Yb}$; наблюдается набор полос, относящихся к переходам $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2}-^4\text{I}_{15/2}$. Полосы расщеплены кристаллическим полем на множество штарковских компонент (рисунок 9).

Быстрые компоненты кросс-люминесценции в кристаллах BaF_2 с использованием кремниевых фотоэлектронных умножителей, чувствительных в области вакуумного ультрафиолета.

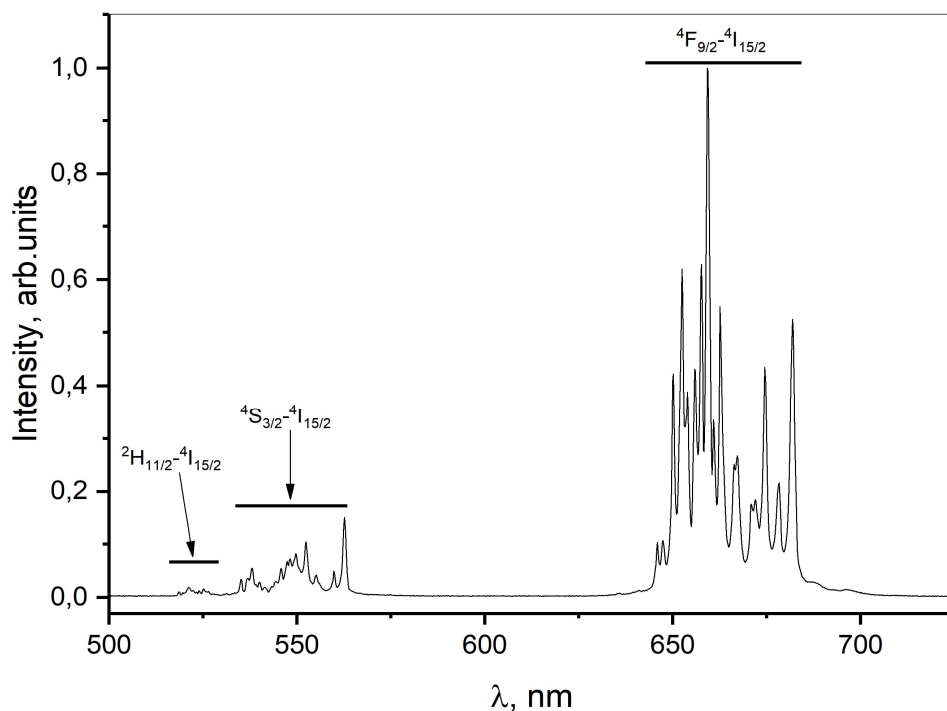


Рисунок 9 – Спектр свечения (апконверсии) $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Er},\text{Yb}$ при возбуждении лазером 980 нм

В кристаллах фторида бария была обнаружена люминесценция с очень малыми временами затухания, менее 1 нс, которая связана с переходами между валентной и остовой зонами кристалла [18-21]. Этот тип люминесценции получил название остовно-валентная люминесценция (core-valence luminescence) или кросс-люминесценция. В этой связи кристаллы фторида бария являются перспективными сцинтилляторами для регистрации больших потоков ионизирующих частиц и времяпролетной спектроскопии. Однако существенными препятствиями в использовании данных кристаллов является то, что спектр кросс-люминесценции лежит преимущественно в области вакуумного ультрафиолета, что требует использования специальных фотоприемников, чувствительных в этой области спектра. Второй проблемой является наличие в кристаллах фторида бария медленной компоненты свечения, с постоянной времени затухания порядка 600 нс. Ранее было показано, что эта компонента эффективно подавляется при активации кристаллов фторида бария ионами La^{3+} или Cd^{2+} [19-21].

Относительная доступность кремниевых фотоэлектронных умножителей, чувствительных в области вакуумного ультрафиолета, открывает еще одну возможность применения кристаллов фторида бария – в позитрон-эмиссионной (ПЭТ) и компьютерной (СТ) времяпролетной (TOF) томографии [22]. В настоящее время ведется поиск материалов, который позволяют достичь временного разрешения совпадения импульсов (coincidence time resolution CTR) порядка 10 пс. CTR в первом приближении имеет следующий вид:

$$CTR \sim \frac{\sqrt{\tau_d \tau_r}}{\sqrt{N_{phe}}}$$

где N_{phe} – световой выход сцинтиллятора, измеренный в фотоэлектронах/МэВ, τ_d – постоянная времени затухания свечения, τ_r – постоянная времени разгорания свечения.

В настоящей работе были исследованы кривые затухания кросс-люминесценции в номинально беспримесных кристаллах фторида бария, а также в кристаллах, активированных ионами La^{3+} и Cd^{2+} . Спектры люминесценции образцов при рентгеновском возбуждении приведены на рисунке 10. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации активатора происходит эффективное тушение свечения в области 300 нм, связанного с автолокализованными экситонами.

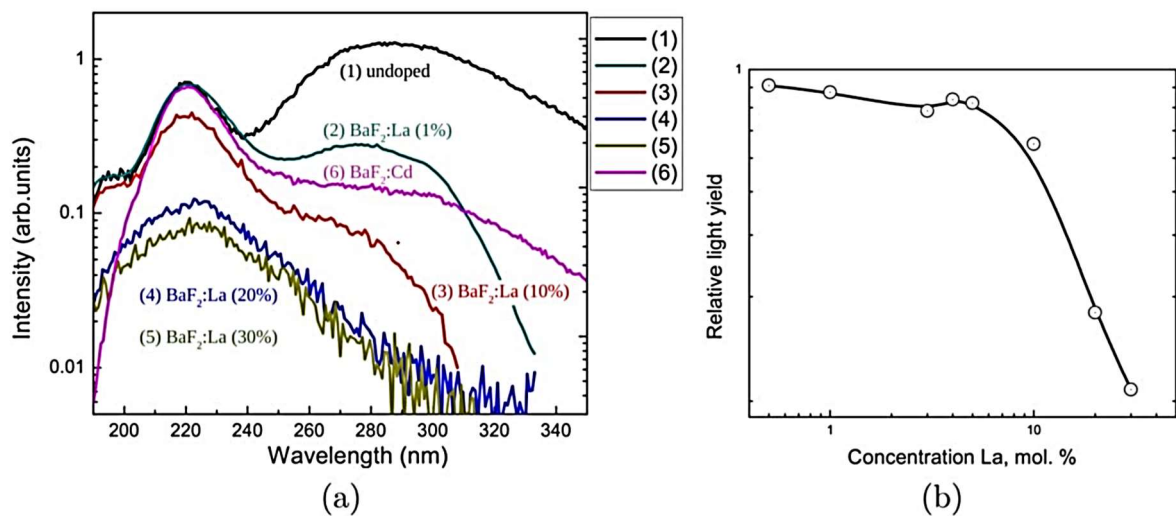


Рисунок 10 – Спектры рентгенолюминесценции кристаллов BaF_2 , измеренные при комнатной температуре: (1) номинально беспримесный BaF_2 ; (2) BaF_2 - 1 мол.% LaF_3 ($BaF_2:La LaF_3$); (3) BaF_2 - LaF_3 ($BaF_2:La BL-8$); (4) BaF_2 – 20 мол.% LaF_3 ($BaF_2:La KB-7$); (5) BaF_2 - 30 мол.% LaF_3 ($BaF_2:La MBL-16$); (6) BaF_2 – 2 мол. % CdF_2 ($BaF_2:Cd BF-cr14$). (b) Зависимость относительного светового выхода кросс-люминесценции, измеренная по интегральной интенсивности сигнала в области 185-250 нм от концентрации ионов La^{3+} в кристаллах

Кривые затухания кросс-люминесценции приведены на рисунке 11. Возбуждение проводилось фотонами с энергией 511 кэВ, электронами с энергией 100 кэВ, а также фотонами с энергиями 22 и 45 эВ от лазера на свободных электронах станции FemtoMax, синхротрона MAX IV, г. Лунд, Швеция. На кривых затухания наблюдается основная компонента 900 пс и быстрая компонента порядка 100 пс. С увеличением концентрации активатора вклад быстрой компоненты 100 пс относительно 900 пс возрастает. Время разгорания люминесценции составляет менее 4 пс.

Также был измерен CTR у исследуемых образцов. Сравнение данных по фториду бария и другим быстрым сцинтилляторам приведено на рисунке 1. Показано, что при вы-

соком качестве обработки поверхности и подборе соответствующего светорассеивающего материала, можно достичь CTR порядка 24 пс на кристаллах BaF_2 . Это делает кристаллы BaF_2 перспективными для TOF-PET и TOF-CT применений.

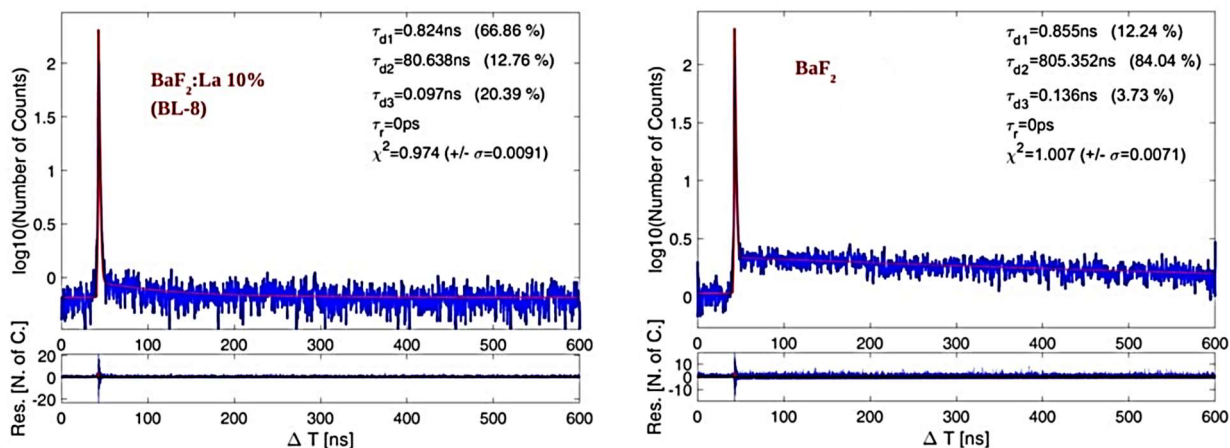


Рисунок 11 – Кривые затухания кросс-люминесценции при возбуждении фотонами 511 кэВ кристалла BaF_2 – 10 мол.% LaF_3 и номинально беспримесного кристалла BaF_2

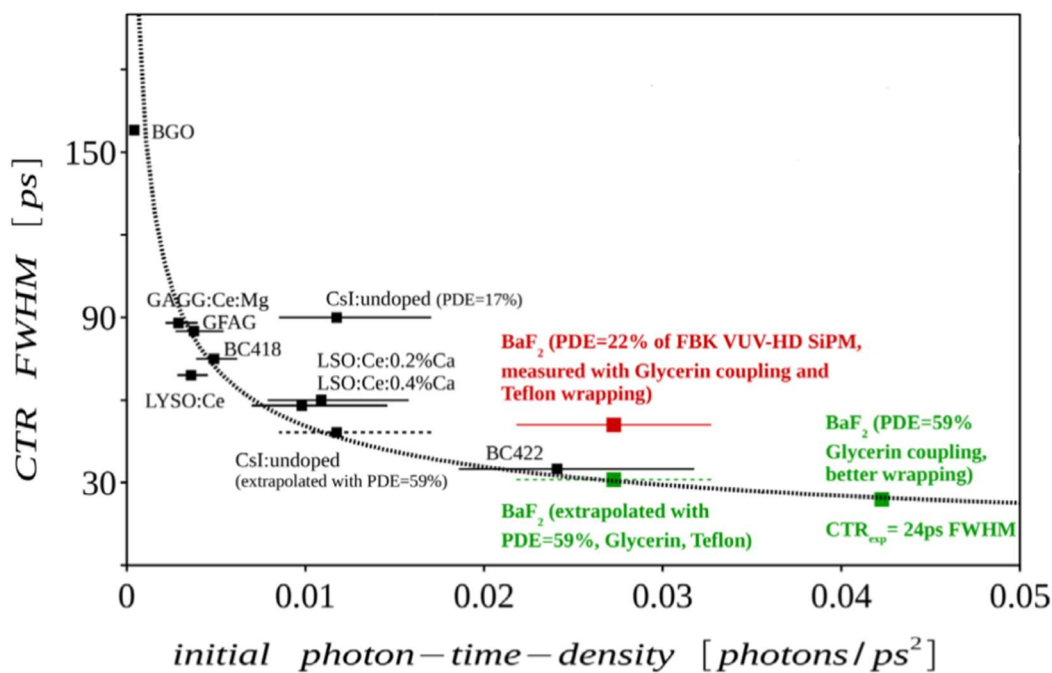


Рисунок 12 – Наилучшие значение CTR, измеренные на различных кристаллах. Точки, связанные с BaF_2 нанесены для двух типов приемников с различной чувствительностью (PDE) в области кросс люминесценции. Образцы предварительно были отполированы, обернуты тефлоном, оптический контакт обеспечивался с помощью глицерина

В настоящее время большое внимание уделяется разработкам новых оптических материалов с заданными свойствами. Легирование кварцевого стекла церием и титаном

приводит к ограничению его светопропускания в ультрафиолетовой области спектра. Модифицированное таким образом стекло может использоваться для изготовления термостойких светофильтров, например, отсекающих УФ-светофильтров для систем накачки лазеров. Кроме того, стекла, легированные церием, демонстрируют люминесценцию с максимумом в области 420-460 нм. Полоса свечения достаточно широкая, на вид свечение имеет голубовато-белый цвет. Поэтому такие стекла могут использоваться в качестве компонента для белых люминофоров, а также в качестве сцинтилляционных детекторов рентгеновского излучения. 5d-4f люминесценция церия разрешенная, постоянная времени затухания составляет порядка 60 нс.

Для легирования стекол церием и титаном были опробованы две схемы обработки крупки – «мокрая» и «сухая». Для легирования «мокрым» способом использовался раствор хлорид церия гидрата, и суспензия диоксида титана в воде. После перемешивания специально подготовленной кварцевой крупки с легирующим раствором, излишек раствора сливался. После просушивания крупки осуществлялся наплав стекол. При легировании «сухим» способом использовалась лигатура, приготовленная из смеси диоксида церия и диоксида титана. Наиболее оптимальной является «мокрая» схема легирования стекла – получается визуально наиболее однородные по окрасу образцы стекла.

Эксперименты по получению кварцевого стекла проводились на специально модифицированной промышленной установке для выращивания монокристаллов «ОКБ-8093». Наплав образцов стекла производился как в вакууме, так и вакуумно-компрессионным методом (с давлением до 6 бар в аргоне).

Активирование кварцевого стекла примесью церия и титана приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная от 230 нм (рисунок 13, таблица 2). 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. 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 помутнения.

Таблица 2 – Коэффициенты пропускания, %

λ nm	<230	250	300	400	450-900	2500
SiO ₂	75	75	85	88	91	93
SiO ₂ -Ce, Ti	0	9	2,7	71	82	90

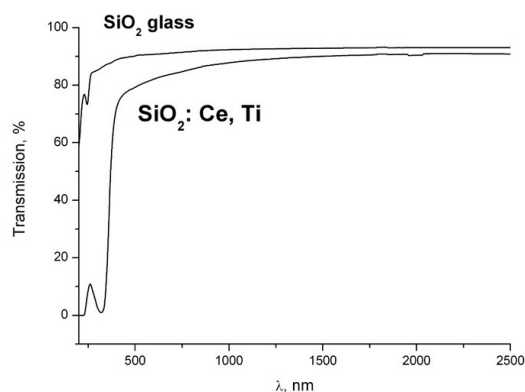


Рисунок 13 – Спектр пропускания кварцевой пластины толщиной 5 мм, активация Ce - 1000 ppm Ti – 100 ppm (лигатура при «мокром» перемешивании крупки CeCl_3)

В легированных стеклах наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в области 420-460 нм, связанная с переходами 5d-4f в ионах Ce^{3+} . Полоса возбуждения и поглощения 4f-5d1 находится в области 320 нм (3.87 эВ) (рисунок 14).

Также в легированных стеклах наблюдается люминесценция ODC(II) центров при возбуждении в области 240 нм: Триплет-синглетный переход с максимумом 390 нм; Синглет-синглетный переход с максимумом 285-300 нм

С увеличением концентрации Ce интенсивность синглетной люминесценции уменьшается. С учетом того, что полоса синглетной люминесценции лежит в области 4f-5d поглощения ионов Ce^{3+} , может иметь место механизм резонансной передачи энергии от ODC(II) центров к ионам церия.

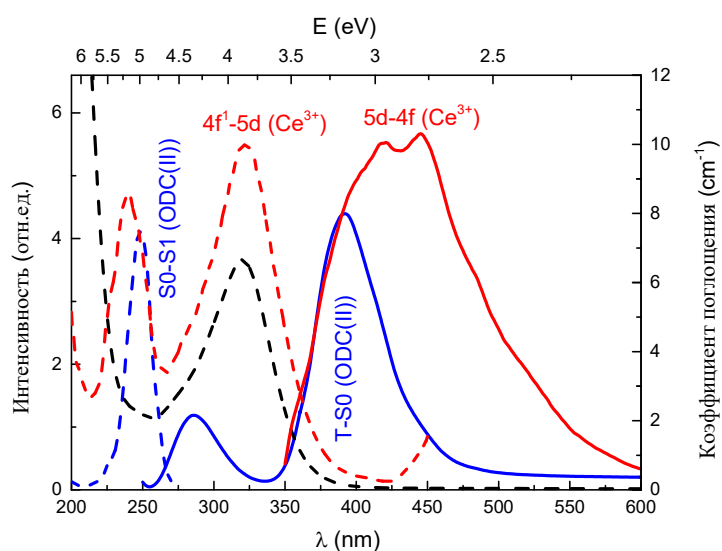


Рисунок 14 – Спектры люминесценции (красная и синяя сплошные линии), возбуждения (красная и синяя пунктирные линии) и поглощения (черная пунктирная линия) кварцевого стекла, активированного 1000 ppm Ce^{3+}

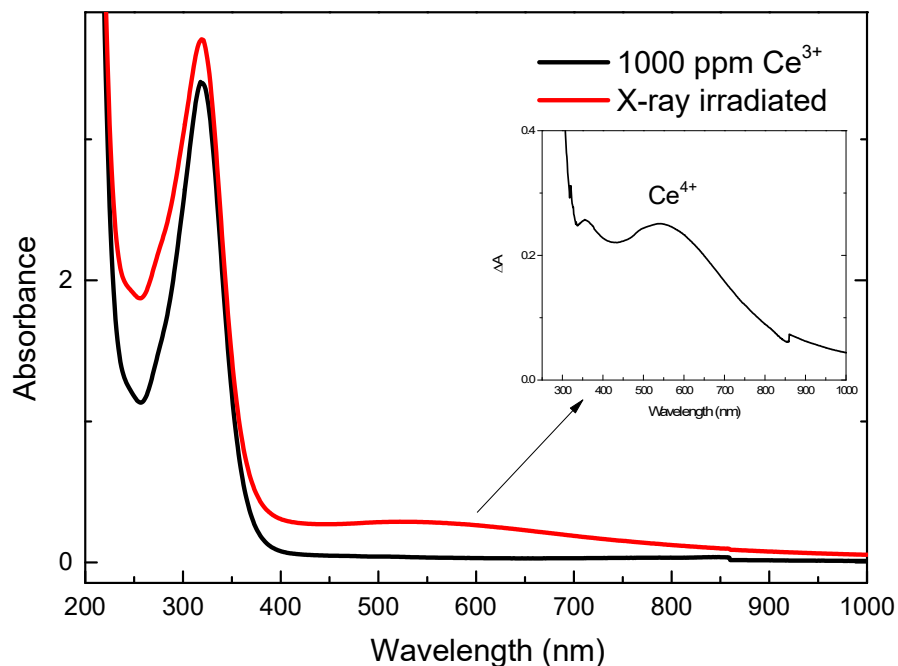


Рисунок 15 – Спектры поглощения кварцевого стекла, активированного 1000 ppm Ce^{3+} . Черная линия – до облучения, красная – после облучения. Во вкладке – разностный график

С другой стороны, при облучении легированных стекол появляется широкая полоса в области 500-700 нм (рисунок 15), связанная с переходами с переносом заряда $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Также появляется ЭПР сигнал, связанный с E' центрами. Это означает, что происходит безызлучательный распад экситона на электронный дефект (E') вблизи Ce^{3+} , тогда как дырка захватывается Ce^{3+} с образованием Ce^{4+} .

В результате экситон при распаде может передать энергию на церий, что приводит к рентгенолюминесценции, а может безызлучательно распасться на пары дефектов E' и Ce^{4+} . Второй процесс приводит к снижению светового выхода стекла.

Стекла из кристобалита кварца демонстрируют большую радиационную стойкость (практически не окрашиваются), поэтому их легирование церием, может привести к созданию сцинтилляционных стекол с более высоким световым выходом.

2 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предполагаемый результат по заданию 2021 года. Будет изучен фазовый состав и атомная структура неупорядоченных оксидных систем на основе цирконата-титаната свинца и кварцевого стекла.

2.1 Моделирование галогенидов свинца

В рамках моделирования автолокализованной дырки (АЛД) в кристалле фторида свинца были рассмотрены две возможные модификации кристаллические структуры: кубическая (β - PbF_2) и орторомбическая (α - PbF_2). Обе модификации являются стабильными. Орторомбический PbF_2 может быть преобразован в кубический при нагревании до 315°C . А после охлаждения материал остается кубическим. Кристаллы хлорида и бромида свинца также как α - PbF_2 имеют орторомбическую структуру (рис. 16).

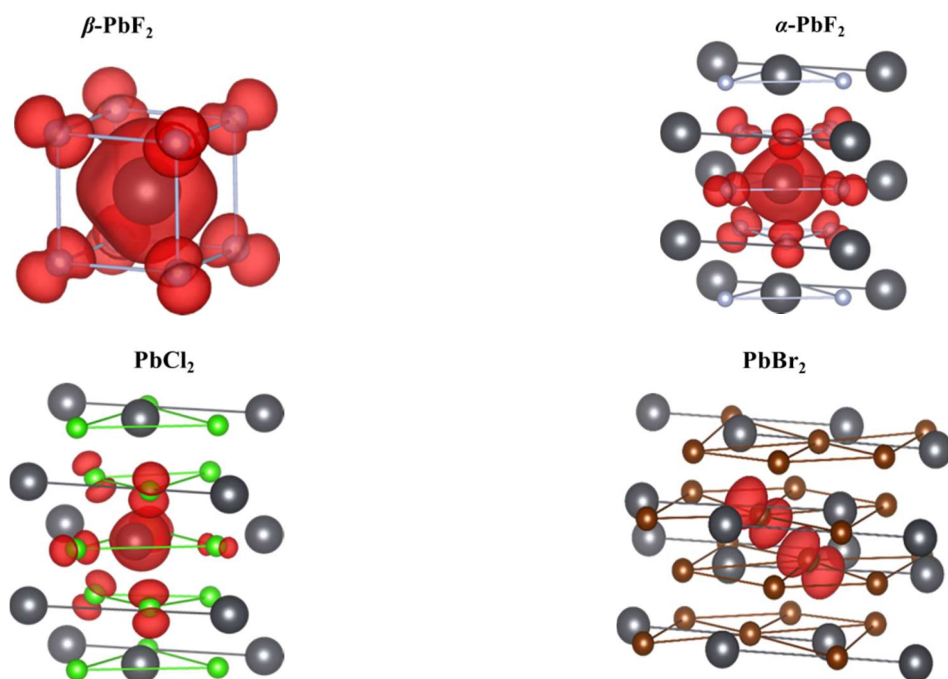


Рисунок 16 – Электронная плотность автолокализованной дырки в кристаллах галогенида

На основе различных экспериментальных и расчётных данных в литературе предложены возможные конфигурации автолокализованной дырки в кристаллах галогенидов свинца (таблица 3). Особый интерес вызывает конфигурации предложенные для $\alpha\text{-PbF}_2$ и PbCl_2 так как нет чёткого мнения по этому поводу.

В результате моделирования предлагаемые конфигурации АЛД в кристаллах $\beta\text{-PbF}_2$ и PbBr_2 были подтверждены (находятся в согласии с литературными данными). Од-

нако, на ряду с этим в кристалле $\alpha\text{-PbF}_2$ и PbCl_2 реализуется автолокализованная дырка типа Pb^{3+} , что противоречит некоторым ранее выдвинутым предложениям.

Таблица 3 – Предложенные в литературных данных реализуемые конфигурации АЛД

Кристаллы	Литературные данные
$\beta\text{-PbF}_2$	Pb^{3+} [1]
$\alpha\text{-PbF}_2$	Предлагается F_2^- [2]
PbCl_2	Cl_2^- [3] или Pb^{3+} [4]
PbBr_2	Br_2^- [5]

Для каждой конфигурации АЛД были определены значения энергии формирования и энергии локализации (Табл. 4). А также рассмотрено смещение ближайшего окружения автолокализованной дырки во всех рассматриваемых кристаллах (табл. 5).

Таблица 4 – Рассчитанные значения энергии формирования и энергии локализации автолокализованной дырки в кристаллах галогенида свинца

Кристалл	$E_{\text{Formation}}^{\text{STH}}$		$E_{\text{self-trapping}}^{\text{STH}}$
	STH Pb^{3+} -type	STH X_2^- -type	
$\beta\text{-PbF}_2$	5.16	-	0.73
$\alpha\text{-PbF}_2$	4.80	-	0.66
PbCl_2	4.53	-	0.31
PbBr_2	-	3.74	0.50

Таблица 5 – Смещение ближайшего окружения АЛД в галогенидах свинца

Кристалл	Число атомов	Pb	Число атомов	X
$\beta\text{-PbF}_2$			8	0.2
$\alpha\text{-PbF}_2$			2	0.3
			3	0.2
PbCl_2	1	0.2	5	0.1
			1	0.3
PbBr_2	2	0.3	4	0.4

На основе данных значения энергии локализации и смещения ближайшего окружения можно сделать следующие выводы. Конфигурация АЛД в кристалле $\alpha\text{-PbF}_2$ реализуется в виде Pb^{3+} , так как она является энергетически выгодной. Однако, при рассмотрении конфигурации АЛД в кристалле PbCl_2 можно предположить, что возможно в этом кристалле реализуется оба типа V_k –центра. Этот вывод основан на поведении ближайшего окружения и выигрыше в энергии относительно других кристаллов при локализации. Возможно, что при обычных условиях реализуется полученный нами в рамках расчёта

АЛД типа Pb^{3+} , но при легировании кристалла, ионом Br, например, возможно получить АЛД типа Cl_2^- . Данное предположение требует дополнительного рассмотрения и изучения.

Также для были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны и положение дырочного уровня относительно верха валентной зоны с и без спин-орбитального взаимодействия (Табл. 6)

Таблица 6 – Значения ширины запрещенной зоны и положения дырочного уровня относительно верха валентной зоны в кристаллах галогенида свинца

Кристалл	Положение дырочного уровня, эВ		Ширина запрещенной зоны, эВ			
	Без с.о.в.	Спин.-орбит. взаим.	Без с.о.в.	Спин.-орбит. взаим.	Эксп.	Расчётное
b-PbF ₂	2.37	2.25	6.27	6.01	5.68	6.65
a-PbF ₂	2.16	2.17	6.06	5.82		6.78
PbCl ₂	1.27	1.31	5.47	4.92	4.86	5.34
PbBr ₂	2.11	2.11	4.65	4.14	3.94-3.98	3.89

2.2 Спектроскопия минералов

В этом году проводились работы по спектроскопии микропористых минералов группы содалита и канкринита. Было принято участие в открытии нового минерала группы содалита – сапожниковит ($Na_8(Al_6Si_6O_{24})(HS)_2$). Также было установлено, что природа синей окраски минерала канкринит обусловлена радиационно-наведенными $(CO_3)^*$ - радикалами, в этих кристаллах происходит распад электронных возбуждений вблизи карбонатных групп $(CO_3)^{2-}$, что сопровождается собственной люминесценцией при температурах ниже 150 К, или образованием пар дефектов – дырочного $(CO_3)^*$ - радикала и вакансий ионов хлора, захвативших электрон, при более высоких температурах.

Эльпидит $Na_2ZrSi_6O_{15}$ - микропористый цирконосиликат, водосодержащий природный минерал. Ряд минералов с подобной структурой рассматривается в свете использования для хранения и транспортировки вредных веществ. Целями квантовохимического моделирования были детальная расшифровка ИК-спектра поглощения $Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$, соотнесение линий в спектре с типами колебаний структурных групп, установление связи между атомной структурой и формой спектра. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с помощью программного пакета VASP.

Было смоделировано три структуры: $Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$, соответствующая природному минералу из массива Бурпала (Россия), $Na_{1.5}Ca_{0.25}ZrSi_6O_{15} \cdot 2.75H_2O$, соответствующая природному минералу из массива Khan-Bongo (Монголия) и $CaZrSi_6O_{15} \cdot 2H_2O$, гипотетическая, в которой все атомы Na замещены Ca и вода заполняет только одну кристал-

лохимическую позицию. Для последней структуры таким образом была предсказана механическая стабильность. Результаты моделирования ИК-спектров приведены на рисунке 17.

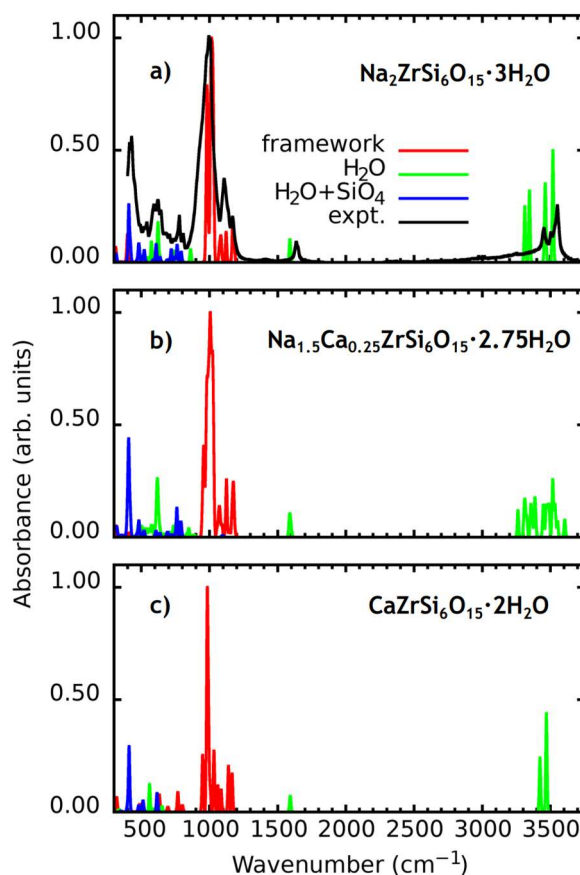


Рисунок 17 – Рассчитанные ИК-спектры структурных моделей
 a) $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ и c) $\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 Кривая $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_4$ относится к деформационным колебаниям тетраэдров SiO_4 ,
 возмущенным либрационными колебаниями молекул H_2O .
 Экспериментальные данные: rruff.info/R060064

Общие характеристики спектров. Линии с волновыми числами между 400 см^{-1} и 900 см^{-1} соответствуют смешанным колебаниям: в основном, деформационным тетраэдров SiO_4 и либрационным - H_2O . Кроме того, в этой области активируются также чистые либрационные моды воды (например, линии на 574 см^{-1} и 623 см^{-1} для $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Группа линий около 1000 см^{-1} целиком соответствует валентным колебаниям SiO_4 или всего фреймворка (тетраэдров SiO_4 и октаэдров ZrO_6). Участки спектра около 1600 см^{-1} и около 3500 см^{-1} соответствуют деформационным и валентным колебаниям молекул воды. Линии в спектре, относящиеся к воде, расщепляются в соответствии с понижением симметрии структуры при переходе от $\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (все позиции H_2O эквивалентны) к $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (две неэквивалентные позиции H_2O) и к $\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ (все позиции неэквивалентны). Участок спектра, характеризующий деформационные колеба-

ния H_2O , практически идентичен во всех трех структурах. Напротив, участок, соответствующий валентным колебаниям H_2O , сильно реагирует на изменения в структуре кристалла: в спектре $\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствует два пика между 3400 см^{-1} и 3450 см^{-1} , соответствующих симметричным и асимметричным колебаниям H_2O , а в спектре $\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ появляется большая группа линий со схожими силами осцилляторов с волновыми числами от 3250 см^{-1} до 3600 см^{-1} .

2.3 Моделирование процессов плавления кварца.

Нами было проведено моделирование процессов плавления кристаллов кварца и кристобалита методом молекулярной динамики и образования стекол из расплавов данных материалов. Нас интересовал в первую очередь вопрос о том, чем могут отличаться стекла, синтезированные из двух разных кристаллических модификаций SiO_2 . Этот же вопрос можно сформулировать как вопрос о структурной памяти расплавов и стекол - «помнит» ли стекло, как оно было кристаллом? Какая именно структурная информация и при каких условиях может сохраняться в расплавах и стеклах?

Практическая значимость данного исследования обусловлена тем, что стекла, синтезированные из кварца и кристобалита, обладают рядом отличий. Такие стекла были, например, получены в нашем коллективе, в которых наблюдались отличия в парамагнитных свойствах радиационных дефектов и различия в спектрах фотолюминесценции кислородно-дефицитных центров. В этой связи вопрос о структурных различиях и особенностях стекол, полученных из разных кристаллических модификаций SiO_2 , оказывается практически важным для синтеза стекол с требуемыми свойствами, например, такими, как термическая устойчивость и оптическая однородность.

Расчеты выполнялись методом молекулярной динамики в программе LAMMPS. Взаимодействие атомов кислорода и кремния моделировалось с помощью реактивных потенциалов ReaxFF.

Ближний порядок можно охарактеризовать радиальной функцией распределения (Radial Distribution Function, RDF). Для мгновенно замороженных снимков кварца и кристобалита с 1.5% ODC радиальные функции распределения приведены на рисунке 18. По ним очень хорошо видно, что в если начале стадии активного плавления они имеют характерные для соответствующей кристаллической фазы максимумы и минимумы, то к ее окончанию эта структурная информация полностью утрачивается. Для наглядности на врезке рисунка 18a приведены кривые для кварца и кристобалита в начале плавления, и они существенно отличаются друг от друга. На врезке же рисунка 18b аналогичные же кривые приведены в конце плавления, и они практически неразличимы.

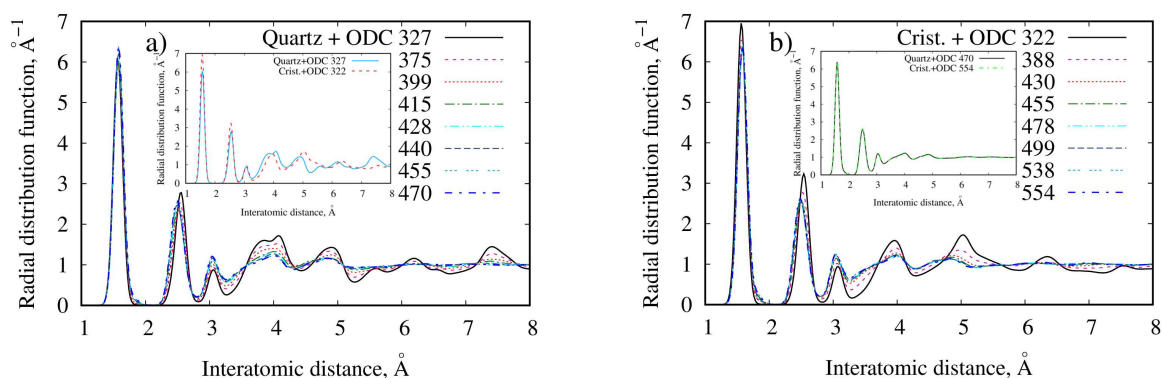


Рисунок 18 – Радиальные функции распределения для снимков а) кварца с 1.5% ODC; б) кристобалита с 1.5% ODC. На врезках: а) сравнение RDF начальных снимков кварца и кристобалита с ODC; б) то же в конечных снимках

Данное поведение означает, что ближний порядок расплавов кварца и кристобалита к концу стадии активного плавления становится одинаковым. Это согласуется тем, что к этому моменту расплавы достигают термодинамического равновесия. В таком состоянии между ними и не должно быть структурных различий, иначе говоря, к данному моменту структурная «память» расплава оказывается полностью утерянной. Вместе с тем этот процесс постепенный и не мгновенный, поэтому существует промежуток времени, когда кристаллическая решетка уже разрушилась и вещество перешло в расплав, однако

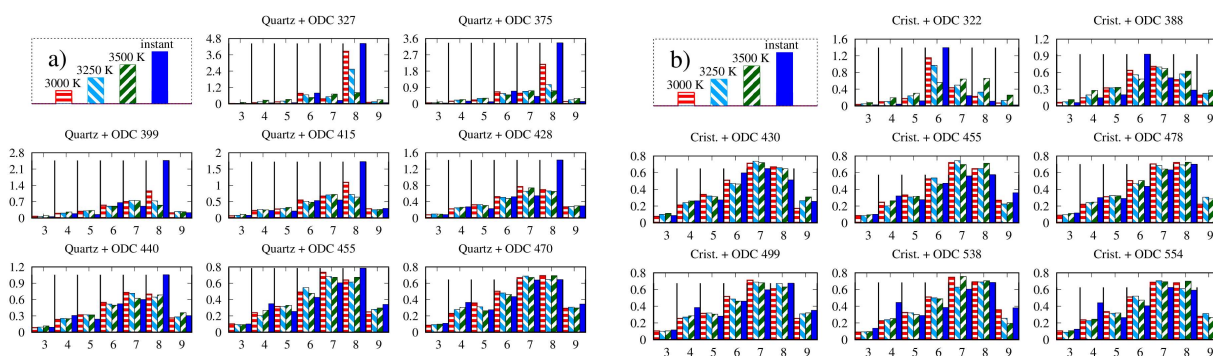


Рисунок 19 – Статистика колец для снимков а) кварца с 1.5% ODC; б) кристобалита с 1.5% ODC

многие структурные особенности кристаллической фазы еще сохраняются.

Это становится видно, если проанализировать статистику колец в полученных аморфных структурах. Статистика колец для всех снимков кварца и кристобалита с 1.5% ODC показана на рисунке 19. На каждой из гистограмм по оси абсцисс отложен размер, или число звеньев кольца (звеном считается элемент Si-O, т.е. атом кремния вместе с мостиковым атомом кислорода, осуществляющим ковалентную связь с соседним звеном). По оси ординат отложено число таких колец в структуре, приходящихся на один атом кремния.

Первая особенность, на которую стоит обратить внимание - это избыток 8-звенных колец в структурах, полученных из кварца. В кристаллическом кварце на один атом кремния приходится одно 6-звенное и 7 штук 8-звенных колец. На гистограммах рисунка 18а видно, что избыток 8-звенных колец уменьшается от снимка к снимку, но все же сохраняется даже еще в предпоследнем снимке №455. При этом радиальные функции распределения практически сливаются с таковыми для равновесного расплава уже к снимку №415. Это говорит о том, что топологические особенности расплава сохраняются дольше, чем его ближний порядок, и могут затем обнаруживаться и в стеклах.

В кристобалите же единственный имеющийся вид колец - это 6-звенные, их приходится по 2 штуки на один атом кремния. Пик 6-звенных колец разрушается быстро, и уже к третьему снимку (№430) он отсутствует. Возможно, это говорит о том, что потеря структурной памяти у расплава кристобалита происходит быстрее, чем у расплава кварца, уже к середине стадии активного плавления.

Ближе к концу активного плавления обнаруживается, что соотношение 4-звенных и 5-звенных колец сильно зависит от температуры, при которой был выдержан расплав. “Мгновенно замороженные” снимки (instant) до этого плавилась при 4000 или 4050 К. В них 4-звенные кольца доминируют над 5-звенными. По мере убывания температуры отжига - 3500, 3250 и 3000~К - количество 4-звенных колец монотонно убывает, а количество 5-звенных - растет. В какой-то мере одновременно с 5-звенными возрастает и число 6-ти и 7-звенных колец.

Соотношение 4-звенных и 5/6/7-звенных колец может являться, пожалуй, самым ярким температурным маркером расплава и полученных из него стекол. Следует отметить, что это соотношение одинаковым образом зависит от температуры и в равновесном расплаве, и в расплаве со структурной памятью.

Наконец, мы рассмотрели дефектные, то есть в большинстве случаев 3-координированные атомы кремния. Для каждого такого атома можно определить расстояние r_{\min} до ближайшего соседнего атома кремния. Эти расстояния, усредненные по всей структуре, для расплава кварца и кристобалита не существенно не отличаются (рисунок 19, нижние кривые). Но если поставить вопрос несколько иначе - на каком расстоянии от данного 3-координированного атома кремния находится ближайший к нему атом кремния, не связанный с ним через кислородный мостик, то между расплавами кварца и кристобалита обнаружится различие. Данное расстояние r_{NB} , усредненное по всей структуре, для снимков кристобалита оказывается примерно на 0.2 Å больше, чем для снимков кварца. Это видно по двум верхним кривым на рисунке 20.

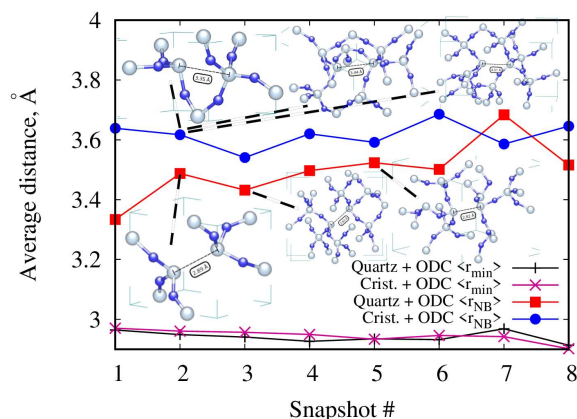


Рисунок 20 – Среднее расстояние между 3-координированным атомом кремния и ближайшим несвязанным с ним через кислородный мостик атомом кремния (r_{NB}) и усредненное наименьшее расстояние между 3-координированным атомом кремния и другим атомом кремния (r_{min})

Именно эти, не связанные кислородным мостиком атомы кремния, и должны образовывать кислородно-дефицитный центр - ODC. На том же рисунке показаны и характерные структуры ODC, взятые из этих снимков. Наименьшие значения r_{NB} отвечают паре 3-координированных атомов кремния. Такие структуры оказываются ближе к модели ODC(I) центра. Большие значения r_{NB} отвечают или паре 3-координированных атомов, связанных короткой цепочкой звеньев Si-O, либо паре 3-х и 4-координированного атомов кремния. Все это существенно влияет на тип и свойства ODC. Таким образом, указанное различие может оказаться значимым для объяснения разницы в оптических свойствах стекол, синтезированных из кварца и из кристобалита.

Указанное различие существует практически до конца фазы активного плавления. Это наводит на предположение, что некоторые структурные особенности расплава могут дольше сохраняться именно вблизи дефектов, т.е. атомов, имеющих дефекты координации. Иными словами, дефекты могут играть существенную роль в сохранении структурной памяти расплава и стекол.

2.4 Моделирование цирконата-титаната свинца

В части исследований пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца (lead zirconate titanate, $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, PZT) было проведено моделирование вакансии кислорода и ее влияния на структурные и энергетические параметры PZT. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием программного пакета VASP [23]. Для учета разупорядоченности В-катионов (Zr, Ti) был использован метод поиска структур, описанный в [24]. Результирующий набор, таким образом, представляет возможные варианты взаимного расположения В-катионов в PZT. Пример структуры, которая использовалась для моделирования вакансии V_O , приведен на

рисунке 21а. Группы симметрии и стехиометрия для всех структур, использованных в расчетах, приведены в таблице 7. Для всех найденных структур были опробованы неэквивалентные по симметрии позиции V_O .

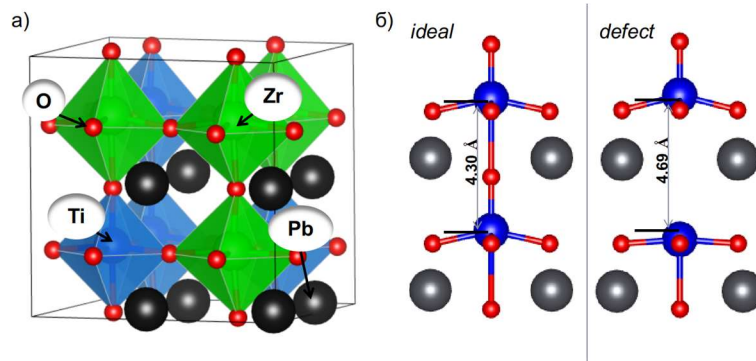


Рисунок 21 – а) ячейка PZT, полученная в ходе поиска структур [2] и использованная для моделирования свойств V_O ; б) релаксация ближайшего окружения дефекта, вызванная образованием V_O

Таблица 7 – Группы симметрии и значения параметра состава x для структур PZT

№	Группа симметрии	x	№	Группа симметрии	x
1	Cm2m	0.125	8	P1	0.375
2	P1	0.125	9	C2	0.375
3	Pm	0.25	10	Pm	0.5
4	P1	0.25	11	Cm	0.5
5	P1	0.25	12	C2mm	0.5
6	P1	0.25	13	C2	0.5
7	P1	0.375	14	P1	0.625

Разброс энергий формирования V_O , рассчитанных по формуле $E_{form} = (E_d + \frac{E_{O_2}}{2}) - E_i$ для каждой структуры (E_d , E_i - энергии структуры с V_O и идеальной структуры, соответственно), приведены на рисунке 22.

Как известно, образование вакансии кислорода приводит к релаксации структуры PZT, вызванной тем, что между двумя соседними В-катионами исчезает компенсирующий их заряды кислород. В результате расстояние между этими катионами увеличивается (рисунки 20б), что приводит к локальному изменению спонтанной поляризации \bar{P} . Однако, согласно нашим расчетам, в структурах с низкой симметрией релаксация окружения может оказаться столь существенной, что вызовет перестройку структуры и изменение направления \bar{P} (изменяется взаимная ориентация оси вакансии и вектора \bar{P}). В таких случаях мы наблюдали также увеличение модуля \bar{P} по сравнению с бездефектной структурой. Соответствующие максимальные изменения модуля \bar{P} и согласованные с ним углы поворотов вектора \bar{P} для различных структур приведены в таблице 8.

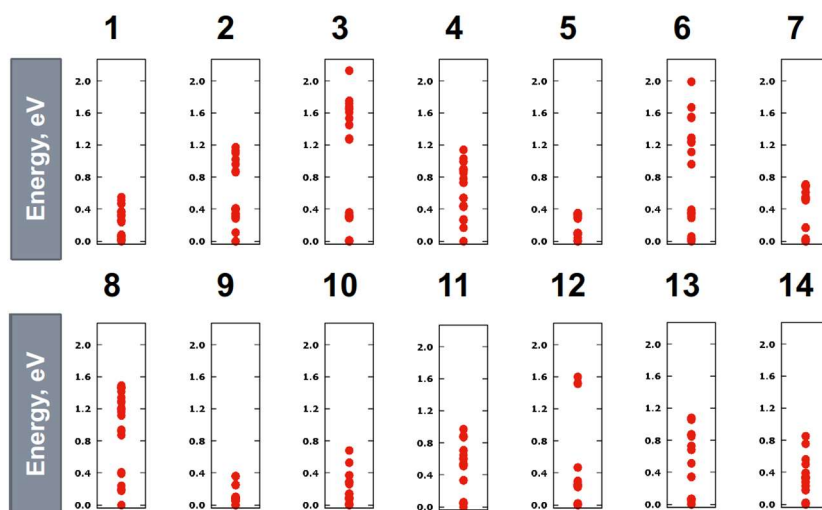


Рисунок 22 – Распределение энергий формирования V_O в PZT

Таблица 8 – Параметры релаксации структур PZT, вызванной V_O

№	$\Delta \bar{P} $, %	$\angle(\bar{P}_0, \bar{P})$	№	$\Delta \bar{P} $	$\angle(\bar{P}_0, \bar{P})$
1	-14	12	8	+2	2
2	+20	7	9	+3	25
3	-15	8	10	+6	21
4	+2	2	11	-8	9
5	+19	8	12	-8	2
6	+19	4	13	0	20
7	+12	45	14	+2	2

3 ВЫСОКО-ЧИСТЫЕ КВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Предполагаемый результат по заданию 2021 года. Будут уточнены данные о геологическом строении и получены новые данные об изотопно-геохимических особенностях кварцевых тел междуречья Урда-Гаргана и Оки в Восточном Саяне. Будет дана петрологическая и изотопно-геохимическая характеристика гранулированного кварца Кулиндинского поля (Восточное Забайкалье), получены новые данные об источниках вещества для кварцевых тел.

Потребление химически чистого природного кремнеземистого сырья, позволяющего получать в процессе обогащения высококачественные концентраты для производства оптического кварцевого стекла и кварцевой керамики, интенсивно растет. Однако дефицит высокочистого природного сырья требует относиться к кварцу как к ключевому стратегическому сырью, не только России, но и многие высокоразвитые страны [25-27]. Главными типами природного сырья для таких отраслей являются жильный кварц, кварцевые ядра пегматитов, кварц аляскитовых гранитов (США) и кварциты. Высокочистые разновидности жильного кварца, в том числе и гранулированного, и кварцевые ядра пегматитов содержат мало примесей, но имеют небольшие ресурсы сырья. Месторождений кварца гранитов в России не выявлено хотя предпосылки к их наличию в виде высокочистого кварца пегматитовых жил есть. Этот тип сырья может отличаться высоким качеством, несмотря на то, что требует сложной процедуры извлечения и очистки. Кварциты имеют средние показатели по качеству, но могут быть легко очищены от минеральных примесей. Основную проблему для всех разновидностей составляют структурные и флюидные примеси. Современный уровень высокопрецизионной аналитической базы позволяет изучать содержания элементов примесей в кварце на уровне долей ppm, а также проводить реконструкции условий образования по соотношению изотопов и применять геотермометры типа TitaniQ [27]. Проведенные геолого-геохимические исследования кварцитов Урдагарганского участка Восточносаянской кварцитоносной провинции позволяют сделать заключения об условиях формирования толщ иркутной свиты и их преобразованиях в процессе коллизионных процессов, а также источниках вещества для кварцевых тел.

3.1 Кварциты Урдагарганского участка Восточного Саяна

3.1.1 История изучения чехла Гарганской глыбы

Первые упоминания о чехле Гарганской глыбы даются в 1928 году в монографии В.Н. Лодочникова "Серпентины и серпентиниты ильчирские и другие и петрологические вопросы с ними связанные" где он выделил под названием ильчирской свиты породы перекрывающие архейские гнейсы [28]. Затем в работах Головачева выделяется толща

кремнистых известняков, подстилаемых нижнекембрийской красноцветной толщей, состоящей из песчаников, конгломератов и сланцев, лежащих на более древних граувакках, аспидных сланцах и мергелистых известняках. В.И. Навиль, М.Ф. Шестопаловым и А.С. Ивановым проводятся первые систематические геологические и геоморфологические съемки, поиски и разработка стратиграфии района. Н.А. Флоренсовым впервые создана геолого-структурная схема Центральной части Восточного Саяна и обобщены данные по золотоносности района [29,30]. В 40-х годах XX века С.В. Обручевым и М.Л. Лурье составлена сводная геологическая карта Восточного Саяна и тектоническая схема района [31, 32]. По их данным основой структуры района является архейский антиклинорий и каледонская складчатая зона. Выделяются архейская интрузия гранитов, каледонская ультраосновная и кислая интрузии и 3 цикла тектоногенеза: архейский, верхнепротерозойский и каледонский.

Иркутная кремнисто-карбонатная свита, которая перекрывает часть Гарганской глыбы, привлекла особое внимание геологов проявлениями чистых кварцитов. Детальные исследования, начатые с геолого-поисковых работ А.П. Рихванова, Л.И. Николаевой и обобщенные Ф.К. Волколаковым [30] и В.П. Арсентьевым [29] позволили дать общие оценки мощности иркутной свиты в северном обрамлении Гарганской глыбы около 2,5 км. В дальнейшем исследователи опирались на эти базовые работы и лишь уточняли их распределяя те или иные комплексы к разным стратиграфическим подразделениям и периодам от нижнего протерозоя до среднего палеозоя [33], а также оценивая их взаимоотношения.

Наиболее заметной современной работой [35,36] по изучению чехла Гарганской глыбы можно назвать публикации И.Н. Семейкина с соавторами. В них дается оценка стратиграфии района с точки зрения фациального анализа. Мощность иркутной свиты оценивается в 660-800 метров в Окинском синклинии и в 1000 метров в Ильчирском. При этом в Ильчирском синклинии выделяется 5 литоциклов с четырьмя прослоями черных углисто-слюдистых сланцев мощностью от 1 до 5 метров. В основании свиты в Окинском синклинии выделяется нижняя терригенная пачка в отдельную предиркутную свиту, а в Ильчирском прослеживается горизонт светло-серых кремнистых пород мощностью от первых метров до нескольких десятков метров.

3.2 Геолого-геохимические исследования пород Урдагарганского участка

В 2021 году проведено обследование и изучение пород иркутной свиты в междуречье р. Оки и Хойто-Гаргана на интервале от нижнего контакта чехла иркутной свиты с гранитогнейсами фундамента до верхнего контакта с офиолитовым комплексом Дунжу-

гурской островной дуги. Полученные данные позволяют уточнить геологическое строение, мощность и этапы развития пород иркутской свиты в Восточном Саяне. В процессе работ открыты два новых проявления кварцитов (Придорожное и Орлиное) и две крупные жилы гранулированного кварца.

Иркутская свита залегает на породах архейского (2,7 млрд. лет (Анисимова и др., 2009)) гранитогнейсового фундамента Гарганской глыбы (рисунок 22). Выходы пород иркутской свиты протягиваются неширокой (от 16 км в южной до 0,5 км в северной части) полосой от оз. Урунге-Нур до реки Урик. Они перекрываются маломощной пачкой кремнистых сланцев уртагольской свиты. Обе свиты составляют чехол Гарганской глыбы.

Породы иркутской свиты в междуречье рек Урда-Гарган и Хойто-Гарган прорываются гранитоидами сумсунурского комплекса возрастом 790 млн. л. (Кузьмичев, 2004), которые разделяют свиту на северо-восточную и юго-западную части. В северо-восточной зоне выделяется Ока-Урикский узел с месторождением Бурал-Сардык и несколькими проявлениями высококислых кварцитов. В юго-западной части, по правому берегу реки Ока выделен Урдагарганский узел, а на левобережье реки - Урунгенурский узел. Урдагарганский узел протягивается в северо-западном направлении на 16 км, при ширине от 4 до 6 км.

Разрез иркутской свиты на Урдагарганском участке (рисунок 24) начинается разнозернистыми полимиктовыми и кварцевыми метапесчаниками, тёмно-серыми алевропелитами и терригенными кварцитами общей мощностью не более первых десятков метров. Они сменяются темно-серыми известняками (рисунок 25) с пропластками доломитов мощностью до 50 метров. Выше выделяется крупный прослой карбонатно-кремнистых хемогенно-осадочных пород метаморфизованных в условиях зеленосланцевой фации. Карбонатно-кремнистые пачки представляют собой основной разрез иркутской свиты и слагаются тонко переслаивающимися карбонатными и кремнистыми прослоями с постепенным увеличением кремнистой составляющей (рисунки 26, 27) вплоть до появления в средней части прослоя чистых серых и темно-серых мономинеральных кварцитов с маломощным маркирующим горизонтом черных углистых кремнистых сланцев. Кварциты служили протолитом для образования высококислых разновидностей кварцитов (сливных и сахаровидных, а также уникальных суперкварцитов и их аналогов (рисунок 28)). Мощность монокварцитового пачки отличается на разных участках и на проявлении Семерка не превышает 150 метров. Полная мощность разреза иркутской свиты не превышает 1000 метров.

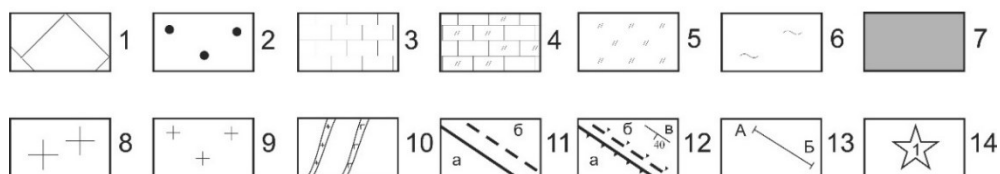
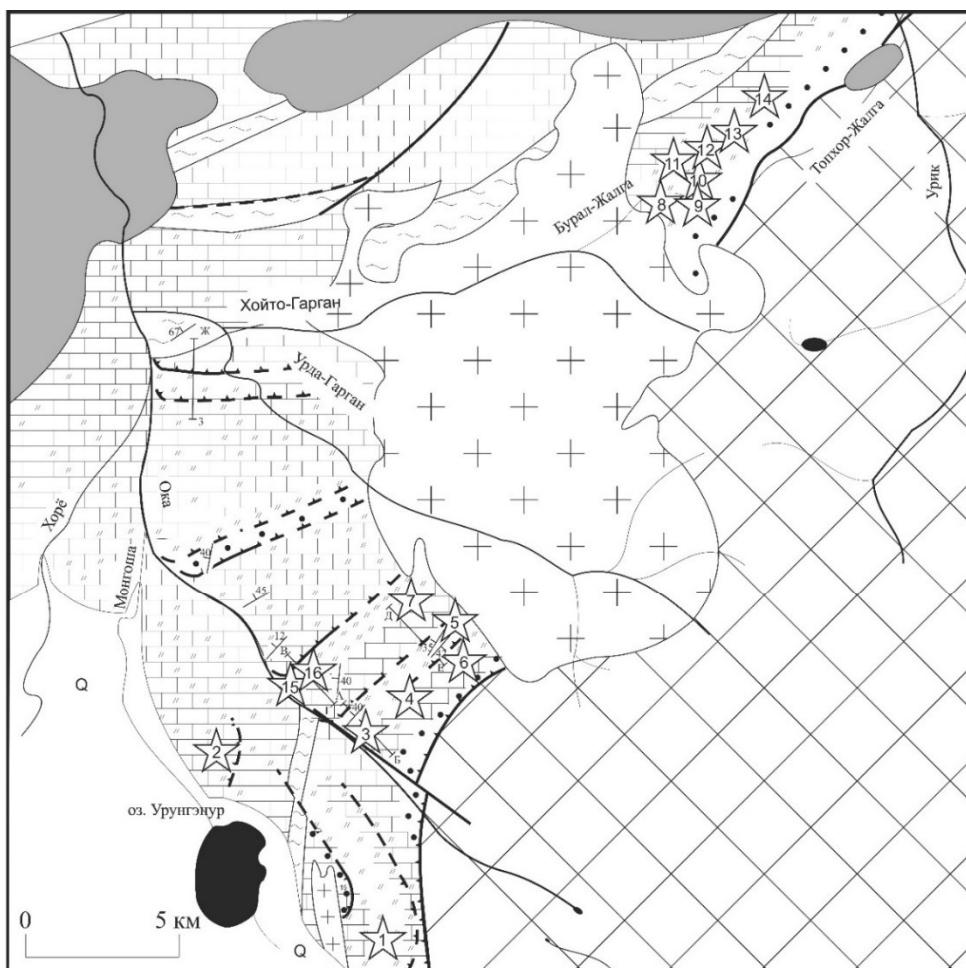


Рисунок 23 – Схематическая геологическая карта западной части Гарганской глыбы: 1 – фундамент Гарганской глыбы (неоархей); 2-6 – чехол Гарганской глыбы (мезопротерозой): 2 – терригенная пачка иркутской свиты (метапесчаники, гравелиты, кварциты, углистые сланцы); 3 – карбонатная пачка иркутской свиты (кальцитовые и анкерит-доломит-кальцитовые известняки); 4 – карбонатно-кремнистые породы иркутской свиты (прокварцованные кальцитовые и анкерит-доломит-кальцитовые известняки с прослоями кварцитов-силицитов); 5 – кварциты-силициты иркутской свиты; 6 – сланцы уртагольской свиты; 7 – офиолитовый комплекс нерасчлененный (неопротерозой); 8 – гранитоиды сумсунурского комплекса (неопротерозой); 9 – гранитоиды мункусардыкского комплекса (нижний палеозой ?); 10 – дайки барун-холбинского комплекса от кислого до основного состава; 11 – тектонические нарушения (а – достоверные, б - предполагаемые); 12 – а – достоверные надвиги, б – предполагаемые надвиги, в – элементы залегания); 13 – линии геологических разрезов; 14 – кварцитовые проявления и их номера: Уренгенурский блок: 1 – Уренгенурский, 2 – Монгошинский; Урда-Гарганский блок: 3 – Окинский-1, 4 – Кварцитовый отрог, 5 – Семерка, 6 – Белая Сопка, 7 – Окинский-2; Ока-Урикийский блок: 8 – Юго-Западный, 9 – Южный, 10 – месторождение Бурал-Сардык (Северный), 11 – Северо-Западный, 12 – Северо-Восточный-1, 13 – Северо-Восточный-2, 14 – Кварцитовая Сопка; проявления открытые по результатам работ: 15 – Придорожное, 16 – Орлиное

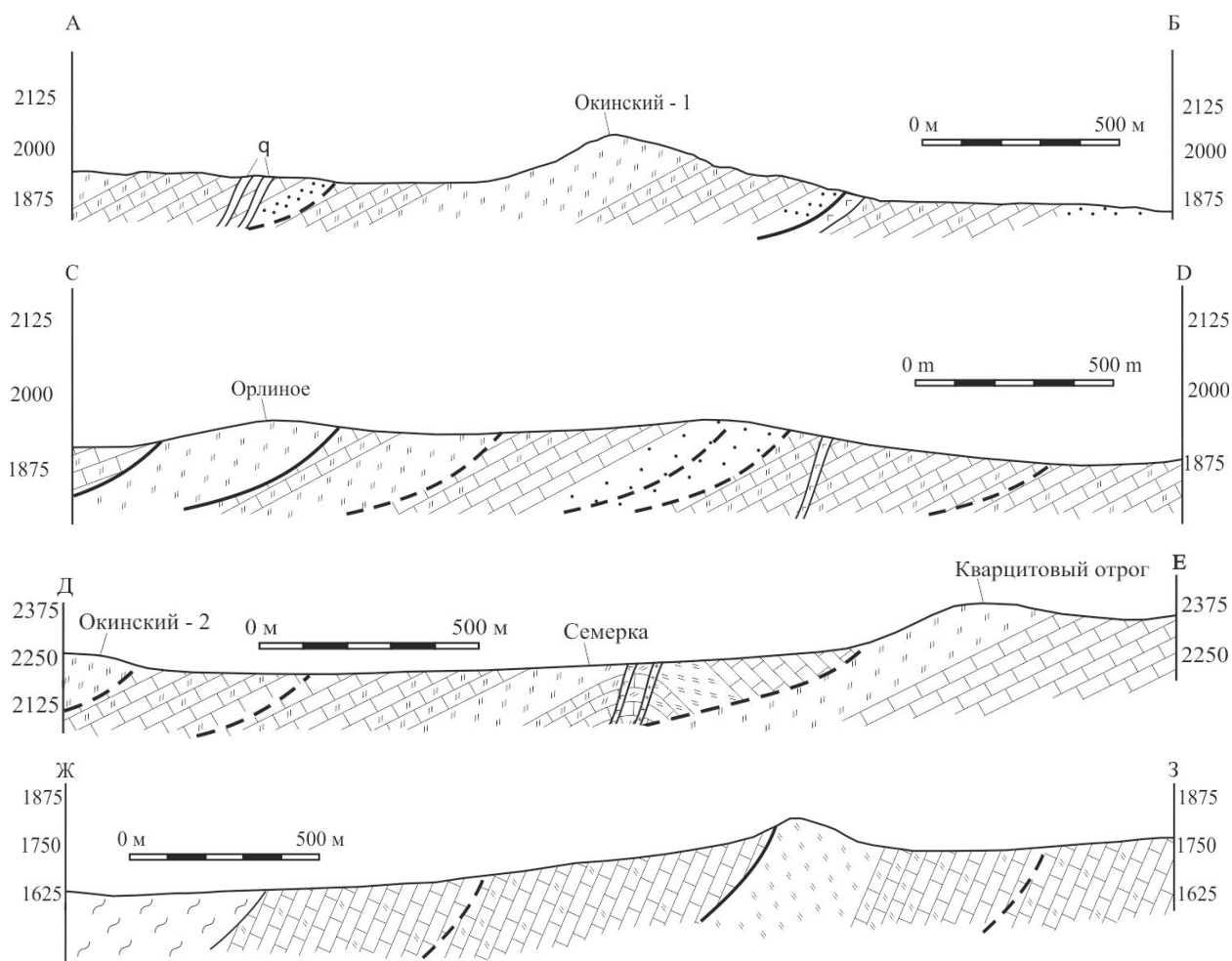


Рисунок 24 – Геологические разрезы по иркутской свите на Урдагарганском участке.
Подписи и линии разрезов показаны на рисунке 23

Кварциты представлены пятнисто-полосчатыми и массивными микро- и среднезернистыми разновидностями с широкой гаммой расцветок от темно-серых до белых. Изредка в виде маломощных (не более первых метров) линз или прослоев встречаются высококачественные разновидности кварцитов (суперкварциты и их аналоги), а также сливные и сахаровидные кварциты. Практически все разновидности кварцитов характеризуются слабой ожелезненностью, тонким прожилкованием карбонатного и кварцевого состава, наличием каверн, заполненных оксидами железа и тонким глинистым и охристым веществом. Размерность зерен в разных образцах отличается от неразличимых невооруженным глазом до крупных (первые мм) монокристаллов кварца. На некоторых участках породы, подвергшиеся деформационным процессам, слабо рассланцованы или разбиты системой трещин, отчасти заполненных охристым веществом.

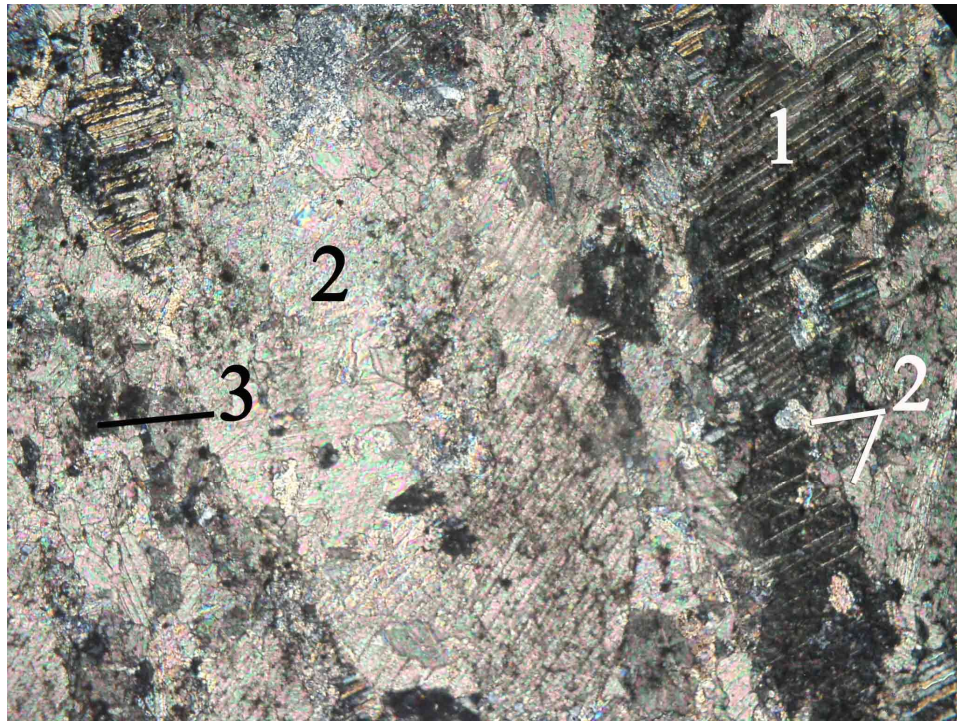


Рисунок 25 – Неравнозернистый углеродистый известняк иркутской свиты. 1 – крупные зёрна кальцита с полисинтетическими двойниками и с включениями частиц углеродистого вещества, 2 – мелкие зёрнышки карбоната с неровными краями и почти без частиц углеродистого вещества, 3 – частицы углеродистого вещества. Поле зрения по горизонтали 1,8 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах

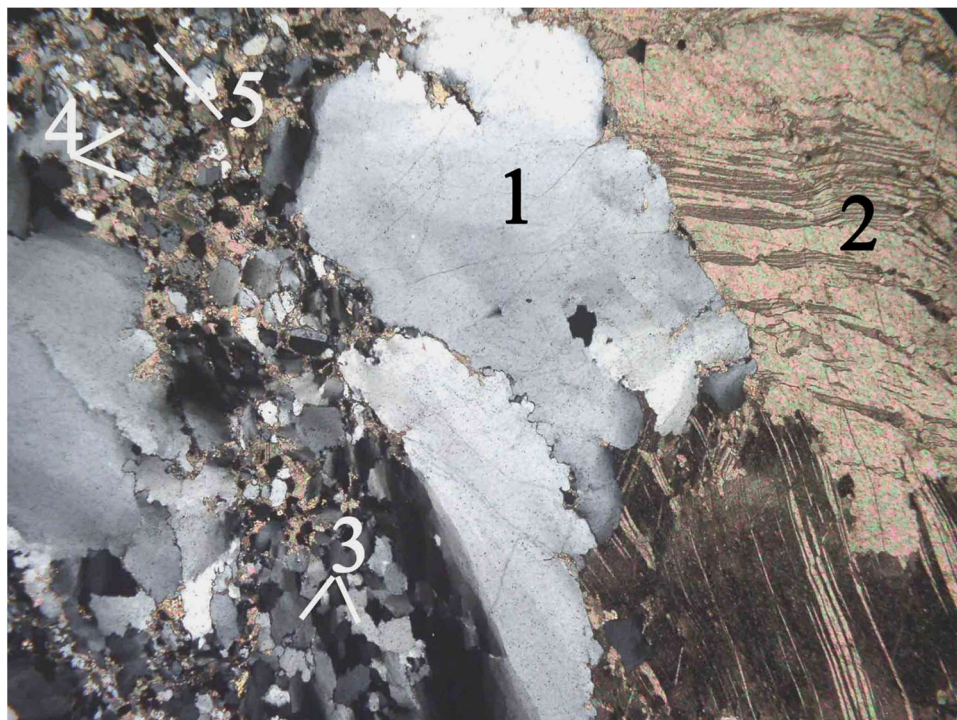


Рисунок 26 – Кремнисто-карбонатная порода иркутской свиты. 1 – крупные зерна кварца с волнистым, облачно-мозаичным угасанием, 2 – крупное зерно кальцита с изогнутыми двойниковыми швами, 3 – мелкозернистый кварц, 4 – мелкозернистый карбонат, образующий скопления с зёрнами кварца, 5 – прерывистые полосы углеродистого вещества. Поле зрения по горизонтали 4,5 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах

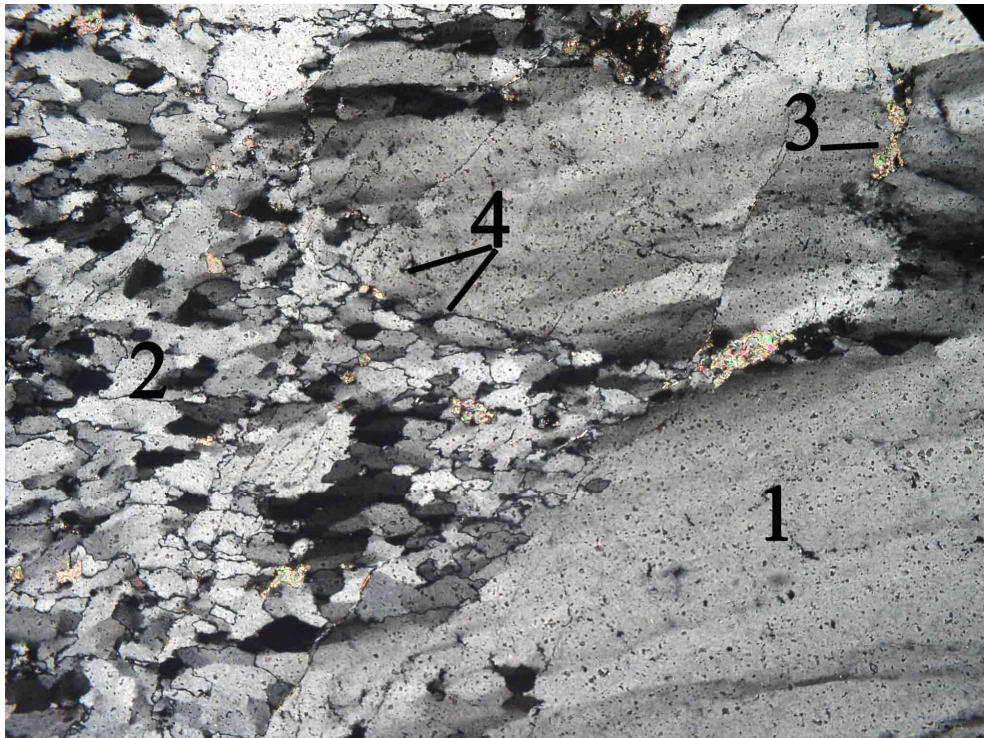


Рисунок 27 – Углеродистая карбонатно-кварцевая порода иркутской свиты. Скопление наиболее крупных зёрен кварца. 1 – зёрна кварца с размерами до 1,6x0,7 мм, 2 – тонкозернистый кварц, 3 – мелкие зёрнышки карбоната, 4 – частицы углеродистого вещества. Поле зрения по горизонтали 1,8 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах

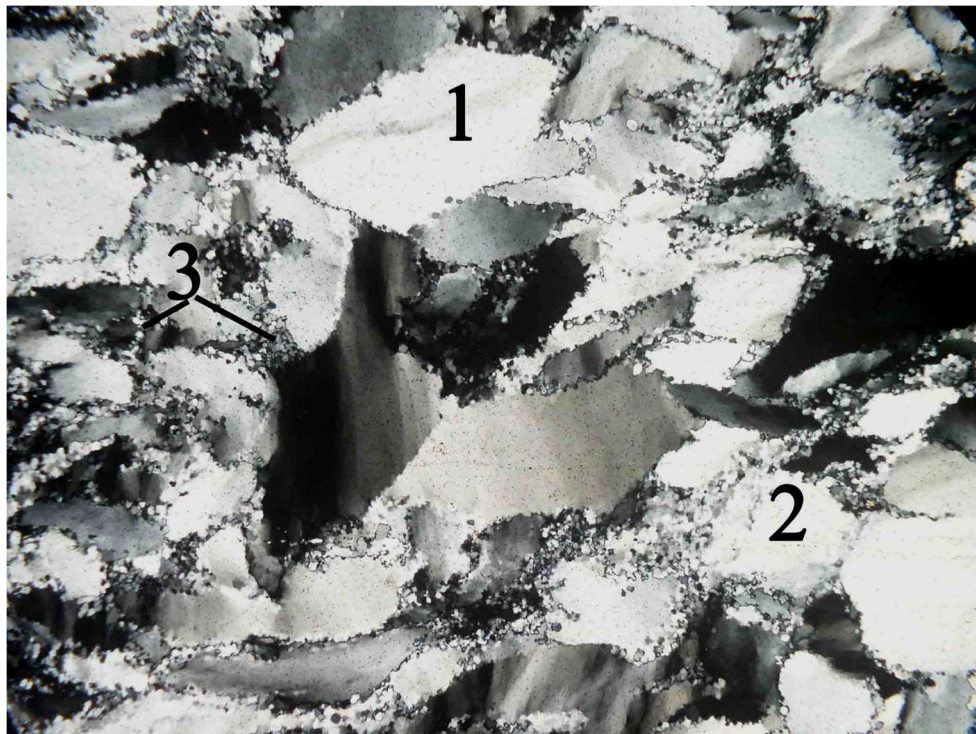


Рисунок 28 – Кварцит (аналог суперкварцита месторождения Бурал-Сардык). 1 – зёрна кварца крупных размеров удлинённой линзовидной формы с зубчатыми краями и волнистым угасанием, 2 – зёрна кварца средних размеров, 3 – микрозернистый кварц в зёрнышках изометричной формы в промежутках между крупными зёрнами. Поле зрения по горизонтали 4,5 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах

Структурно-геологические данные полученные в пределах изученной площади позволили выделить не менее 5 зон разрывных нарушений, различающихся по характеру преобразования, и выраженные в рассланцевании, милонитизации, отальковании и брекчировании пород. Нарушения, отмеченные в привершинных частях хребтов, протягиваются в северо-восточном и субширотном направлении, а нарушения закартированные у их оснований имеют ярко выраженный сдвиго-надвиговый характер и относительно пологие углы падения поверхности сместителя от 15 до 45° в северо-западном направлении (рисунок 24). Кроме того, в пластичных карбонатных породах отмечаются редкие асимметричные складки, позволяющие реконструировать вектор сжатия, направленный с северо-запада на юго-восток. Наиболее устойчивые к выветриванию и более компетентные в отношении пликативных деформаций существенно кремнистые пачки в виде пластин слагают асимметричные, с пологими северо-западными и более крутыми юго-восточными, повышенные формы рельефа. Падение пород иркутской свиты на юго-востоке Урдагарганского участка имеет преимущественно запад – северо-западное направление (в среднем 291 угол 42), в средней части изменяется до северо-западного (305-330 угол 30-35), а в северо-западной части – субмеридиональное (340-23 угол 40-50). В каждой тектонической пластине выделяется прослой углисто-кремнистых сланцев мощностью в первые метры.

Крупная складка пород иркутской свиты выделена на проявлении Семерка. Проявление находится на плоском, с незначительным уклоном около 5-8 градусов в северо-западном направлении, водоразделе верхнего течения реки Ока и ее правого притока реки Урда-Гарган. Полученные структурные данные указывают на то, что пласт кварцитов в юго-западной части участка Семерка изгибается в виде антиклинальной, пологой или открытой, деформированной складки с азимутами падения северо-западного крыла от 280 до 315 градусов с углами от 25 до 55 градусов, а юго-восточного – 130-140 градусов с углами от 35 до 47 градусов. Рассчитанный наклон шарнира складки имеет падение в юго-западном направлении под углом около 17 градусов. Максимальная видимая мощность кварцитов в плане достигает 300 метров. Раздвиг тела кварцитов объясняется тем, что на этом участке сохранилась в первозданном виде антиклинальная складка с кварцитами в апикальной ее части. В северо-восточной части участка юго-восточное крыло и апикальная часть складки денудированы и юго-восточное крыло перекрыто элювиальными отложениями сложенными обломками как карбонатно-кварцитово-кварцевой составляющей, так и обломками сланцев. Картируется только моноклинально залегающее крыло северо-западного падения с мощностью не более 150 метров.

В геохимическом отношении кварциты проявления Семерка Урдагарганского узла представляют собой довольно чистые разности (таблица 9).

Таблица 9 – Средние содержания элементов-примесей в кварцитах Урдагарганского узла (ppm)

Участок	Семерка				Сопка Белая			
	Белый и светло-серый кварцит (8)		Темно-серый и черный кварцит (3)		Кварцит белый (8)		Кварцит темно-серый (3)	
Эл-ты	Среднее		Среднее		Среднее		Среднее	
	мин	макс	мин	макс	мин	макс	мин	макс
Al	55		370		511		758	
	7	117	130	560	21	1529	73	2077
Ti	1,58		24		28		63	
	1,00	2,10	5,80	35	2,60	69,70	4,98	174
Fe	4,13		20,73		125		593	
	1,40	11,00	7,20	33	5,90	630	76,50	1559
Mn	0,38		0,14		7,10		65,01	
	0,10	1,00	0,08	0,2	0,15	41	2,20	175
Mg	4,03		167		826		3673	
	0,20	15,00	21	257	29	4957	9	10575
Ca	8,10		12,80		1114		9397	
	6,60	11,50	8,40	16	8,50	7208	18,70	27753
Na	8,95		13,87		54,15		291	
	4,80	11,70	9,30	17,5	8,80	205	11,70	845
K	20,44		194		233		799	
	1,40	60,00	41	343	4,90	739	26,70	2336
Li	0,23		0,59		1,77		0,69	
	0,10	0,89	0,16	1,1	0,65	2,71	0,20	1,00
B	1,34		7,07		0,59		0,93	
	0,70	2,20	2,40	16	0,15	1,76	0,60	1,20
P	нд		нд		5,19		20,04	
					0,20	50,90	3,35	51,00
Cu	0,15		0,11		0,36		0,61	
	0,07	0,21	0,09	0,13	0,22	0,59	0,56	0,65
Сумма	105		809		2907		15662	
	30,26	182	249	1223	87,15	15415	228	45551

Примечание: Анализы выполнены методом АЭСА в ИГХ СО РАН. Аналитик Васильева И.Е. Анализы Na, K и Li выполнены методом ПФ в ИГХ СО РАН. Аналитик Сокольников Ю.В.

На проявлении Семерка наиболее химически чистыми разновидностями также являются суперкварциты и сливные кварциты от белых до темно-серых. Минимальные содержания суммы лимитируемых элементов-примесей в отдельных пробах сливных кварцитов составляет около 30 ppm, при средних значениях в чуть более 100 ppm по 8 пробам. Средние содержания суммы петрогенных элементов в темно-серых сливных кварцитах

составляет около 800 ppm. На контакте с известняками в суперкварцитах наблюдается повышение содержания кальция, магния, железа и марганца. Темно-серые кварциты характеризуются значительным разбросом значений содержаний элементов-примесей, также связанного с содержанием карбонатной примеси.

Довольно сложная форма и взаимоотношения продуктивных на кварц тел с породами вмещающей карбонатной пачки и интрузивными телами различного состава не позволяют четко отследить закономерности распределения содержаний элементов с цветовым индексом породы. Некоторые темные разновидности кварцитов могут содержать намного меньше примесей, чем их осветленные разновидности. Наилучшей корреляцией связаны алюминий и калий из-за примеси серицита, минимальной корреляцией с другими элементами обладают Mn и Cu. При сравнении этого показателя с другими участками кварцитов это может говорить о типоморфной характеристике всей кремнистой пачки иркутской свиты. Тем не менее, по геохимическим признакам кварциты проявления Семерка четко подразделяются на два типа: темно-серые и черные кварциты и осветленные мелкозернистые кварциты, включая и аналоги «суперкварцитов» и сливных кварцитов месторождения Бурал-Сардык.

Были выполнены исследования изотопной системы кислорода для жильных разновидностей кварца (таблица 10). Смещения изотопных меток $d18O\text{‰}$ до 23,1-24,1 в исходных силицитах указывает на то, что источником вещества для них были карбонатно-кремнистые пачки иркутской свиты, возможно с незначительной примесью эндогенного материала. Изотопные метки кислорода в гранулированном кварце Холбинского золоторудного участка указывают на преобладание эндогенного вещества в кварце этих жил. Магматогенный кварц из пегматитовых жил и кислых интрузивов характеризуется гораздо более низкими изотопными метками тяжелого кислорода.

Практически на всей площади Урдагарганского участка карбонатно-кремнистые породы прорываются дайками риолитов, риодацитов, дацитов, грано-сиенитов, диоритов, габбро-диоритов, габбро с порфирами и псевдоморфозами по ним. Кроме того, отмечаются единичные маломощные пегматитовые жилы. Морфология интрузивных тел в плане варьирует от отдельных линз разной мощности до ветвящихся удлиненных даек. Протяженность тел в пределах изучаемой площади от первых десятков до 200 метров, мощность от первых метров до 30 м. Простираение тел преимущественно северо-восточное, субсогласное с простираением осадочно-метаморфогенных толщ вмещающей рамы, в редких случаях северо-западное.

Таблица 10 – Результаты определения изотопного состава кислорода в пробах кварца

Участок, проявление	$d^{18}O_{\text{‰}}$ V-SMOW	Порода	Примечания
Урдагарганский блок	24,1	Кварц жильный молочно-белый	Зальбанд жилы
Урдагарганский блок	23,1	Кварц жильный молочно-белый	Центр жилы
Урдагарганский блок	23,8	Кварц жильный молочно-белый	Зальбанд жилы
Урдагарганский блок	23,1	Кварц жильный молочно-белый	Зальбанд жилы
Урдагарганский блок	23,2	Кварц жильный молочно-белый	Центр жилы
Холбинский блок	13,8	Кварц жильный молочно-белый	Висячий борт жилы
Холбинский блок	13,8	Кварц жильный молочно-белый	Центр жилы
Холбинский блок	13,4	Кварц жильный молочно-белый	Лежащий борт жилы
Урунгэнурский, проявление Урунгэ-Нур	29,3	Кварцит микрозернистый серый	Слабометаморфизованный на максимальном удалении от интрузива
Приольхонье, Иликсин	10,0	Кварц пегматитовых жил	Среднее по 6 пробам
Забайкалье, Таримский массив	10,5	Кварц из белых гранитов	
Северная Каролина, Спрус-Пайн	11,7	Кварц из аляскитовых гранитов	

Примечание: Анализы выполнены в ГИН СО РАН (г.Улан-Удэ), аналитик Посохов В.Ф.

3.3 Кварциты Урдагарганского узла

Среди кварцитов Урдагарганского узла можно выделить два основных типа. Каждый из этих типов отличается от другого текстурно-структурными признаками, содержанием минералов-примесей, а также характером распределения и составом флюидных включений.

Первый тип кварцитов характеризуется массивной микротекстурой, на микроуровне в разной степени проявлена линейная ориентировка. Микроструктура породы гетерогранобластовая, от мелко- до грубобластовой размерности, на отдельных участках порфиробластовая (рисунок 29).

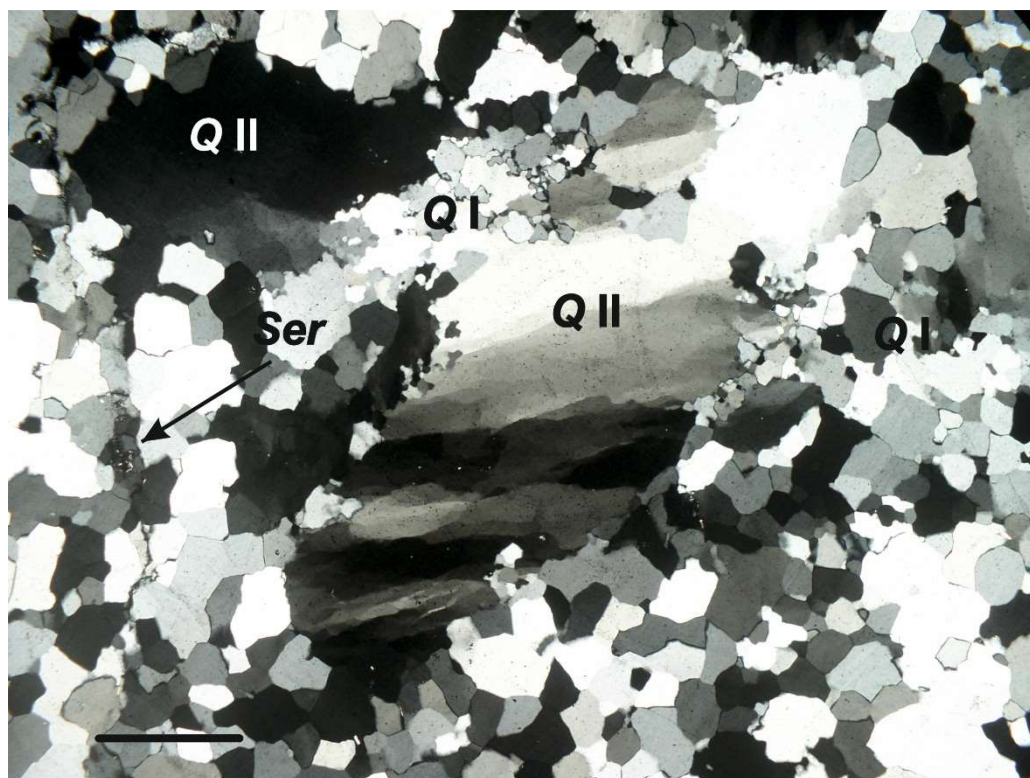


Рисунок 29 – Кварцит массивной микротекстуры (кварцит первого типа) порфиробластовой микроструктуры. Реликты крупного агрегата кварца I генерации (Q I) на фоне новообразованных крупно- и гиганобластовых агрегатов кварца II генерации (Q II). В породе по трещинам иголки и чешуйки серицита (Ser). Масштабная линейка составляет 1 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах

По взаимоотношениям агрегатов в данном типе кварцита можно сказать, что образование его было полистадийным, здесь встречаются кварцевые агрегаты нескольких генерации.

Особенность данного типа кварцитов является то, что они содержат одновременно углекислотно-водные и водно-солевые флюидные включения (ФВ). Чаще всего отмечают двух- и трехфазные флюидные включения, реже однофазные преимущественно газовые флюидные включения. Размеры флюидных включений поперечнике до 43 мкм. Однофазные ФВ чаще всего не превышают в поперечнике 15 мкм.

Результаты микрокриотермометрических исследований флюидных включений в кварцитах первого типа представлены в таблице 11.

Характер гомогенизации ФВ при нагреве указывает на то, что захват ФВ происходил из кипящего раствора, из этого следует, что измеренные температуры гомогенизации являются истинными температурами минералообразования, а давления, рассчитанные по ним, соответствуют давлению флюидов в период консервации ФВ.

По совокупным данным микрокриотермометрического анализа и LA-ICP-MS установлено, что основным щелочным элементом в составе солевой системы водно-солевых

включений является натрий, а соленость была рассчитанная для системы NaCl-H₂O на основании значений температур плавления и температур гомогенизации для ФВ с одинаковым соотношением фаз [38,39] составила 6,6-13 мас. % экв. NaCl.

Для уточнения минерального состава отдельные представительные образцы обоих типов кварцитов (6 шлифов по три каждого типа) были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMH.

Таблица 11 – Результаты микрокриотермометрических исследований флюидных включений в кварцитах первого типа

Состав	углекислотно-водные		водно-солевые
Размер включений, мкм	до 30		до 43
Микрокриотермометрические параметры			
Температура гомогенизации, °С	в жидкость 245-300	в газ 187-280	-
Температура плавления льда, °С	-		-9.2...-4.2
Температура плавления CO ₂ , °С	-56.9... -56.2	-56.6...-56.0	-
Температура гомогенизации CO ₂ , °С	20.5-24.1	6.2-9.1	-
Температура гомогенизации в жидкость, °С			124-180 и 350-390
Данные рассчитанные по FLINCOR (Brown, 1989; Vodnar, 1993)			
Плотность флюида, г/см ³	0.95	0.90	
Давление, кбар	3.0-3.3	2.5-2.7	-
Концентрация солей, мас. % экв. NaCl	-		6.6-13

* при комнатной температуре.

Количественный анализ минеральных фаз на сканирующем электронном микроскопе показал присутствие в кварцитах следующих минералов-примесей (рисунки 32, 33): серицита, сидерита, рутила, калиевого полевого шпата и цирконов.

Серицит является характерной постоянной примесью для кварцитов данного региона и хорошо просматривается в шлифах с помощью поляризационного микроскопа. В данном типе кварцита серицита содержится до 1% объема породы. По данным сканирующей электронной микроскопии (рисунок 32 серициты из кварцитов первого типа характеризуются более высоким содержанием FeO до 1,78 % по сравнению с серицитами из кварцитов второго типа и меньшим содержанием BaO от 0,29 до 0,58 %. По содержанию FeO серициты из кварцитов первого типа делятся на две группы: от 1,02 до 1,78 % и от 0,37 до 0,78 %. Концентрации V₂O₅ в сериците варьируют от 0,09 до 0,28%.

Рутил в кварцитах находится внутри чешуек серицита (рисунок 32b) и определен в одном образце.

Сидерит встречается одним из трёх исследованных образцов и распределен не равномерно (рисунок 33а), приурочен к трещинам, иногда в ассоциации с реликтами цирконов. В этом же образце найдены рутилы.

Обнаружено единичное разрушенное зерно в трещине по составу соответствующее калиевому полевоому шпату.

Цирконы найдены в одном образце кварцитов первого типа, присутствуют в виде отдельных зерен без ассоциации с серицитом, развивается по трещинам (рисунок 33b), иногда в виде смеси с сидеритом.

Второй тип кварцитов характеризуется слоистой, слоисто-пятнистой и пятнистой микротекстурами. Слоистость в кварците выражается в переслаивании полос и линз агрегатов кварца различной размерности (рисунок 34). Полосы не выдержанны по длине и ширине, неравномерные. Границы между слоями не всегда четкие. Иногда агрегаты одной размерности постепенно сменяются агрегатами другой. Также наблюдаются тонкие прослойки углеродистого вещества (рисунок 35). Микроструктура породы гетерогранобластовая, от микро- до грубобластовой размерности, на отдельных участках порфиробластовая и гомеобластовая. Взаимоотношениям агрегатов в этом типе кварцитов указывают на его полистадийное образование.

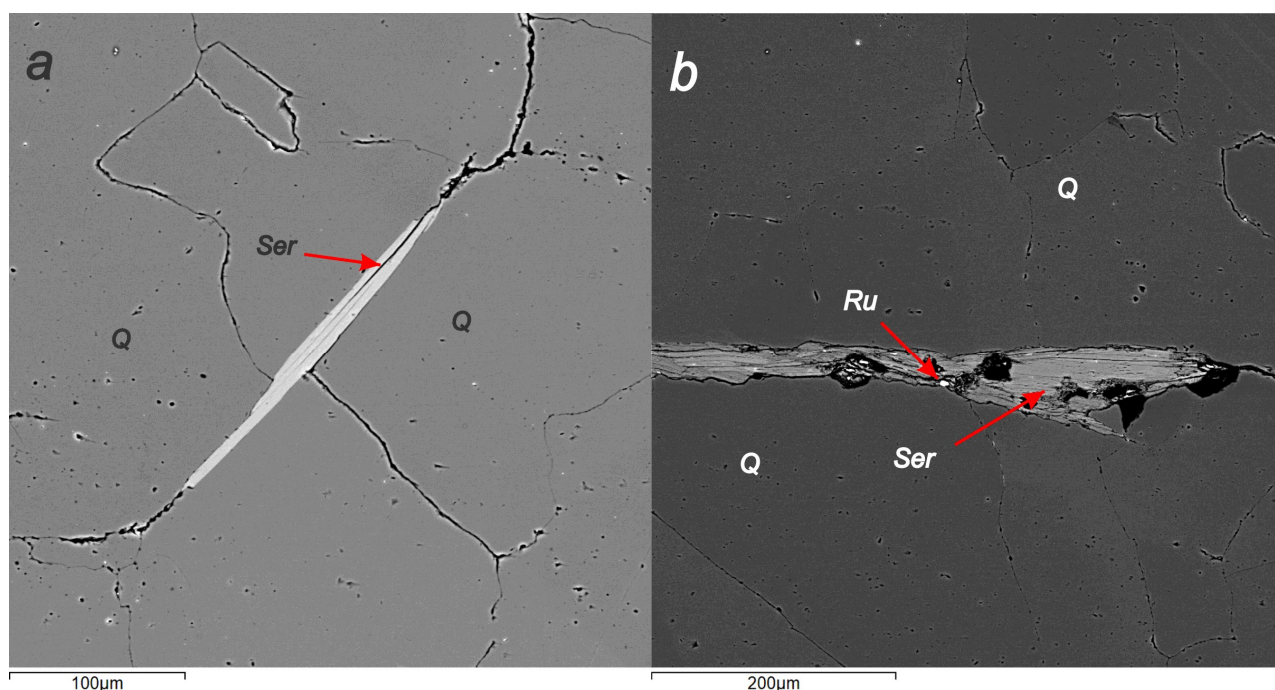


Рисунок 30 – В зёрнах кварца (Q) по трещинам развивается серицит (Ser) и рутил (Ru). Кварцит первого типа. Фото сделано в обратно-рассеянных электронах. На фото: а - образец Тех 2/5, b - образец Тех 1/1-1

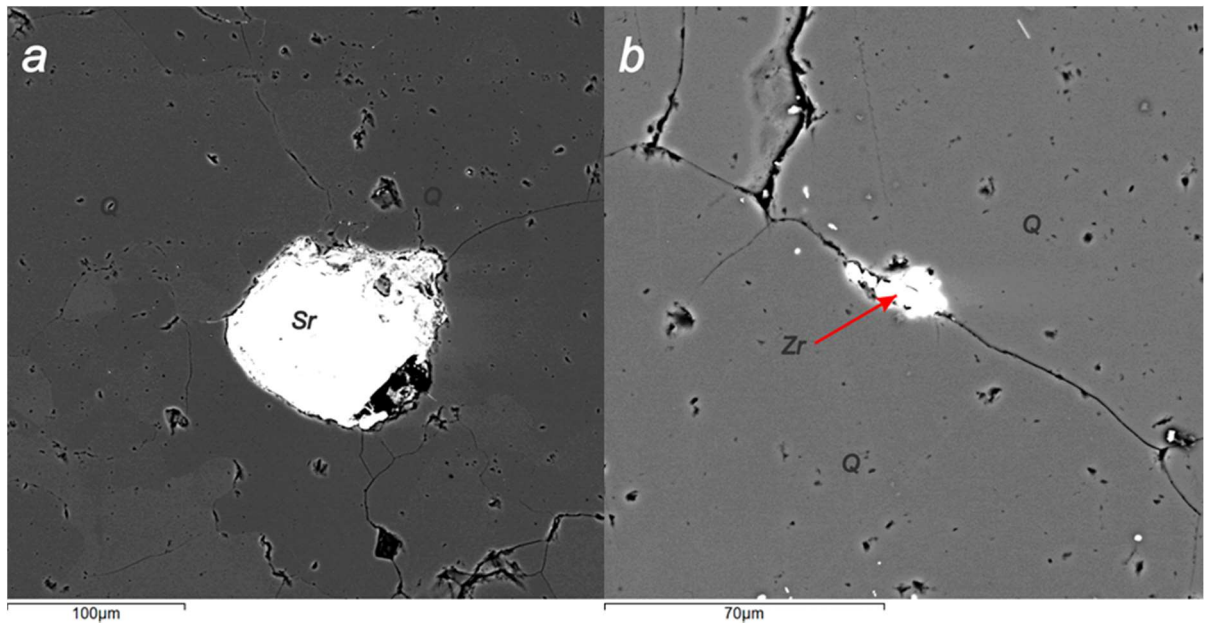


Рисунок 31 – Зерно сидерита (Sr) в кварце (Q)(a), в трещине находится зерно циркона (Zr) (b). Кварцит первого типа.

Фото сделано в обратно-рассеянных электронах. На фото: а - образец Тех 1/1-1Тех 2/5, б - образец Тех 2/3

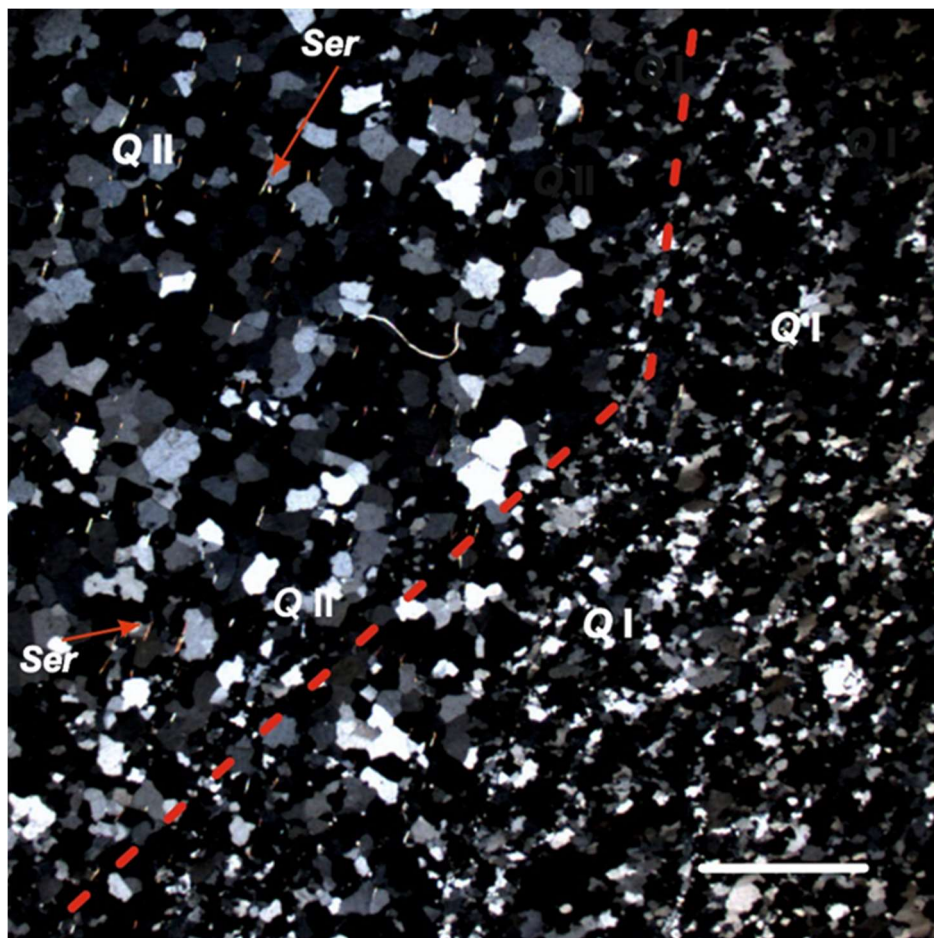


Рисунок 32 – Кварцит второго типа слоисто-пятнистой микротекстуры. Красная пунктирная линия условная граница между двумя слоями. Агрегаты кварца II генерации - Q II, агрегаты кварца I генерации - Q I; иголки серицита (Ser).

Масштабная линейка составляет 2 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах

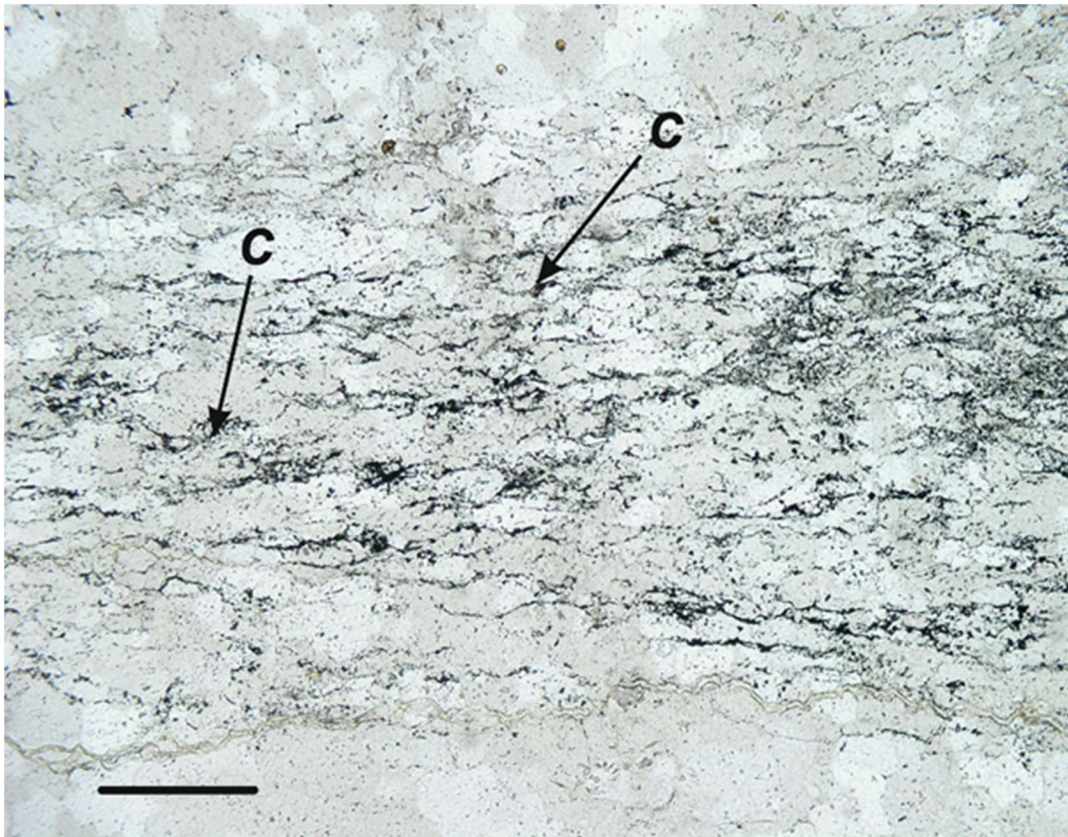


Рисунок 33 – Кварцит второго типа сланцевато-слоистой микроструктуры с прожилками углеродистого вещества (С)

Масштабная линейка составляет 2 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах.

Характер распределения ФВ водно-солевого состава в кварцитах второго типа обусловлен его микротекстурными особенностями. В слоях, сложенных микро- и мелкобластовыми агрегатами флюидные включения вообще не обнаружены; в слоях, представленных среднебластовыми агрегатами, отмечаются флюидные включения менее 2 мкм. Основная масса ФВ размером в поперечнике до 13 мкм сосредоточена в пределах агрегатов крупно- и гигантбластовой размерности. По солёности рассчитанной на основе измеренных микрокриотермометрических параметров выделяется ФВ двух типов: 7-14 и 17-18 мас. % экв. NaCl.

Так же, как и в кварцитах первого типа в кварцитах второго типа постоянной примесью является серицит. Серицита в этом типе кварцитов до 5% объема породы, он приурочен преимущественно к слоям, сложенным средне- и крупнобластовыми агрегатами.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рисунок 35а) серициты из кварцитов второго типа характеризуются более высоким содержанием BaO от 1,54 до 2,38 % по сравнению с серицитами из кварцитов первого типа и меньшим содержанием FeO от 0,33 до 0,86 %. Концентрации V₂O₃ в сериците варьируют от 0,09 до 0,54%.

Кроме того, с помощью электронного сканирующего микроскопа определено, что в кварцитах второго типа присутствуют единичные зерна апатита (рисунок 36b).

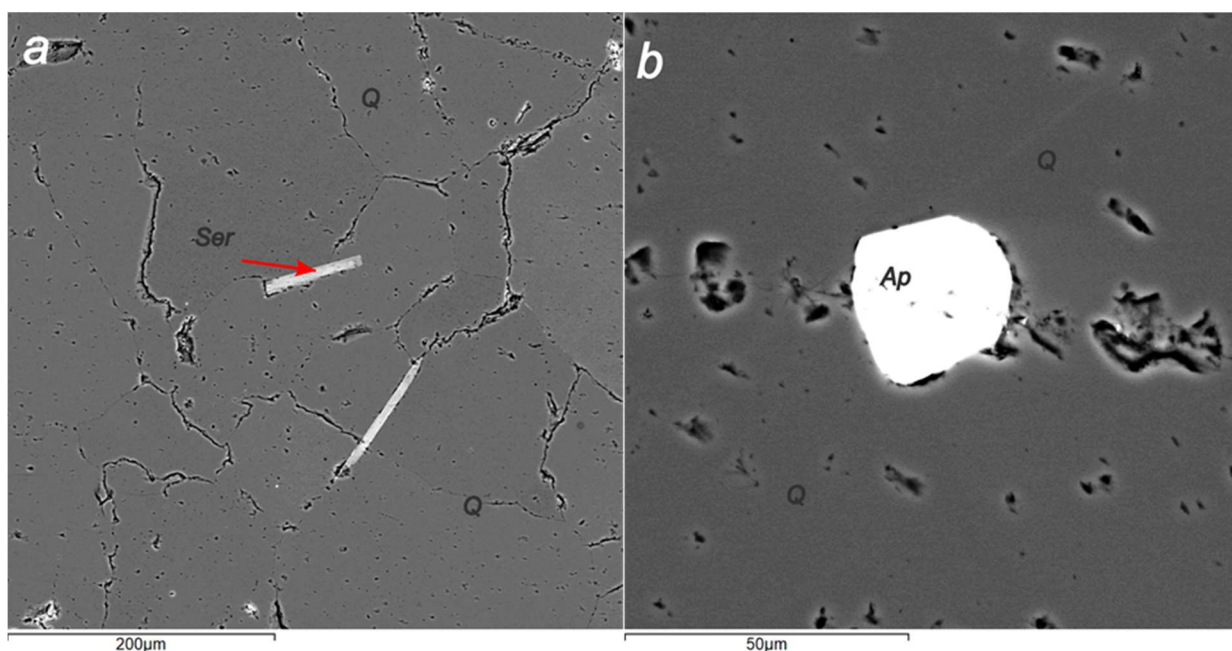


Рисунок 34 – а - образец Тех 3/9, b - образец Тех 3/11-1.
 В зёрнах кварца (Q) вкрапления серицита (Ser) (a) и апатита (Ap)
 (b). Кварцит второго типа
 Фото сделано в обратно-рассеянных электронах

3.4 Геолого-геохимические исследования кварца Кулиндинского поля Агинского террейна Монголо-Охотского складчатого пояса

Вследствие сложной эпидемической обстановки работы по Восточному Забайкалью проведены в сокращенном виде. Проведенные полевые работы позволили собрать первичный, минимально необходимый материал для исследований. Изготовлены петрографические шлифы и начаты работы по минералого-петрографическим исследованиям. Пробы кварца подготовлены к аналитическим исследованиям, которые будут проведены в 2022 году.

3.4.1 Минералого-петрографическая характеристика кварца Кулиндинского поля

Разрез представлен жильным кварцем от средне- до гигантской размерности агрегатов. Микроструктура гетерогранобластовая, порода местами трещиноватая. Трещины либо пустые, либо заполнены кварцевым материалом микро- и мелкой размерности. Редко отмечаются участки с порфиробластовой микроструктурой.

Погасание в зёрнах кварца преимущественно равномерное, прямое реже встречаются зёрна с блочным, облачным и волнисто-блочным погасанием. Характер границ в зёрнах кварца, как правило, раковистый и ровный, местами зазубренный

В некоторых образцах встречаются единичные включения таблитчатых зёрен плагиоклаза.

В качестве минералов-примесей присутствует мусковит разнообразной размерности: местами крупные и гигантские чешуйки, местами – тонкие чешуйки и иголочки, иногда в пределах одного агрегата.

Во всех образцах отмечаются незакономерно распределенные по площади шлифов изотропные черные каплевидные включения.

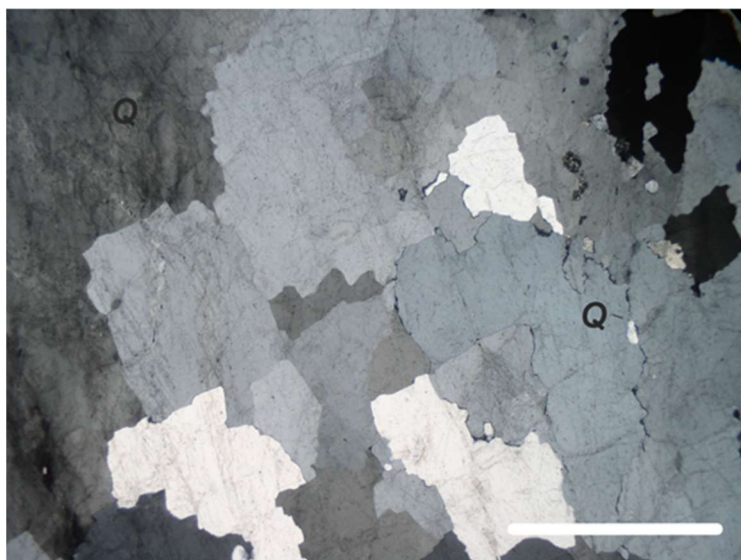


Рисунок 35 – Жильный кварц (Q) Кулиндинского поля.
Чистые агрегаты кварца с раковистыми и ровными границами.
Масштабная линейка составляет 1 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах

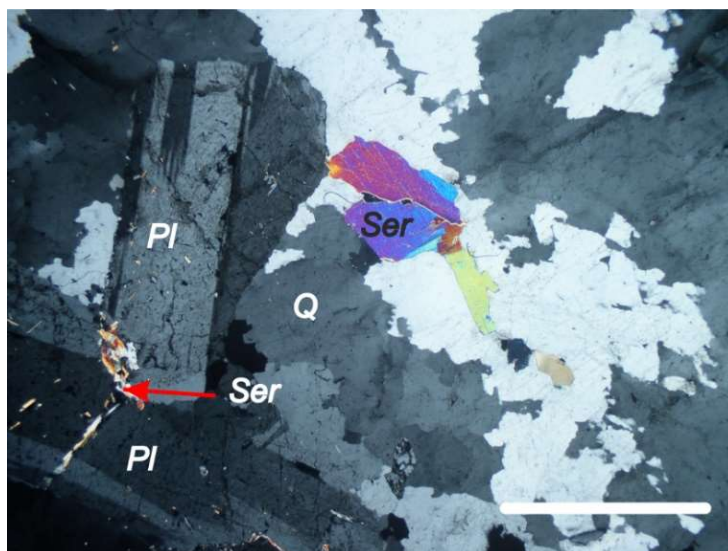


Рисунок 36 – Жильный кварц (Q) Кулиндинского поля.
Мусковит (Ser) в плагиоклазе (Pl) и кварце.
Масштабная линейка составляет 1 мм. Фото сделано при скрещенных поляризаторах

4 ОПТИЧЕСКОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО И МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Предполагаемый результат по заданию 2021 года. В широких интервалах температур будут изучены процессы кристобалитизации кварцевых концентраторов и кварцевого стекла.

4.1 Кварцевые концентраторы

Для получения кварцевых концентраторов использовалось электроимпульсное дробление куска. Исследования проводились на экспериментальной электроимпульсной дробилке «Заряд-1», разработанной в ИСЭ СО РАН г.Томск. Технические характеристики установки: емкость накопителя 8 нФ; материал электродов - нержавеющая сталь, технически чистое железо; зарядное напряжение 220-280 кВ., количество импульсов 500-1300. Для дробления использовался термодробленный и нетермодробленный сливной кварцит Ока-Урикского блока. В результате дробления получена и проанализирована крупка фракцией 100-300 мкм. Результаты дробления и химического обогащения крупки соляной кислотой а также смесью кислот HCl (20%): HF (20%) в соотношении 3:1 в течении 2-х часов при 70°C представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Массовая доля примесей после электроимпульсного дробления и химического обогащения, 10-4 % (ppm)

Проба	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	B	P	Σ
852	9,3	14,7	0,99	2,3	1,07	0,09	0,13	5,0	3	0,30	0,17	0,2	36,96
883	0,72	13,0	0,88	2,7	1,12	0,028	0,010	3,4	1,7	0,30	0,17	0,11	24,15
887	0,46	7,5	0,64	1,8	0,47	0,035	0,004	2,5	<0,2	0,28	0,15	0,05	13,91
854	2,7	12,9	0,69	2,0	0,90	0,03	0,01	5,3	2	0,29	0,18	0,2	27,15
884	0,59	10,2	0,90	2,0	0,78	0,030	0,007	3,4	3,1	0,30	0,15	0,18	21,61
888	0,23	7,5	0,62	1,4	0,33	0,026	0,002	3,0	0,8	0,28	0,14	0,10	14,44
855	2,3	14,1	0,78	2,8	1,25	0,03	0,02	5,8	3	0,21	0,20	0,1	30,6
885	0,49	11,1	0,60	2,8	1,13	0,021	0,009	3,5	0,7	0,19	0,17	0,05	20,77
889	0,13	7,1	0,56	1,4	0,52	0,019	0,004	3,0	0,8	0,19	0,15	0,03	14,01
856	3,4	9,0	0,54	2,0	0,58	0,06	0,01	4,0	1	0,13	0,19	0,1	21,34
886	0,31	6,7	0,55	1,7	0,47	0,012	0,005	2,4	1,5	0,11	0,16	0,07	13,94
890	0,21	5,6	0,47	1,1	0,27	0,012	0,002	2,1	0,9	0,12	0,15	0,04	10,83

Примечание: 852- сливной без термодробления, 1300 импульсов, 220 кВ., электрод нержавеющая сталь; 883- 852 после травления в 10% HCl; 887- 883 после химического обогащения; 854- сливной термодрабленный, 1300 импульсов, 220 кВ., электрод технически чистое железо; 884- 854 после травления в 10% HCl; 888- 884 после химического обогащения; 855- сливной без термодробления, 1300 импульсов, 220 кВ., электрод технически чистое железо; 885- 855 после травления в 10% HCl; 889- 885 после химического обогащения; 856- сливной без термодробления, 500 импульсов, 280 кВ., электрод технически чистое железо; 886- 856 после травления в 10% HCl; 890- 886 после химического обогащения.

Электроимпульсное дробление эффективно измельчает, как термо - дробленные, так и нетермо-дробленные образцы, в качестве материала электрода предпочтительнее использовать чистое железо, так натриры железа легко растворяются соляной кислотой. Дальнейшее химическое обогащение позволяет получать кварцевые концентраты с суммарным содержанием примесей от 10 до 14 ppm, что соответствует кварцевым концентратам глубокого обогащения.

На рисунке 37 построена зависимость чистоты кварцевых концентратов от температуры и времени химического обогащения смесью кислот HCl (20%): HF (5%) = 1:1 Ж: Т=1,6:1 (концентрация HCl составит 10%, HF = 2,5%). Обогащение выполняли в полипропиленовых стаканах периодическом режиме перемешивания. Периодичность перемешивания составляла каждые 5 минут. Из данных рисунка 37 видно, что существенное снижение примесей наблюдается в первые 15 минут химического обогащения, наиболее эффективно обогащается крупка при 70 °С реакционной смеси кислот, увеличение продолжительности обработки позволило снизить содержание примесей до 15 ppm. При комнатной температуре вероятно необходимо более интенсивное перемешивание.

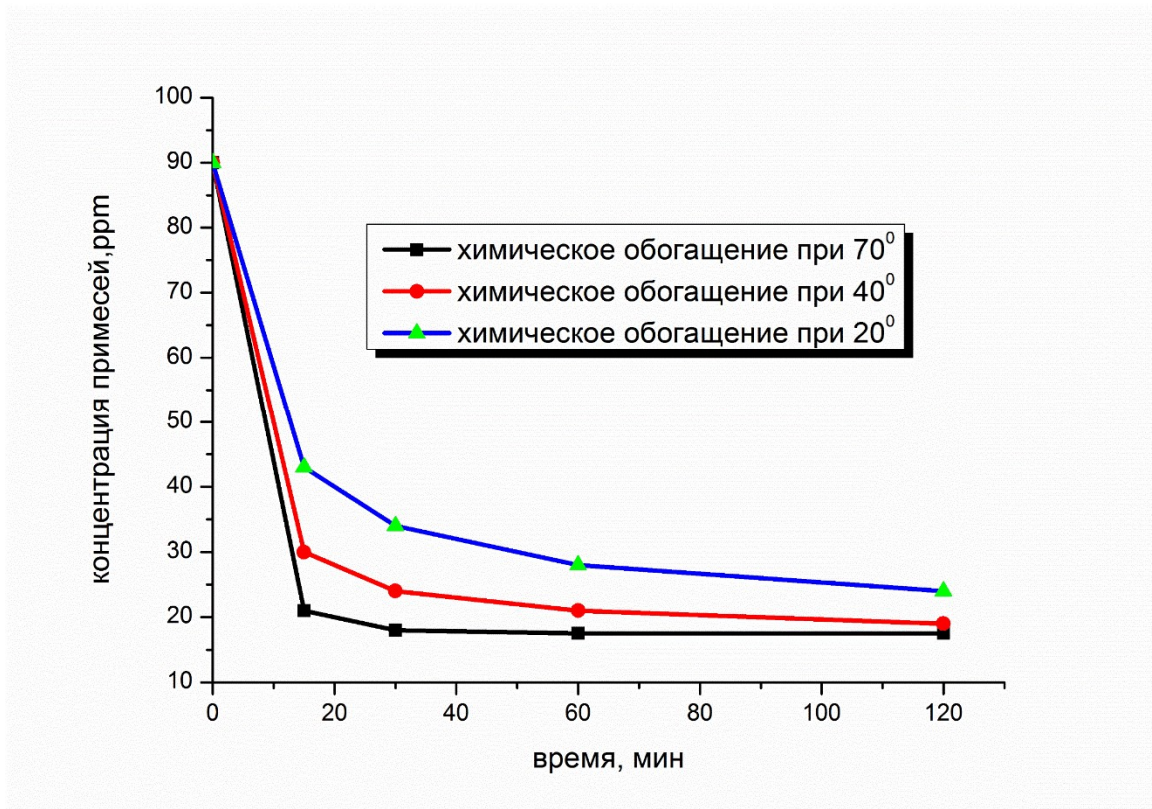


Рисунок 37 – Зависимость эффективности химического обогащения кварца от времени и температуры реакционной смеси

В таблице 13 представлены результаты химического обогащения кварцевой крупки в пульсационной колонне. Принцип действия заключается в том, что реакционные смеси подаются циркуляционным насосом через толщу кварцевой крупки снизу, в результате чего крупка эффективно перемешивается (создается «кипящий слой»). Из данных таблиц 13 и рисунка 7 видно, что постоянный агитационный режим обеспечивает высокую степень обогащения при комнатной температуре.

Таблица 13 – Массовая доля примесей при обогащении крупки в колонне, (ppm)

Проба	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	B	P	∑10
899	1,50	7,50	0,73	1,1	0,59	0,036	0,006	3,6	4,1	0,13	0,13	0,12	19,5
900	1,17	6,36	0,95	0,7	0,54	0,032	0,006	3,1	1,1	0,12	0,13	0,10	14,2
901	0,98	5,74	0,74	0,9	0,50	0,034	0,004	3,7	5,0	0,12	0,12	0,12	17,9
902	0,90	5,60	0,77	0,9	0,48	0,032	0,004	2,9	3,3	0,12	0,13	0,18	15,3
903	0,88	5,33	0,75	0,7	0,47	0,032	0,006	2,9	0,3	0,12	0,13	0,14	11,8

Примечание: 899- 30 минут химического обогащения; 900- 60 минут химического обогащения; 901- 120 минут химического обогащения; 902- 180 минут химического обогащения; 903- 180 минут химического обогащения, нейтрализация в колонне, проба отобрана с нутч фильтра; 903 после сушки.

Проведены первые эксперименты по применению на финишной стадии обработки концентратов высокочастотной плазмой. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Массовая доля примесей в кварцевых концентратах из суперкварцита (ppm)

Элемент	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	∑10
Суперкварцит	0,9	4,5	0,8	0,7	0,2	0,1	0,01	2,5	0,5	0,1	10,3
783 №2Е	0,5	4	0,8	0,5	0,2	0	0,01	0,18	0,5	0,02	6,7

Примечание. 783 №2Е -после плазменной обработки

Как видно из таблицы, плазменная обработка на финишной стадии позволяет существенно снизить содержание натрия в кварцевых концентратах.

4.2 Полиморфные превращения в диоксиде кремния

Полиморфные превращения в диоксиде кремния играют особую роль при разработке процессов обогащения кварцевых концентратов. Особое значение имеет фазовый состав кварцевых концентратов для получения объемно однородного оптического стекла. На рисунке 38 приведена диаграмма плавкости кварца. В зависимости от режимов нагрева переход кварца в жидкость может происходить через фазу β – кварца при очень быстром нагреве или через фазу кристобалита при очень медленном нагреве. В двух этих случаях образуется расплав разной плотности. В реальных процессах получения кварцевого стекла при существующих скоростях нагрева от 300 до 500 град/час мы будем иметь перед плавлением как фазу β – кварца, так и кристобалита. А это приводит к получению расплава

переменной плотности, а значит и неоднородности структуры расплава. И если расплав наследует структуру ближнего порядка исходного диоксида кремния, то и стекло также будет иметь неоднородность структуры ближнего порядка.

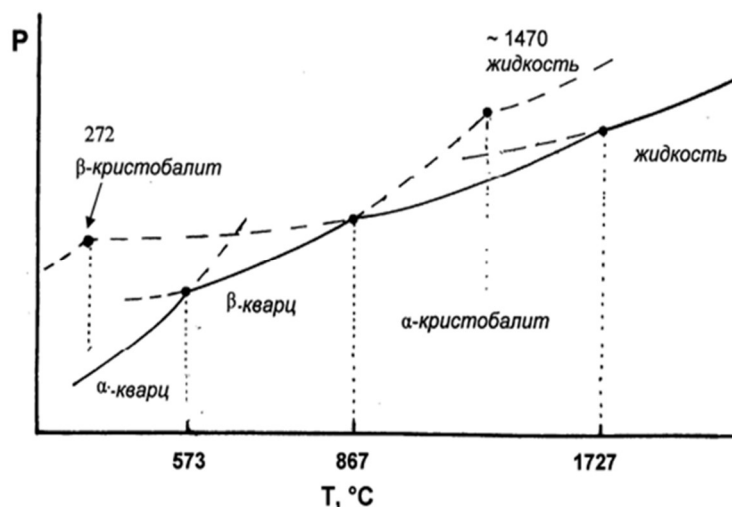


Рисунок 38 – Диаграмма плавкости кварца [38]

В таблице 15 приведены основные характеристики основных, интересующих нас полиморфных модификаций диоксида кремния. Как видно из таблицы плотность кварца и кристобалита отличается в первом знаке, а показатели преломления во втором.

Таблица 15 – Характеристики различных полиморфных модификаций диоксида кремния

Фазы	Плотность, г/см ³	Сингония	Область стабильности	Показатель преломления
Кварц (α)	2,65	Тригональная	< 573	1,544
Кварц (β)	2,51	Гексагональная	570-1470	
Кристобалит (β)	2,21	Кубическая	> 1470	
Кристобалит (α)	2,27	Тригональная	< 268	1,487
Стекло	2,2	Рентгеноаморфный		1,46

На основании представленных данных следует заключить, что для получения оптически однородного кварцевого стекла, а требования к такому стеклу очень жесткие ($\Delta n \leq 10^{-6}$), то становится очевидным, что для получения оптически однородного кварцевого стекла возможно только из полиморфной модификации кристобалита.

Исследование полиморфного перехода кварц кристобалит выполнялось на природном минеральном сырье разного генезиса: Бразильский горный хрусталь, гранулированный жильный кварц Анахчи Чипикетской группы жил, кварциты Восточного Саяна Ока-Урикского блока (суперкварциты и сливные кварциты). Кристобалитизацию исследовали на кварцевые крупки фракционного состава 193-300 мкм, химически обогащенную и без химического обогащения. Химическое обогащение выполнялось в растворе кислот HCl (20%): HF (10%) = 3:1 Ж: Т=2:1 при 70 °С в течении двух часов. Кварцевая крупка прока-

ливалась при температуре 1500 °С на воздухе в течении 6 часов. Результаты кристобалитизации представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Фазовый состав диоксида кремния после прокалки кварца, %

Тип кварца	Кварц	Кристобалит
Чипикет	~68	~32
Чипикет Х.О.	не менее 99	не более 1
Бразильский	~86	~14
Бразильский Х.О.	не менее 99	не более 1
Суперкварцит	~12	~88
Суперкварцит Х.О.	~84	~16
Сливной	~33	~67
Сливной Х.О.	~91	~9

Из таблицы видно, что кварцевая крупка без Х.О. эффективнее переходит в фазу кристобалита. В кварцитах Восточного Саяна образуется большее количество фазы кристобалита. Полиморфный переход кварц кристобалит зависит не только от чистоты кварцевого материала, но и от условий образования минерального сырья.

4.3 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.

Испытания на устойчивость к кристаллизации обычно проводят в соответствии с ГОСТ 22290-76 «Стекло кварцевое прозрачное. Методы испытаний на устойчивость к кристаллизации». Ранее [Непомнящих] мы проводили испытания согласно следующей схеме: кварцевые пластинки нагревались в муфельной печи на воздухе на кварцевой подложке до температуры 1000–1250°С со скоростью 180°С/час. При температурах от 1000 до 1250°С через каждые 50°С делалась выдержка 2 часа, после чего пластинки охлаждались со скоростью 300°С/час. В качестве методов контроля кристаллизации использовались визуальное наблюдение, фоторегистрация внешнего вида пластинок до и после испытаний и рентгенофазовый анализ. По результатам визуального наблюдения показано, что на поверхности стекол, изготовленных на основе кварцевых концентратов из суперкварцита и кристобалитизированного мелкозернистого кварцита при выдержке 2 часа при температуре 1200°С не наблюдается кристаллизации – поверхность пластинки остается прозрачной без видимого помутнения. Тем не менее, рентгенофазовый анализ показывает, что образование кристобалита начинается при температуре 1150°С и усиливается при 1200°С в стеклах, полученных из кварцевых концентратов суперкварцита и кристобалитизированного

мелкозернистого кварцита. Таким образом метод определения устойчивости к кристаллизации по ГОСТ 22290-76 является качественным.

Для получения количественных характеристик процесса кристаллизации кварцевого стекла мы предложили другую методику. Кварцевые стекла, измельчались в кварцевой ступке, с выделением фракций -100 мкм, +100-300 мкм, +300 мкм, после чего навески массой 2 гр., помещались в муфель и отжигались на воздухе при температуре от 1250°C до 1450°C. Нагрев проводился в кварцевых чашках, алундовых и платинородиевых тиглях. Выдержка при заданной температуре составляла 2 часа, после чего проводилось охлаждение со скоростью 300°C/ч. Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE.

Кривые дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) снимались на приборе синхронного-термического анализа STA 449 F1 Jupiter. Навеску измельченного образца помещали в специальный платиновый тигель. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200°C до постоянной массы. Нагрев и охлаждение проводили со скоростью 10°C/мин в диапазоне температур 30–1450°C в атмосфере аргона и в вакууме.

Мы приводим результаты исследования кварцевых стекол, полученных из суперкварцитов Ока-Урикского блока Восточно-Саянской кварценосной провинции и жилы 175 Кыштымского месторождения. Для плавки стекла использовались кварцевые концентраты ИГХ СО РАН из суперкварцитов Восточного Саяна и кварцевые стержни, изготовленные в ООО «НПФ Кварцевое стекло» из кварцевых концентратов марки RQ-2K ОАО «Кыштымский ГОК». Кроме того, для проведения экспериментов в идентичных условиях нами наплавлены стекла из кварцевых концентратов марки RQ-2K ОАО «Кыштымский ГОК». По химическому составу кварцевые концентраты и стекла, полученные из них практически не отличаются. В таблице 17 приведены результаты исследования примесного состава наплавленных стёкол методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Таблица 17 – Массовые доли примесей в кварцевых стеклах, ppm

Проба	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ
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
Стекла получены методом вакуумно-компрессионной плавки (4 атм.) в графитовых тигля											

Результаты исследования кристаллизации стекол представлены на рисунке 40.

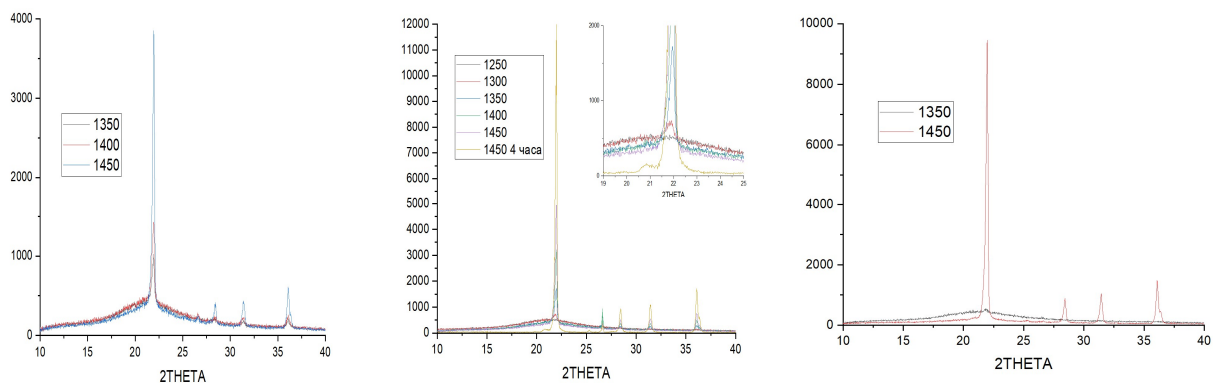


Рисунок 39 – Рентгенограммы стекла: а - из концентратов Кыштымского ГОКа; б из кварцевых стержней; в - из концентратов суперкварцита

На рисунке 41 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии стекол.

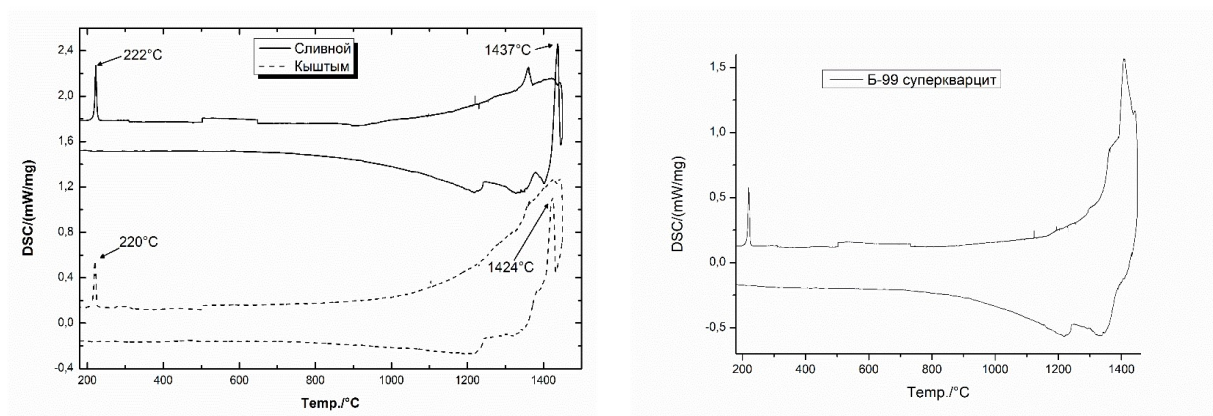


Рисунок 40 – Кривые ДСК

Как видно из анализа рисунков 39, 40 наибольшей устойчивостью к кристаллизации 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. Учитывая изложенный выше материал можно заключить, что температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависит не только от чистоты кварцевых концентратов, из которых наплавлено кварцевое стекло, а также в большей мере определяется генезисом исходного кварца.

Исследование дефектности кварца методами рентгеноструктурного анализа и дифракции обратно-рассеянных электронов

В научных статьях всё чаще используется метод измерения индекса кристалличности кварца Мураты [41], далее ИнК, в качестве оценки качества кварца различных месторождений и их типоморфной классификации. В первую очередь это обусловлено быстротой его измерения и элементарной обработкой данных для получения полуколичествен-

ных значений. Однако не проводилось исследований изменения ИнК при дальнейшей технологической обработке для получения кварцевых концентратов. При этом физический смысл данного индекса в работах не раскрыт, как и конкретные механизмы, влияющие на его значение. Объяснения, что его значения зависят от совершенства кристаллической структуры без связи с конкретными дефектами, для поликристаллических природных кварцев не убедительно. В зарубежной литературе данный метод подвергся критике, как за название, так и по методической части из-за наблюдения его изменения при травлении кварца в NaOH, и поэтому он рекомендуется только в качестве вспомогательного [42].

Для получения кварцевых концентратов требуется проведение различных этапов технологической обработки и обогащения кварцевого сырья, таких как травление смесью растворов соляной и плавиковой кислот, высокотемпературная прокалка или высокотемпературное хлорирование. Влияние данных процессов на ИнК ранее не исследовалось.

Несмотря на относительно широкое использование ИнК и описание его связи с микронапряжениями, плотностью дислокаций и дефектами кристаллической структуры, почти не демонстрируется его связь с конкретными типами дефектов, кроме петрографического описания изображений шлифов кварцосодержащих пород в оптическом микроскопе и различного анализа данных порошковой рентгеновской дифракции. Существует лишь одна работа с использованием ИнК, где устанавливается его связь с расстоянием от тектонического разлома и внутрикристаллическими деформациями, которые напрямую влияют на плотность дислокаций. Дислокации подсчитаны также прямым наблюдением на просвечивающем электронном микроскопе (ТЕМ), а не исключительно по данным рентгеноструктурного анализа, как делается в большинстве работ [42]. Отличительной особенностью этой работы является ещё и жёстко контролируемый фракционный состав кварца в диапазоне 5-20 мкм [43].

Поэтому актуальна проблема анализа ИнК и поиск альтернативных методов получения аналогичных данных, при сохранении преимущества скорости измерения. Также ранее не проводилось исследований суперкварцитов методом дифракции обратно-рассеянных электронов несмотря на то, что этот метод эффективен при изучении структурных дефектов микронного масштаба.

Методами рентгеноструктурного анализа и дифракции обратно-рассеянных электронов исследованы структурные свойства высокочистого природного кварца (суперкварцита). Установлены зависимости изменений индекса кристалличности, полученного по методике Мураты и Нормана, и примесного химического состава суперкварцита на различных технологических этапах обогащения: термодробление, ситование, химическое травление, высокотемпературная прокалка. Обнаружено, что обогащение кварца кислот-

ным травлением смесью соляной и плавиковой кислот повышает индекс кристалличности на всех этапах, кроме предварительного термодробления и высокотемпературной прокалики (при 1300, 1400°C). Максимальное значение индекса кристалличности достигается кварцем на первом этапе химического травления.

Методом дифракции обратно-рассеянных электронов обнаружены области с повышением локальной разориентацией, которые сосредоточены на границах зерен, малоугловых границах ($< 7^\circ$) и областях с повышенным содержанием флюидных включений, которые наблюдаются в оптическом микроскопе (Рисунок 41).

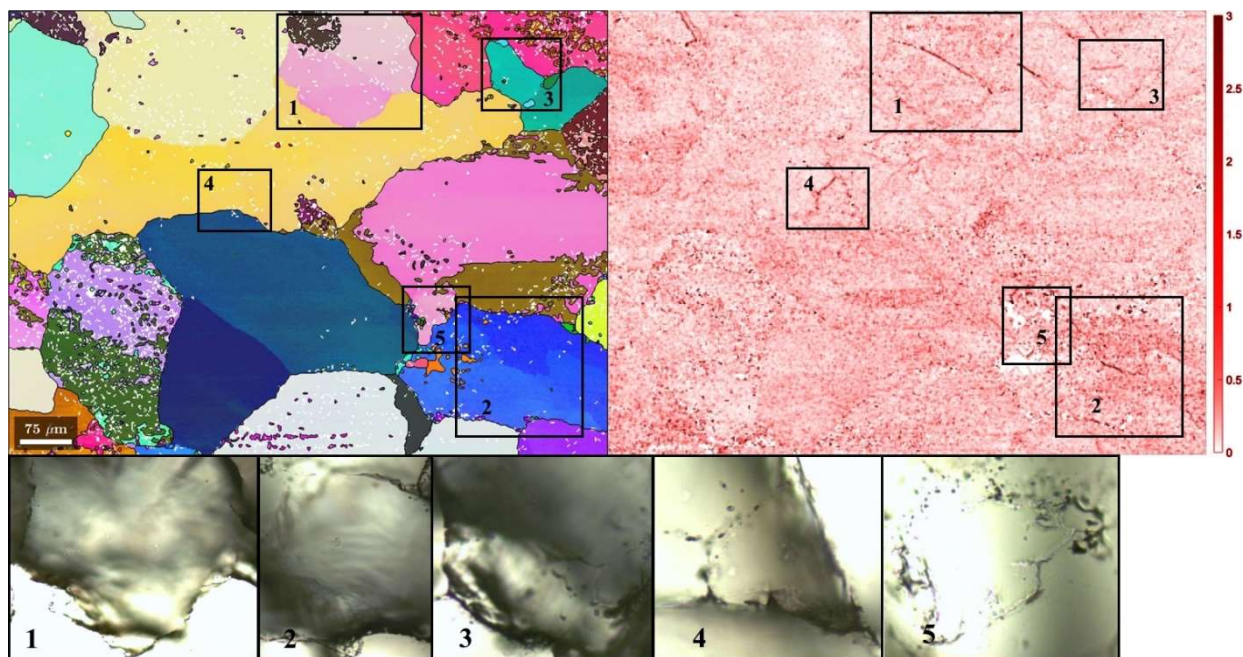


Рисунок 41 – Изображения поверхности суперкварцита, полученные на сканирующем электронном микроскопе и на оптическом микроскопе. а – ориентационная карта, б – карта локальных разориентаций. На шкале справа указан угол разориентации в град

Определено, что эти макродефекты, которые имеют дислокационную природу, обуславливают изменения индекса кристалличности. Ориентационная карта и карта локальных разориентаций строились и анализировались с помощью набора инструментов программного обеспечения MTEX для MATLAB.

4.4 Мультикристаллический кремний

Проведено исследование влияния кристаллогеометрических параметров тройных стыков специальных границ зерен на их электрическую активность с использованием методов дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) и наведенного тока, индуцированного электронами (НТ). С помощью метода ДОРЭ показано, что кроме исследованных ранее тройных стыков [44-46], существуют и иные их разновидности ($\Sigma 3-\Sigma 3-\Sigma 27$ и $\Sigma 3-\Sigma 9-\Sigma 9$). Для изучения возможности комбинаций данных тройных стыков использован метод построения матриц поворота.

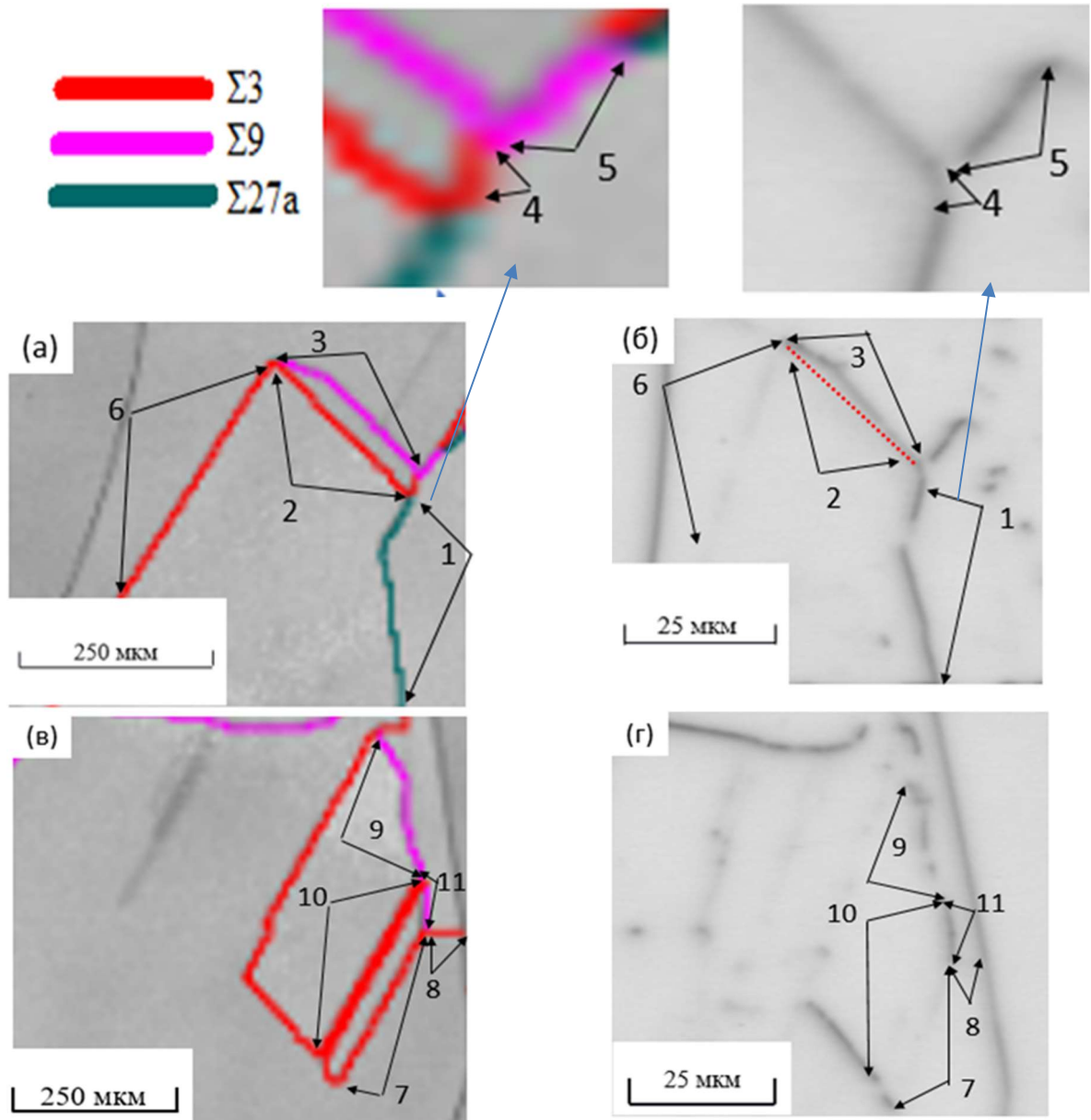


Рисунок 42 – Кристаллографические характеристики специальных межзеренных границ: а, в – изображения границ; б, г – изображения тройных стыков в режиме наведенного тока. На вставках сверху – увеличенные изображения тройного стыка границ зерен 3–4–5

$$M(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = \begin{bmatrix} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_2 \sin \Phi \\ \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & -\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & \cos \varphi_2 \sin \Phi \\ \sin \varphi_1 \sin \Phi & -\cos \varphi_1 \sin \Phi & \cos \Phi \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$M_1(\Sigma 3) * M_2(\Sigma 9) = M_3(\Sigma 27) \quad (2)$$

$$M_1(\Sigma 3) * M_2(\Sigma 3) = M_3(\Sigma 9) \quad (3)$$

Где $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ - углы Эйлера, I – единичная матрица.

Суть данного метода состоит в следующем: по углам Эйлера, извлеченным из программного обеспечения Channel5 hkl строятся матрицы поворота для границ зерен $M(\Sigma 3)$, $M(\Sigma 9)$, $M(\Sigma 27a)$ (форм. 1). Для того, чтобы определить комбинируются ли данные межзе-

ренные границы, составляющие тройной стык необходимо подставить полученные ранее матрицы поворота в формулы 2 и 3. Далее полученные по формуле (1) матрица ориентации границы $\Sigma 27a$ сравнивается с матрицей, которая является результатом перемножения $M(\Sigma 3)$ и $M(\Sigma 9)$. Установлено, что не все границы зерен в тройных стыках сочетаются в соответствии с общим правилом $\Sigma 3^n + \Sigma 3^{n+1} = \Sigma 3$ (рисунок 43). Например, границы 3–5–4 и 9–11–10 формируют тройной стык $\Sigma 3-\Sigma 9-\Sigma 9$, а 1–2–4 – стык $\Sigma 3-\Sigma 3-\Sigma 27$. Анализ методом НТ показал, что именно в таких кристаллографически "неправильных" комбинациях трех зерен выявлена повышенная рекомбинационная активность.

Следующим этапом в исследовании эволюции системы зерен- границ зерен в процессе направленной кристаллизации является установление роли дислокаций при формировании случайных и специальных границ. Согласно нашему мнению, каждая конфигурация границ зерен (тройка специальных границ зерен, тройка случайных границ зерен и их комбинации) с определенной плотностью дислокаций формируется в процессе направленной кристаллизации с целью компенсации избыточной энергии. На данном этапе основной задачей является вычисление избыточной энергии тройных стыков и вычисление энергии активации дислокаций.

4.4.1 Определение энергии активации дислокаций

Для определения энергии активации дислокации исходя из геометрических параметров границ зерен и зерен необходимо привести некоторую теорию. Существует теоретическая модель [46], в которой описываются структурные и поведенческие особенности зернограницных дислокационных конфигураций вблизи тройных стыков в поликристаллических материалах. Для того чтобы определить энергию дефектной структуры необходимо знать положение равновесия всех зернограницных дислокаций (ЗГД). Положения равновесия определяются требованием, чтобы общее напряжение, действующее на каждой ЗГД, было равно нулю. Рассмотрим одиночную краевую дислокацию, расположенную на границе 2 (GB2). Компоненты напряжения в плоскости локальной координаты $x_i^2 - y_i^2$ i -ой дислокации может быть выражена как:

$$r_{xx} = -Db^2 * y_i^2 \left[\frac{3(x_i^2)^2 + (y_i^2)^2}{((x_i^2)^2 + (y_i^2)^2)^2} \right] \quad (1)$$

$$r_{yy} = Db^2 * y_i^2 \left[\frac{(x_i^2)^2 + (y_i^2)^2}{((x_i^2)^2 + (y_i^2)^2)^2} \right] \quad (2)$$

$$r_{xy} = Db^2 * x_i^2 \left[\frac{(x_i^2)^2 - (y_i^2)^2}{((x_i^2)^2 + (y_i^2)^2)^2} \right] \quad (3)$$

Где $D = G/[2\pi i(1 - \nu)]$, а b^2 - величина вектор Бюргерса зернограницных дислокаций на границе 2.

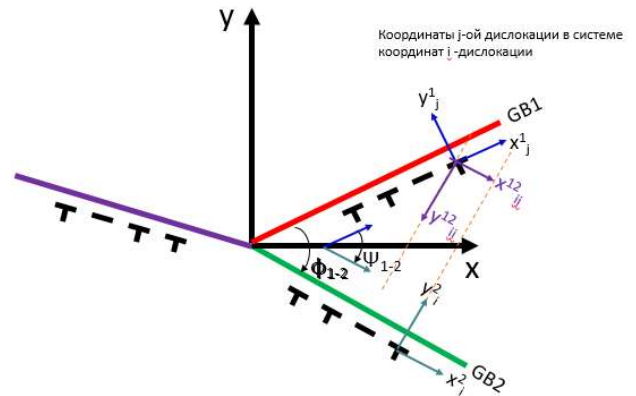
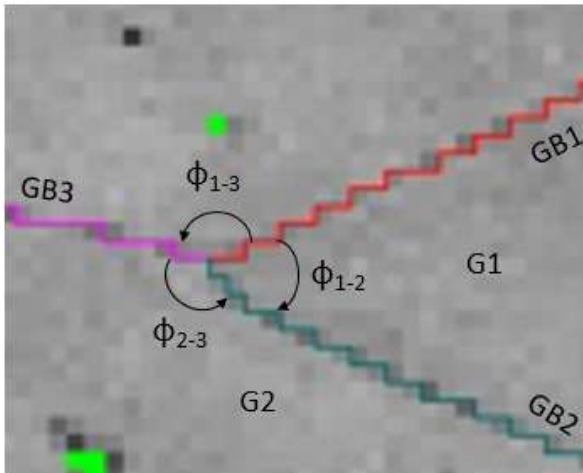


Рисунок 43 – а- карты специальных границ зерен, б- схематическое изображение геометрических параметров используемых при анализе скопления зернограницных дислокаций вокруг тройного стыка

Где ϕ_{1-2} – двугранный угол (угол между границами 1 и 2), кроме того, этот угол характеризует поворот от локальной координаты i -й дислокации на границе 2 к локальной координате j -й дислокации на границе 1

Остановимся на векторе Бюргерса подробнее. Рассмотрим данный вектор с геометрической точки зрения. Существует теория Боллмана [47], согласно которой кратчайшие вектора Бюргерса вторичных дислокации (дислокации на границе зерен) представляют собой примитивные векторы решетки полных наложений (DSC). Небольшое отклонение ориентации двух кристаллов от ориентации совпадения приводит к образованию к сети так называемых “вторичных дислокаций”, которые позволяют кристаллу сохранять структуру с минимальной энергией на большей части граничной поверхности. Существование таких сетей показали, что сети вторичных дислокаций могут быть рассчитаны точно также как малоугловые границы, за исключением того, что кристаллические решетки должны быть заменены полными решетками наложений и что угловое отклонение кристаллических решеток должно быть заменено на отклонение от ориентации совпадения (решетка совпадающих узлов, PCY, CSL). Кратчайшие векторы трансляции DSC решетки- это векторы Бюргерса вторичных дислокаций. Данные векторы не являются векторами кристаллической решетки и в общем случае такие дислокации существуют лишь в границах. Для получения данных о решетках CSL и DSC используются элементарные теоретико-числовые методы, сформулированные в [48]. Они также позволяют в явном виде вычислять эти решетки [49].

Построения DSC и CSL решетки производилось по углам Эйлера и построенным по ним матрицам ориентаций (формул 4-6 [50-52]).

$$T'=(I-US^{-1}R^{-1}S) \quad (4)$$

$$\det(T')=\frac{n}{\Sigma} \quad (5)$$

$$X'(0)=T'^{-1} \quad (6)$$

R-матрица вращения исследуемых границ зерен, S-структурная матрица, содержащая в столбцах единичные векторы систем координат кристалла, n-целое число, обозначающее количество блоков нулевой решетки на единицу CSL, $X'(0)$ - матрица три столбца (три вектора) которых являются единичными векторами 0- решетки, U- унимодулярное преобразование, которое необходимо чтобы $\det(T') \neq 0$, унимодулярное преобразование обладает свойством $\det(U) = \pm 1$

Следующим шагом является определение базисов матрицы C (CSL) из $X'(0)$. Так коэффициенты C должны быть целыми числами, то необходимо выполнить некоторые преобразования. Оперировать со столбцами $X'(0)$ так, чтобы детерминант оставался неизменным и чтобы два столбца стали целыми числами. Затем, на втором этапе оставшийся столбец умножается на n, в результате чего определитель становится Σ .

Переход от матрицы C для примитивной решетки к соответствующей матрице для гранецентрированной решетки. Этот переход осуществляется умножением матрицы C на матрицу центрирования Zгцк.

Таблица 18 – Углы Эйлера

Зерно	ϕ_1	Φ	ϕ_2
G1	44,2	43,1	77,9
G2	65,2	24,7	37,6
G3	130,8	27,5	39,6

Матрицы векторов Бюргера для дислокаций на границах зерен $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ и $\Sigma 27$ а:

$$D_{\Sigma 3} = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \\ -2 & 1 & 2 \end{bmatrix} \quad D_{\Sigma 9} = \begin{bmatrix} 4 & 3 & 3 \\ -1 & 4 & -6 \\ 1 & -4 & -3 \end{bmatrix} \quad D_{\Sigma 27} = \begin{bmatrix} 8 & 10 & 0 \\ -4 & -7 & 5 \\ 7 & 10 & 0 \end{bmatrix}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении выделим наиболее важные результаты, полученные в 2021 году.

– Относительно недавние исследования показали перспективность использования кристаллов с Tm^{2+} как эффективных концентраторов солнечного излучения (luminescent solar concentrators), что стимулирует новые исследования спектров Tm^{2+} в галоидных кристаллах. Нами исследованы оптические спектры (поглощения, свечения, температурные зависимости затухания свечения) кристаллов щелочно-земельных фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с примесью 0.01-0.3 моль. % TmF_3 . При выращивании тулий входил в кристаллическую решетку в трехвалентной форме. Перевод в двухвалентное состояние осуществлялся аддитивным окрашиванием, прогревом кристалла в вакууме в парах кальция при 750-850⁰С. Спектры f-f свечения и поглощения при температуре 7К состоят из двух резких линий обусловленных переходами из двух $^2F_{5/2}$ состояний на два (из трех) $^2F_{7/2}$ состояния, расщепленных кристаллическим полем. Расстояние между линиями свечения или поглощения уменьшается в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , что связано с уменьшением силы кристаллического поля при увеличении межионного расстояния. Прямые линии обеих зависимостей сходятся при энергии около 8780 cm^{-1} , что равно величине расстояния между уровнями $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ в свободных ионах Tm^{2+} .

– В радиационно-окрашенных при комнатной температуре кристаллах SrF_2-TmF_3 -0.1%, SrF_2-HoF_3 -0.3%, SrF_2-SmF_3 -0.1% и SrF_2-ErF_3 -0.3% наблюдается окисление двухвалентных ионов при температурах 500 К (Ho), 470 К (Er), 600 К (Tm), 580 К (Sm). Это обусловлено термостимулированным выходом электрона в зону проводимости, а также рекомбинацией высокотемпературных дырочных центров с электроном двухвалентного редкоземельного иона.

– Исследован ряд кристаллов со структурой флюорита, активированных ионами хрома, находящимися в двухвалентном и трехвалентном состоянии. Для Cr^{3+} ионов получены спектры возбуждения и свечения в кристаллах BaF_2 и CdF_2 . В кристаллах CaF_2-Cr , в которых одновременно содержатся двухвалентные и трехвалентные ионы хрома исследованы оптические характеристики $Cr^{2+}-Cr^{3+}$ пар, для которых становятся разрешенными ранее запрещенные переходы.

– Измерены спектры 4f-4f люминесценции серии образцов $Rb_3Y_2(BO_3)_3:xEu^{3+}$, где $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$. При возбуждении в ближней УФ области образцы наблюдается яркая красная люминесценция, характерная для ионов Eu^{3+} , находящихся в низкосимметричном окружении лигандов.

– Исследовано затухание кросс-люминесценции в номинально беспримесных кристаллах фторида бария, а также в кристаллах, активированных ионами La^{3+} и Cd^{2+} . Измеренно разрешение по совпадению импульсов люминесценции (CTR) у исследуемых образцов по фториду бария и другим быстрым сцинтилляторам. Показано, что при высоком качестве обработки поверхности и подборе соответствующего светорассеивающего материала, можно достичь CTR порядка 24 пс на кристаллах BaF_2 . Это делает кристаллы BaF_2 перспективными для позитрон-эмиссионной (ПЭТ), компьютерной (СТ) и времяпролетной (ТОФ) томографии.

– Для получения так называемого «беззонового» кварцевого стекла проведено легирование кварцевых концентратов церием и титаном и получены легированные кварцевые стекла. Активирование кварцевого стекла примесью церия и титана приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная с 230 нм. В легированных стеклах наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в области 420-460 нм, связанная с переходами 5d-4f в ионах Ce^{3+} , а также люминесценция ODC(II) центров при возбуждении в области 240 нм: триплет-синглетный переход наблюдается с максимумом 390 нм, синглет-синглетный переход с максимумом 285-300 нм.

– На основе квантово-химических расчетов в кристаллах $\alpha\text{-PbF}_2$ показано, что конфигурация авто локализованной дырки (АЛД) в кристалле $\alpha\text{-PbF}_2$ реализуется в виде Pb^{3+} , так как она является энергетически выгодной.

– В расплавах кварца долго (практически до самого установления термодинамического равновесия) сохраняется унаследованный от кристаллической фазы избыток 8-звенных колец. В то же время в расплавах крестобалита длительного сохранения избытка 6-звенных колец не наблюдается.

– На основе квантово-химических расчетов структуры эльпидита интерпретированы полосы ИК-спектров. Линии с волновыми числами между 400 см^{-1} и 900 см^{-1} соответствуют смешанным колебаниям: в основном, деформационным тетраэдров SiO_4 и либрационным - H_2O . Кроме того, в этой области активируются также чистые либрационные моды воды (например, линии на 574 см^{-1} и 623 см^{-1} для $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Группа линий около 1000 см^{-1} целиком соответствует валентным колебаниям SiO_4 или всего фреймворка (тетраэдров SiO_4 и октаэдров ZrO_6). Участки спектра около 1600 см^{-1} и около 3500 см^{-1} соответствуют деформационным и валентным колебаниям молекул воды. Линии в спектре, относящиеся к воде, расщепляются в соответствии с понижением симметрии структуры при переходе от $\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (все позиции H_2O эквивалентны) к $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (две неэквивалентные позиции H_2O) и к $\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ (все позиции неэквивалентны). Участок спектра, характеризующий деформационные колебания H_2O , практи-

чески идентичен во всех трех структурах. Напротив, участок, соответствующий валентным колебаниям H_2O , сильно реагирует на изменения в структуре кристалла: в спектре $\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствует два пика между 3400 см^{-1} и 3450 см^{-1} , соответствующих симметричным и асимметричным колебаниям H_2O , а в спектре $\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ появляется большая группа линий со схожими силами осцилляторов с волновыми числами от 3250 см^{-1} до 3600 см^{-1} .

– В результате проведенных исследований уточнено геологическое строение иркутской свиты в междуречье Урда-Гаргана и Оки в Восточном Саяне. Разрез иркутской свиты на этом участке не превышает 1000 метров и сложен преимущественно карбонатно-кремнистыми породами с подчиненным содержанием известняков и доломитов. Значительная мощность (до 16 км) выхода пород иркутской свиты объясняется относительно пологим падением пород иркутской свиты и ее надвигово-складчатый строением на изученном участке с выделением не менее 5 тектонических пластин в его разрезе. Для уточнения источников вещества для кварцевых тел Урдагарганского участка начаты геохимические исследования кварца жильных и интрузивных тел, а также кварцитов и карбонатно-кремнистых пород. Полученные данные об изотопно-геохимических особенностях кварцевых тел позволяют сделать заключение о перераспределении вещества карбонатно-кремнистых пачек иркутской свиты для формирования кварцево-жильных тел.

– По текстурно-структурными признаками, содержанию минералов-примесей, составу флюидных включений кварциты Урдагарганского участка делятся на два основных типа. Первый тип кварцитов характеризуется массивной микротекстурой, гетерогранобластовой, порфиробластовой микротекстурой. В качестве минералов-примесей встречается серицит (с высоким содержанием железа и низким - бария) до 1% объема породы, единичные зёрна рутила и цирконов, сидерита, калиевого полевого шпата. В кварце содержится два типа флюидных включений: углекислотно-водного и водно-солевого состава. По совокупным данным микрокриотермометрического анализа и LA-ICP-MS установлено, что основным щелочным элементом в составе солевой системы водно-солевых включений является натрий, солёность составляет 6,6-13 мас. % экв. NaCl . Второй тип кварцитов характеризуется слоистой, слоисто-пятнистой и пятнистой микротекстурами с прослоями углеродистого вещества. Постоянной примесью является серицит до 5% объема породы (с низким содержанием железа и повышенным – бария), встречаются единичные зёрна апатита. Кварц содержит флюидные включения водно-солевого состава двух типов по микрокриотермометрическим параметрам, рассчитанная солёность составляет: 7-14 и 17-18 мас. % экв. NaCl для каждого типа соответственно.

– На основе детального изучения полиморфных превращений в кварце показано, что переход кварца в кристобалит зависит от химической чистоты кварцевого материала и от условий образования минерального сырья.

– На основе исследования процессов кристаллизации кварцевого стекла показано, что существенное преимущество кварцитов Восточного Саяна по сравнению с гранулированным кварцем для получения термостойкой кварцевой керамики. Температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависит не только от чистоты кварцевых концентратов, из которых наплавлено кварцевое стекло, а также в большей мере определяется генезисом исходного кварца.

– Проведено исследование влияния кристаллогеометрических параметров тройных стыков специальных границ зерен в мульткристаллическом кремнии на их электрическую активность с использованием методов дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) и наведенного тока, индуцированного электронами (НТ). С помощью метода ДОРЭ показано, что кроме исследованных ранее тройных стыков, существуют и иные их разновидности ($\Sigma 3-\Sigma 3-\Sigma 27$ и $\Sigma 3-\Sigma 9-\Sigma 9$).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Dorenbos P. Ce^{3+} 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds // *Journal of Luminescence*. – 2013. – Т. 135. – С. 93-104.
2. Duncan Jr, R. C., & Kiss, Z. J. Continuously operating $CaF_2: Tm^{2+}$ optical maser // *Applied Physics Letters*. – 1963.-N 3(2).- С. 23-24.
3. Grimm, J., Wenger, O. S., Krämer, K. W., & Güdel, H. U. (2007). 4f-4f and 4f-5d excited states and luminescence properties of Tm^{2+} -doped CaF_2 , $CaCl_2$, $SrCl_2$ and $BaCl_2$ // *Journal of luminescence*.-2007.-Vol. 126(2).- P. 590-596.
4. Ignat'ev I., Ovsyankin V. Electron-vibrational shift of f-levels in CaF_2 and SrF_2 crystals with Tm^{2+} ions // *Journal of luminescence*. – 1997. – Т. 72. – С. 679-680.
5. Kiss, Z. J. Energy Levels of Divalent Thulium in CaF_2 // *Physical Review*.- 1962.- Vol. 127(3). P. 718.
6. Loh E. $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ Spectra of Rare-Earth Ions in Crystals // *Physical Review*. – 1968. – Т. 175. – №. 2. – С. 533-536
7. Martin, W. C., Zalubas, R., & Hagan, L. Atomic Energy Levels—The Rare-Earth Elements. *Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand.- US, 1978.-432 P.*
8. Plokker, M. P., Hoogsteen, W., Abellon, R. D., Krämer, K. W., & van der Kolk, E. Concentration and temperature dependent luminescence properties of the SrI_2-TmI_2 system // *Journal of luminescence*.-2020.- Vol. 225. P. 117327.
9. Plokker, M. P., van der Knijff, I., de Wit, A. V., Voet, B., Woudstra, T., Khanin, V., ... & van der Kolk, E. Experimental and Numerical Analysis of Tm^{2+} Excited-States Dynamics and Luminescence in CaX_2 (X= Cl, Br, I) // *Journal of Physics: Condensed Matter*.-2021.- Vol. 33. P. 255701
10. Schlesinger M. et al. Anomalies in the vacuum uv absorption spectrum of Yb^{3+} in CaF_2 // *Physical Review B*. – 1978. – Т. 18. –No. 11. P. 6388.
11. Kate O. M. , Krämer, K. W., & van der Kolk, E. Efficient luminescent solar concentrators based on self-absorption free, Tm^{2+} doped halides // *Solar energy materials and solar cells*.- 2015.- Vol. 140. P 115-120.
12. Weakliem, H. A., & Kiss, Z. J. (1964). Zeeman Effect of the $^2F_{5/2}, E_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}, E_{5/2}$ Transition in $CaF_2: Tm^{2+}$ // *The Journal of Chemical Physics*.- 1964.-Vol. 41(5). P. 1507-1508.
13. Figura, P., Nepomnyaschikh, A., Radzhabov, E. Hole centers in CaF_2 crystals // *Optics and Spectroscopy*. - 1989.Vol. 69 (6). P. 1304-1308

14. Sizova T., Radzhabov E., Shendrik R., Egranov A., Myasnikova A. Optical absorption spectra of X-ray irradiated alkaline earth fluoride crystals doped with divalent rare-earth ions studied by thermal bleaching // *Radiation measurement*.-2019.- Vol. 125. P.25-28
15. Dorenbos P. Improved parameters for the lanthanide $4f^q$ and $4f^{q-1} 5d$ curves in HRBE and VRBE schemes that takes the nephelauxetic effect into account // *Journal of Luminescence*.-2020.- Vol. 222. P. 117164
16. Shendrik R.; Myasnikova A.; Rupasov A.; Shalaev A. Role of electron and hole centers in energy transfer in BaBrI crystals. // *Radiation Measurements*.- 2019.- Vol. 122. P. 17-21.
17. Shendrik R; Popov N; Myasnikova A F-Centers in BaBrI Single Crystal. // *IEEE Transactions on Nuclear Science*.-2020.- Vol. 67 (6). P. 946-951.
18. Rodnyi P, Terekhin M and Mel'chakov E. Radiative core-valence transitions in barium-based fluorides. // *J. Lumin.*- 1991.- Vol. 47. P. 281–4
19. Nepomnyashikh A.I., Radzhabov E.A., A.V. Egranov A.V., Ivashechkin V.F. Luminescence of BaF₂-LaF₃ // *Radiation Measurements*.-2001.-Vol.33 (5).- P. 759-762.
20. Nepomnyashikh A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V., Ivashechkin V.F., Istomin A.S.. Recombination processes in crystals of solid solutions of Ba_{1-x}La_xF_{2+x}. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*.- 2002.- Vol. 486, No.1-2. P. 390-394.
21. Radzhabov E., Istomin A., Nepomnyashikh A., Egranov A. and Ivashechkin V. Exciton interaction with impurity in barium fluoride crystals *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 537. P. 71–5.
22. Lecoq P. et al. Roadmap toward the 10 ps time-of-flight PET challenge. // *Phys. Med. Biol.* – 2020. Vol. 65 (21). P. 1361-6560.
23. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. // *Phys. Rev. B*. - 1996. - Vol. 54. 88. P. 11169.
24. Bogdanov A., Mysovsky C.J., Pickar, A.V., Kimmel. Modelling the structure of Zr-rich Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃, $x = 0.4$ by a multiphase approach. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*- 2016.- Vol. 18. P. 28316-28324.
25. Götze, J., & Möckel, R., (eds.). (2012). *Quartz: deposits, mineralogy and analytics*. Springer Geology. Springer, Berlin: Germany, 360 p.
26. Müller A., Ihlen P.M., Wanvik J.E., Flem B. High-purity quartz mineralisation in kyanite quartzites. // *Norway. Mineralium Deposita*.- 2017.- Vol. 42. P. 523–535.
27. Renno, A.D. SIMS analytics of quartz // *QUARTZ 2021 - International Symposium on Quartz* / г. Тронхейм, Норвегия, 6-7 сентября 2021 г.- Abstracts and Proceedings, P. 20.

28. Анисимова И.В., Левицкий И.В., Котов А.Б. и др. Возраст фундамента Гарганского блока в Восточном Саяне: результаты изучения U-Pb геохронологии // Труды IV Российской конференции «Изотопная геохронология», Санкт-Петербург.- 2009.- С.35-36.
29. Арсентьев В.П. Краткий очерк тектоники юго-восточной части Восточного Саяна // Труды Бурятского комплексного научно-исследовательского института. Выпуск 2. Серия геолого-географическая. Улан-Удэ: Бурятское книжное издательство. – 1960. – С. 39-50.
30. Волколаков Ф.К. К стратиграфии нижнепалеозойских отложений юго-восточной части Восточного Саяна // Труды Бурятского комплексного научно-исследовательского института. Выпуск 2. Серия геолого-географическая. Улан-Удэ.: Бурятское книжное издательство. – 1960. – С. 19-38.
31. Волколаков Ф.К. Геологическая карта СССР масштаба 1:200000, Серия Восточно-Саянская, Лист N – 47 – XXXV, с объяснительной запиской. Редактор Флоренсов Н.А.. – Москва.: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, 1962 г.
32. Арсентьев В.П. Геологическая карта СССР масштаба 1:200000, Серия Восточно-Саянская, Лист N – 47 – XXXVI, с объяснительной запиской. Редактор Флоренсов Н.А.. – Недр, 1969 г.
33. Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. – М.: ПРОБЕЛ-2000, 2004. – 192 с.
34. Рихванов А.П., Артемьев А.Н., Духовников В.Ф., Лакин А.Г., Верховин А.Н., Волков Л.С., Иванов Л.Е. Геология и полезные ископаемые верховьев рек Оки, Урика, Иркуты, Онота и Китоя. Отчет по результатам работ за 1956-1957 гг. в трех томах, 1958.
35. Семейкин И.Н., Дольник Т.А., Титоренко Т.Н. Циклическая стратиграфия и рудоносность рифей-палеозойских отложений Окино-Китойского района (Восточный Саян) // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. – 2006. – № 3 (29). - С. 84-104.
36. Семейкин И.Н., Дольник Т.А., Титоренко Т.Н. Циклическая стратиграфия и рудоносность рифей-палеозойских отложений Окино-Китойского района (Восточный Саян) // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. – 2007. – № 4 (30). – С. 46-56.
37. Скопинцев В.Г., Скопинцева Е.В., Гирняк Л.И., Смоляк А.В., Турова А.В., Лутохина И.О., Шубин Г.М., Доронина Н.А., Летникова Е.Ф., Липина Е.А., Васильева С.В., Митюхина Н.В., Шакирова Т.И., Турчанова Е.А. Геологическое строение и полезные ис-

копаемые верховьев рек Гарган, Урик, Китой, Онот. Результаты поисковых работ на участке Китойском. Отчет Самартинской партии за 1988-94 гг. и Китойской партии за 1987-88 гг. В 8-ми книгах. Монды. 1995 г.

38. Bodnar R.J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl // *Geochimica et Cosmochimica Acta.*- 1993.- V. 57, No 3. P. 683-684.

39. Brown P. E. FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data // *American Mineralogist.* – 1989. - Vol. 74. P.1390-1393.

40. Прянишников В.П. Система кремнезема. Ленинград, 1971, 237 с.

41. Murata K. J., Norman M. B. An index of crystallinity for quartz // *American Journal of Science.* – 1976. – Т. 276. – №. 9. – С. 1120-1130. DOI 10.2475/ajs.276.9.1120

42. Marinoni N., Broekmans M. A. T. M. Microstructure of selected aggregate quartz by XRD, and a critical review of the crystallinity index // *Cement and concrete research.* – 2013. – Т. 54. – P. 215-225. DOI 10.1016/j.cemconres.2013.08.007

43. Takagi, H., Takahashi, K., Shimada, K., Tsutsui, K., Miura, R., Kato, N. & Takizawa, S. Integrated estimates of the thickness of the fault damage zone in granitic terrain based on penetrative mesocracks and XRD analyses of quartz // *Journal of Structural Geology.* – 2012. – Т. 35. – P. 64-77. DOI 10.1016/j.jsg.2011.11.008

44. Ph. Komninou, E.G. Doni, Th. Karakostas, G.L. Bleris and P. Delavignette// *High Symmetry Triple Junctions in Polycrystalline Silicon*// *J. Appl. Crystal.* – 1991.- Vol. 24.- P. 232

45. Okada Tatsuya, Hisazawa Hiromu, Iwasaki Akihiro, Amimoto Shota, Miyaji Jun, Shisawa Masaki, Tomoyuki Ueki *Grain-Boundary*// *Sliding and its Accommodation at Triple Junctions in Aluminum and Copper Tricrystals.* // *Materials Transactions.*-2019.- Vol. 60(1). P 86-92.

46. Schmid E., Würzner S., Funke C., Behm Th, Helbig R., Pätzold O., Berek H., Stelter M. The correlation between spatial alignment of dislocations, grain orientation and grain boundaries in multicrystalline silicon. // *Crystal Research and Technology*- 2012.-Vol. 47.-P. 229-236.

47. Stoffers A., Cojocaru-Mirédin O., Seifert W., Zaefferer S., Riepe S. and Raabe D. // *Grain boundary segregation in multicrystalline silicon: correlative characterization by EBSD, EBIC, and atom probe tomography*// *Prog. Photovolt: Res. Appl.* .-2015. –Vol.23 (12). P.1742-1753.

48. Lu Wang, Jianqiu Zhou, Shu Zhang, Yingguang Liu, Hongxi Liu, Ying Wang, Shuhong Dong. An energy analysis of nanovoid nucleation in nanocrystalline materials with grain boundary sliding accommodations // *Journal of Materials Research.*- 2014.- Vol. 29 (2). P. 277 – 287.

49. Pond R.C. and Smith D.A. // On the absorption of dislocations by grain boundaries // Phil. Mag.-1977.- 36. P.353.
50. Grimmer H., Bollmann W., Warrington D.H. Coincidence-Site Lattices and Complete Pattern-Shift Lattices in Cubic Crystals // Acta cryst.- 1974.- Vol. A30. P. 197-206.
51. Иевлев В.М., Прижимов А.С. Межзеренные и межфазные границы в кристаллических материалах // Вестник ТГУ. -2010.- Т.15, Вып.3. С.780-783.
52. Gertsman V.Y. On the auxiliary lattices and dislocation reactions at triple junctions // Acta Crystallogr. A.- 2001.- Vol. 57. P. 369. С.780-782

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Опубликованные статьи по проекту – 2021 г.

1. Mashkovtsev R.I., Nepomnyashchikh A.I., Zhaboedov A.P., Paklin A.S.. EPR study of the E' defects in optical glasses and cristobalite // EPL- Europhysics Letters.- 2021.-Vol. 133.- P. 14003. Doi: 10.1209/0295-5075/133/14003
2. Доржиева С. Г., Софич Д.О., Базаров Б.Г., Шендрик Р.Ю., Базарова Ж.Г. Оптические свойства молибдатов с комбинацией редкоземельных элементов // Неорганические материалы.- 2021.- Т. 57, N 1.- С. 57-62. DOI: 10.31857/S0002337X21010048 (англ. DOI: 10.1134/S0020168521010040 (ИФ = 0,844 Q4))
3. Сарычев М.Н., Бондаревская А.С., Жевстовских И.В., Уланов В.А., Шакуров Г.С., Ерганов А.В., Суриков В.Т., Аверкиев Н.С., & Гудков В.В. Туннельные механизмы релаксации системы Ян-Теллеровских комплексов в кристалле CaF₂:Cr²⁺.// Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020.- Т. 113 (1-2 (1))- С. 52-57. DOI: 10.31857/S1234567821010079. Sarychev M.N., Bondarevskaya A.S., Zhevstovskikh I.V., Ulanov V.A., Shakurov G.S., Egranov A.V., Surikov V.T., Averkiev N.S., Gudkov V.V. Tunneling Relaxation Mechanisms of the Jahn–Teller Complexes in a CaF₂:Cr²⁺ Crystal // JETP Letters.- 2021.- V. 113, No 1.- P. 47-51 (01.2021), DOI: 10.1134/S0021364021010082 (ИФ = 1,399 Q3)
4. Shendrik R., Kaneva, E., Radomskaya, T., Sharygin I., Marfin A. Relationships between the structural, vibrational, and optical properties of microporous cancrinite // Crystals.- 2021.- Vol. 11.-No 3: 280 (03.2021) DOI: 10.3390/cryst11030280 (ИФ =2,404 (Q2))
5. Sapozhnikov, A.N.; Tauson, V.L.; Lipko, S.V.; Shendrik, R.Y.; Levitskii, V.I.; Suvorova, L. F.; Chukanov, N.V.; Vigasina, M.F. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally Na₇Ca(Al₆Si₆O₂₄)(SO₄)(S₃)·nH₂O. // American Mineralogist.-2021.- Vol. 106 (2), P. 226-234 doi: doi:10.2138/am-2020-7317 (Q2), IF 2.922
6. Gundacker, S., Pots, R.H., Nepomnyashchikh, A., Radzhabov, E.A., Shendrik, R., Omelkov, S.I., Kirm, M., Acerbi, F., Capasso, M., Paternoster, G. and Mazzi, A. Vacuum ultraviolet silicon photomultipliers applied to BaF₂ cross-luminescence detection for high-rate ultrafast timing applications // Phys. Med. Biol.- 2021.- Vol. 66.-P. 114002 (Q2) <https://doi.org/10.1088/1361-6560/abf476>
7. Дергин А.А., Мамонтова С.Г., Непомнящих А.И. Люминесцентные стекла на основе боратов лития// ФХС.- 2021.-Т. 4.-С. 421-427.
8. Khanin V., Venevtsev I., Chernenko K., Pankratov V., Klementiev K., van Swieten T., van Bunningen A.J., Vrabel I., Shendrik R., Ronda C., Rodnyi P., Meijerink A. Exciton

- interaction with Ce^{3+} and Ce^{4+} ions in $(LuGd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ ceramics // Journal of Luminescence. – 2021.- Vol. 237.- P.118150 (09.2021) DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118150 (ИФ = 3,28 Q1)
9. Сарычев М.Н., Бондаревская А.С., Жевстовских И.В., Уланов В.А., Шакуров Г.С., Егранов А.В.2, Суриков В.Т., Аверкиев Н.С., Гудков В.В. Релаксационный вклад системы ян-теллеровских комплексов в модули упругости легированных флюоритов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. -2021.- N. 159 (5).- С. 892-902. DOI: 10.31857/S0044451021050059. (ИФ = 1,290 Q3). Sarychev, M.N., Bondarevskaya, A.S., Zhevstovskikh, I.V. et al. Relaxation Contribution of a System of Jahn–Teller Complexes to the Elastic Moduli of Doped Fluorites.// J. Exp. Theor. Phys. – 2021.- Vol. 132.-P. 790–799 . <https://doi.org/10.1134/S106377612105006X> (IF 0.909)
 10. Samborsky, A. V., Radzhabov, E. A. Dielectric spectra of divalent rare-earth metal ions in LaF_3 crystals. // AIP Conference Proceedings.-2021.- Vol. 2392 (1).- P.020007. doi: 10.1063/5.0062750
 11. Kaneva, E. V., Shendrik, R. Y., Vladykin, N. V., Radomskaya, T. A. Crystal-Chemical Features of Rare and Complex Silicates from Charoite Rocks of the Malyy Murun Volcano-Plutonic Alkaline Complex. // Alkaline Rocks, Kimberlites and Carbonatites: Geochemistry and Genesis. Springer International Publishing.- 2021.- P. 115-129 doi: 10.1007/978-3-030-69670-2_8
 12. Myasnikova, A., Bogdanov, A., Shendrik, R. The first-principle calculation of F-centers in $BaXY$ crystals (X, Y - F, Cl, Br, I). // AIP Conference Proceedings.-2021.- Vol. 2392 (1).-P. 04000., doi: 10.1063/5.0061906
 13. Shchepina, L. I., Shendrik, R. Yu., Lasareva, T. S., Ivanov, N. A. Electron-phonon interaction of color centers in MgF_2 and $LiF-O,OH$ crystals. // AIP Conference Proceedings.- 2021.- Vol. 2392 (1).- P. 040003. doi: 10.1063/5.0061805
 14. Sofich, D., Shendrik, R., Rusakov, A., Shalaev, A., Myasnikova, A. Luminescent properties of $BaBrI:Sm^{2+}$ scintillation crystals. // AIP Conference Proceedings. - 2021.-Vol. 2392 (1).- P. 040004 doi: 10.1063/5.0061794
 15. Dresvyanskiy V.P., Murzin S.V., Zimin M.D., Enkhbat S., Zilov S.A., Martynovich E.F. The conversion of color centers in lithium fluoride crystals at temperatures of 50-490°C. // AIP Conference Proceedings. - 2021.- Vol. 2392.- P. 030003 (27.07.2021) DOI: 10.1063/5.0062089 (Scopus)
 16. Subanakov A.K., Kovtunets E.V., Bazarov B.G., Pugachev A.M., Sofich D.O., Bazarova J.G. Exploration of structural, thermal and vibrational properties of new noncentrosym-

- metric double borate $\text{Rb}_3\text{Tm}_2\text{B}_3\text{O}_9$. // *Solid State Sciences*. -2021.- Vol. 120. - P. 106719 (01.10.2021) DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2021.106719 (ИФ = 3.059 Q2)
17. Федоров А.М., Макрыгина В.А., Мазукабзов А.М., Непомнящих А.И., Аюржанаева Д.Ц., Волкова М.Г.. Ресурсы кварцевого сырья Гарганской зоны Восточносаянского кварцитоносного района // *Георесурсы*. – 2021.- N. 4.- С. 70-75. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.4.1>
 18. Radomskaya T. A., Kaneva E. V., Shendrik R. Yu., Suvorova L. F., and Vladykin N. V. Sulfur-Bearing Sodalite, Hackmanite, in Alkaline Pegmatites of the Inagli Massif (Aldan Shield): Crystal Chemical Features, Photochromism, and Luminescence // *Geology of Ore Deposits*.-2021.- Vol. 63, No. 7.- P.. 1–9.
 19. Kaneva, E.; Radomskaya, T.; Shendrik, R.; Chubarov, V.; Danilovsky, V. Potassic-Hastingsite from the Kedrovyy District (East Siberia, Russia): Petrographic Description, Crystal Chemistry, Spectroscopy, and Thermal Behavior. // *Minerals*.-2021.- Vol. 11 (10). P. 1049 (Q2) doi: 10.3390/min11101049
 20. Лазурит: подтверждение статуса минерального вида с формулой $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и новые данные / А. Н. Сапожников, Н. В. Чуканов, Р. Ю. Шендрик, Вигасина М.Ф., Таусон В.Л., Липко С.В., Белаковский Д.И., Левицкий В.И., Суворова Л.Ф., Иванова Л.А.// *Записки Российского минералогического общества*. – 2021. – Т. 150. – № 4. – С. 92-102. – DOI 10.31857/S0869605521040055
 21. Mastrikov Yu.A., Chuklina N.G., Sokolov M.N., Popov A.I., Gryaznov D., Kotomin E.A., Maier J. Small radius electron and hole polarons in PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) crystals computational study // *Journal of Materials Chemistry C*.- 2021. No 46. P.16536-16544. (Impact Factor: 7.393, Q1) DOI: 10.1039/D1TC01731D
 22. Chueshova A.G., Pavlova L. A., Peshcherova S. M., and Nepomnyashchikh A. I.. Crystallographic Parameters of Special Grain Boundaries in Multicrystalline Silicon // *Crystallography Reports*.- 2021.- Vol. 66.- No. 7.- P.. 1206–1215. DOI: 10.1134/S106377452107004X

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. Волкова М.Г. | Старший научный сотрудник, к.г-м.н. |
| 12. Богданов А.И. | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. |
| 13. Мамонтова С.Г. | Научный сотрудник, к.г-м.н. |
| 14. Пресняков Р.В. | Научный сотрудник, к.ф-м.н. |
| 15. Софич Д.О. | Научный сотрудник, к.ф-м.н. |
| 16. Жабоедов А.П. | Младший научный сотрудник |
| 17. Паклин А.С. | Младший научный сотрудник |
| 18. Чуклина Н.Г. | Младший научный сотрудник |
| 19. Зимин М.Д. | Младший научный сотрудник |

Инженеры-исследователи, аспиранты

- | | |
|-----------------|----------|
| 20. Дергин А.А. | Аспирант |
| 21. Чушова А.Г. | Аспирант |

Инженерно-технический персонал

- | | |
|---------------------|---------------------------|
| 22. Елисеев И.А. | Начальник ОУ, к.т.н. |
| 23. Демина О.И. | Ведущий инженер, к.г-м.н. |
| 24. Средкин Е.А. | Ведущий инженер |
| 25. Пономарёва В.Ю. | Ведущий инженер |
| 26. Паклин А.С. | Ведущий инженер |
| 27. Бобина Н.С. | Ведущий инженер |
| 28. Ивашечкин В.Ф. | Главный специалист |
| 29. Соломеин О.Н. | Ведущий инженер |
| 30. Непомнящих А.А. | Ведущий инженер |
| 31. Романов В.С. | Ведущий инженер |
| 32. Козловский В.А. | Ведущий инженер |
| 33. Шпак Е.О. | Ведущий инженер |
| 34. Русаков А.И. | Старший инженер |
| 35. Кохов А.И. | РВК |